



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

Diplomová práce

Odstraňování olova z odpadní vody za využití umělého mokřadu

(Removal of lead from wastewater using a constructed wetland)

Autor: Bc. Jana Jahodová
Vedoucí práce: doc. RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice, duben 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala 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 diplomové práce, a to v nezkrácené podobě Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích 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, 20. 4. 2017

Bc. Jana Jahodová

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucímu mé diplomové práce panu doc. RNDr. Janu Šímovi, Ph.D., za ochotný přístup a odbornou spolupráci. Dále děkuji technikům, kteří pracují na katedře aplikované chemie, Zemědělské fakultě Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

Na závěr bych chtěla poděkovat i své rodině za umožnění studia na Jihočeské univerzitě a za podporu při studiu.

Abstrakt

Tato práce se zabývá odstraňováním olova z odpadní vody za využití umělého mokřadu s horizontálním podpovrchovým průtokem. Vzorky odpadní vody, rostlin a sedimentů byly analyzovány pomocí AAS Thermo Scientific iCE 3500. V roce 2015 byla zjištěna průměrná koncentrace olova v odpadní vodě odebírané na přítoku 1,47 µg/l a na odtoku 0,74 µg/l. V roce 2016 byly koncentrace olova v odpadní vodě odebírané na přítoku a na odtoku 0,75 µg/l a 0,38 µg/l. Průměrná účinnost odstraňování olova z odpadní vody byla 49,2 %. Koncentrace olova v rostlinách (*Phragmites australis*) v nadzemní a podzemní biomase se pohybovaly v intervalu 0,081-0,087 mg/kg a 0,48-0,17 mg/kg. Koncentrace olova v sedimentech vzorkovaných v místech vzdálených 1 a 10 m od nátokové zóny byly 9,79 a 4,86 mg/kg. Olovo a další těžké kovy jsou nejvíce odstraňovány z odpadní vody na začátku vegetačního pole umělého mokřadu.

Klíčová slova

olovo, atomová absorpční spektrometrie, odpadní voda, umělý mokřad

Abstract

Removal of lead from municipal wastewater using a constructed wetland with a horizontal subsurface flow was studied. Wastewater, wetland plant and sediment samples were analyzed using an AAS Thermo Scientific iCE 3500. Average concentrations of lead in inflow and outflow water in 2015 were 1.47 and 0.74 $\mu\text{g/l}$, respectively. Average concentrations of lead in inflow and outflow water in 2016 were 0.75 and 0.38 $\mu\text{g/l}$. The average efficiency of lead removal was 49.2 %. Lead concentrations in vegetation (*Phragmites australis*) varied in the range of 0.081-0.087 mg/kg and 0.48-0.17 mg/kg for the above and belowground biomass, respectively. Lead concentration in sediments were 9.79 and 4.86 mg/kg at distances of 1 and 10 m from inflow zone. Lead and other heavy metals were predominantly removed from wastewater at the initial part of the wetland bed.

Keywords

lead, atomic absorption spectrometry, wastewater, constructed wetland

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Literární rešerše.....	8
2.1	Olovo.....	8
2.1.1	Charakteristika olova	8
2.1.2	Výroba olova.....	8
2.1.3	Využití olova.....	8
2.1.4	Sloučeniny olova.....	9
2.1.5	Zdroje olova v životním prostředí	10
2.1.6	Výskyt olova ve vodních ekosystémech	10
2.1.7	Koloběh olova ve vodních ekosystémech.....	11
2.1.8	Toxicita olova	11
2.2	Umělé mokřady	12
2.2.1	Typické uspořádání kořenových čistíren	14
2.2.1.1	Výhody a nevýhody KČOV oproti mechanicko-biologickým čistírnám	16
2.2.2	Procesy podílející se na odstraňování polutantů v KČOV	17
2.2.2.1	Princip odstraňování olova v kořenových čistírnách.....	18
2.2.2.2	Odstraňování olova v kořenových čistírnách	19
3	Metodika	21
3.1	Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie a ostatní pomůcky.....	21
3.1.1	Přístroje.....	21
3.1.2	Referenční materiály	21
3.1.3	Chemikálie	21
3.1.4	Další pomůcky	21
3.2	Popis kořenové čistírny Slavošovice.....	22
3.3	Popis odběrových míst	22
3.4	Odběr a zpracování vzorku	23
3.5	Atomová absorpční spektrometrie	25
3.5.1	Charakteristiky metody stanovení olova.....	28
3.6	Vlastní měření	29
4	Výsledky a diskuze	30
4.1	Účinnost odstraňování olova v závislosti na průtoku a teplotě.....	30
4.2	Stanovení olova v odpadní vodě	31
4.3	Stanovení olova v rákosu obecném.....	34
4.4	Stanovení olova v sedimentech	35
4.5	Stanovení dalších těžkých kovů	37
4.5.1	Stanovení mědi v odpadní vodě, rákosu a sedimentech	40
4.5.2	Stanovení zinku v odpadní vodě, rákosu a sedimentech	41
4.5.3	Stanovení niklu v odpadní vodě, rákosu a sedimentech	43
4.5.4	Stanovení chromu v odpadní vodě, rákosu a sedimentech	44
5	Závěr	46
6	Seznam použité literatury.....	47
6.1	Odborné publikace	47
6.2	Internetové odkazy	51
6.3	Ostatní použité dokumenty	51
7	Přílohy	52
8	Seznam použitých zkratk.....	54

1 Úvod

Tato práce se věnuje monitorování olova v odpadní vodě, rostlinách a sedimentech v kořenové čistírně odpadních vod ve Slavošovicích. Odběr vzorků probíhal v letech 2015 a 2016. Cílem práce je zjistit účinnost odstraňování olova z odpadní vody porovnáním jeho koncentrací na přítoku a na odtoku. Dalším cílem je popsat osud olova v umělém mokřadu. Práce navazuje na práci Zuzany Pomijové (2015), která se ve své diplomové práci věnovala odstraňování mědi za využití umělého mokřadu. Tato práce je rozšířena o vzorky sedimentů a biomasy rákosu obecného. Nejvyšší koncentrace olova lze očekávat ve vzorcích sedimentů odebíraných ve vegetačním poli ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny (S1), kde dochází k vysrážení Pb ve formě sulfidů. Koncentrace v nadzemních částech rákosu budou pravděpodobně nižší než v podzemní biomase.

Olovo patří mezi běžně se vyskytující těžké kovy. Jeho výzkum je důležitý zejména z hlediska jeho toxicity pro vodní organismy i pro člověka. Z tohoto důvodu je nutné ho zejména v rizikových oblastech z ekosystémů odstraňovat.

Umělé mokřady jsou pro čištění odpadních vod využívány přes sto let. Jsou stavěny tak, aby se při odstraňování kontaminantů využívaly procesy probíhající v přirozených mokřadech. V České republice se nejvíce využívá horizontální průtok odpadní vody propustným substrátem osázeným mokřadními rostlinami. Hlavní úlohou je odstraňování organických a nerozpuštěných látek. Dále odstraňování mikrobiálního znečištění a odstraňování těžkých kovů. Účinnost odstraňování značně kolísá u jednotlivých těžkých kovů. Velkou výhodou kořenových čistíren jsou malé provozní náklady. Nespornou výhodou je též zachování přírodního vzhledu krajiny. Ke svému provozu nevyžadují elektrickou energii. Nicméně jsou náročné na plochu, proto je jejich využití omezeno pouze pro malé obce či individuální sídla.

2 Literární rešerše

2.1 Olovo

Olovo doprovází člověka po celou dobu jeho existence (Pitter, 1999). Bylo známé ve starém Egyptě (7000 – 5000 př. n. l), kde bylo využíváno ke glazování keramiky. Římané ho později využívali v rozvodech vody a v kanalizaci (Greenwood a Earnshaw, 1993).

2.1.1 Charakteristika olova

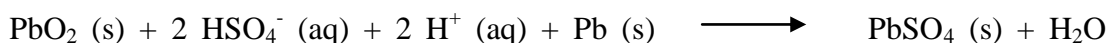
Olovo je stříbrošedý, měkký kov. Má nízkou teplotu tání (327 °C) a vysokou hustotu (11,35 g/cm³). Na vzduchu pomalu ztrácí lesk, jelikož na povrchu vzniká tenká vrstvička oxidu, která kov chrání před další korozí. Zastoupení olova na Zemi je 0,0018 %. Je produktem tří přirozených rozpadových řad (Welz a Sperling, 1999).

2.1.2 Výroba olova

Nejdůležitější rudou olova je galenit (PbS). Olovo je přítomno v minerálech: anglessitu (PbSO₄), cerussitu (PbCO₃), pyromorfitu (Pb₅(PO₄)₃Cl) a mimetesitu (Pb₅(AsO₄)₃Cl). Největší produkce olova je v Číně, USA, Rusku, Austrálii a Kanadě. Olovo se obvykle získává z galenitu (PbS). Ten se získává z chudých rud flotací. Pak se praží za omezeného přístupu vzduchu na PbO, který se po přidavku koksu nebo vápence redukuje v šachtové peci za vzniku Pb (Heslop a Jones, 1982).

2.1.3 Využití olova

Olovo se nejvíce využívá v olověných akumulátorech. Konstrukční materiál pro katodu je PbO₂ a anodou je samotné Pb. Elektrolytem je H₂SO₄. Souhrnná reakce při nabíjení je:



(Shriver et al., 2006). Dále se olovo využívá na výrobu slitin, např. pájky (Pb + Sn). Od nepaměti se Pb využívá na nádoby a vodovodní trubky. Ve Velké Británii je stále využíváno do různých součástí střech a okapů. Další využití je výroba munice, broků nebo závaží (Šimek, 2004). V neposlední řadě bylo dříve olovo přidáváno jako antidetonační přísada do benzínových motorů (Kalač a Tříška, 1998). Zavedením bezolovnatého paliva se jeho produkce významně snížila (Vošahlíková, 2004). Olovo bylo dříve využíváno také jako nátěrová hmota. Nejčastěji používaným pigmentem

bylo červeně zbarvené minium (Pb_3O_4). Dále byl hojně využívaným pigmentem žlutý chroman olovnatý (PbCrO_4). Ten sloužil ke značení silnic (Greenwood a Earnshaw, 1993). Síran olovnatý (PbSO_4) nebo olovené desky jsou materiály chránící před radioaktivním zářením (Navrátil a Rohovec, 2006).

2.1.4 Sloučeniny olova

Olovo se vyskytuje jak ve formě dvojmocné (Pb^{II}), tak ve formě čtyřmocné (Pb^{IV}). Nejznámějšími sloučeninami jsou především oxidy (Shriver et al., 2006). Sloučeniny olova jsou jedovaté (Pavelka a Shütz, 1974).

Oxid olovnatý – PbO

Podle způsobu přípravy může mít červenou, oranžovou nebo žlutou barvu (Muck, 2006). Používá se v keramickém nebo sklářském průmyslu. PbO je výchozí surovinou pro výrobu ostatních sloučenin olova (Pavelka a Shütz, 1974).

Oxid olovičitý – PbO_2

Jde o hnědý oxid se silnými oxidačními účinky. Má strukturu rutilu. Používá se jako katoda v olovených akumulátorech (Shriver et al., 2006).

Oxid diolovnato-olovičitý – Pb_3O_4

Červený oxid používaný k povrchovým nátěrům železa a oceli. Dále se přidává jako vulkanizační přísada při výrobě kaučuků. Stejně jako PbO se používá při výrobě olovnatých barevných skel nebo keramické glazury (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Olovo tvoří halogenidy, hydroxidy, dusičnany, uhličitany a sírany. Známe je rovněž hydrid plumban – PbH_4 , který byl připraven jen ve stopových množstvích (Muck, 2006).

Tetraethylolovo – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$

Tato sloučenina našla uplatnění ve 20. letech 20. století. Jeho využití spočívalo ve zvyšování kvality benzínu. Nicméně toto využití mělo i své stinné stránky. Později se zjistilo, že tato látka ohrožuje zdraví lidí. Jde o těkavou sloučeninu, která při kontaktu s pokožkou přechází do tukových tkání (Navrátil a Rohovec, 2006). Dále je rychle vstřebávána do plic. Z plic se dostává do jater, kde je přeměněna na jedovatější triethylolovo. Vývojová neurotoxicita tetraethylolova byla jednoznačně prokázána (Barek et al., 1998). Od 80. let se do benzínu začal přidávat methyltercbutylether (MTBE). Postupně bylo používání tetraethylolova zakázáno. Česká republika zakázala jeho užívání v lednu r. 2001

(Vošahlíková, 2004). Po zákazu používání olovnatého benzínu ve vyspělých státech klesá zamoření půd a sedimentů. Snížení expozice podle neuropsychologů povede k zdravějšímu psychickému vývoji dětí (Polášková a kol., 2011).

2.1.5 Zdroje olova v životním prostředí

Olovo je těžký a toxický kov. Za těžké kovy jsou považovány ty kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než $5,0 \text{ g/cm}^3$. Téměř všechny kovy se vyskytují ve vodách přirozeně v závislosti na geologických podmínkách (Adámek et al., 2010). Přirozená koncentrace olova ve vodách je maximálně $0,02 \text{ mg/l}$. Ohrožující koncentrace ve vodách může být $0,3 \text{ mg/l}$ (Pitter, 1999). Olovu patří druhé místo v první desítku prioritních nebezpečných látek (Tangahu et al., 2013)

Hlavním zdrojem kontaminace je antropogenní činnost. Přírodní zdroje kontaminace (vulkanická činnost a eroze) jsou méně významné. Výskyt olova v životním prostředí je spojen s těžbou a úpravou železných i neželezných rud. Dalším zdrojem je spalování uhlí, topných olejů, odpadů a dřeva (Kalač a Tříška, 1998). Řada antropogenních zdrojů byla v posledních letech omezena. Například používání aditiv s přídavkem olova, rozvodů pitné vody, barev nebo pesticidů na bázi olova (Velíšek et al., 2014). Naopak novým stále rostoucím zdrojem znečištění je elektrický odpad (E-waste). Jde o zastaralé nefunkční počítače nebo mobilní telefony, které mohou obsahovat olovo. Mnoho těchto výrobků končí na skládkách a jen malé procento výrobků je recyklováno (Polášková a kol., 2011). Velkým bodovým zdrojem znečištění mohou být skládky olovených akumulátorů (Šimek, 2004).

2.1.6 Výskyt olova ve vodních ekosystémech

Ve vzorcích přírodních vod jsou toxické kovy přítomny v různých formách. Mohou se vyskytovat v kapalně fázi nebo vázané v suspendovaných tuhých částicích (Koplík et al., 1997). Olovo se ve vodách nejčastěji vyskytuje jako Pb^{II} , kde tvoří nerozpustné sraženiny ve formě sulfidů, uhličitánů, síranů a chloridů. Rovněž může reagovat s organickými ligandy a tvořit rozpustné a koloidní komplexy (Kadlec a Wallace, 2009). Poměr rozpuštěných a nerozpuštěných forem závisí zejména na hodnotě pH a redoxním potenciálu (Pitter, 1999). Z rozpuštěných forem ve vodě s kyselým pH převažuje karbonatokomplex $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$ (Koplík et al., 1997). V alkalické oblasti se naopak vyskytují hydrokomplexy

$[\text{PbOH}]^+$, $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ a dikarbonatokomplex $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (Pitter, 1999). Z nerozpuštěných forem ve sladkých vodách převažují karbonátové formy. V redukčních podmínkách převážně vzniká PbS (Koplík et al., 1997). Rozpustnost olova je menší než 1 $\mu\text{g/l}$ při pH nad 8,5. S nižší hodnotou pH klesá i rozpustnost Pb (Kadlec a Wallace, 2009).

2.1.7 Koloběh olova ve vodních ekosystémech

Olovo ve vodních ekosystémech přechází do sedimentu a kalů. Některé mikroorganismy mohou methylovat olovo za vzniku organoolovnatých sloučenin. Nicméně tato methylace je pomalejší, než je tomu u rtuti (Kalač a Tříška, 1998). Ty pak mohou vstupovat do potravního řetězce přes bentické organismy, zooplankton až do ryb, kde mohou ovlivňovat jejich hygienickou kvalitu (Cibulka a kol., 1991). Nicméně nedochází k nárůstu koncentrace ve vyšších trofických úrovních jako u rtuti (Šimek, 2004).

Koncentrace olova ve vodách evropských řek bývá 0,2 $\mu\text{g/l}$ (Kadlec a Wallace, 2009).

Limitní koncentrace olova pro odpadní vody v pražském kanalizačním řádu je 0,1 mg/l (Pitter, 1999). Pro odpadní vody vypouštěné do toku jsou stanoveny limity pro koncentraci olova s ohledem na obecné požadavky a využití toku. Koncentrace Pb v odpadní vodě před vypuštěním do toku má být nižší než 0,5 mg/l (<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/olovo.pdf>).

Limitní koncentrace olova pro běžné půdy je 60 mg/kg a pro lehké půdy je přípustná koncentrace 55 mg/kg (Vyhláška 153/2016 Sb.).

Vyhláška č. 83/2014 Sb. stanovuje limit pro mezní koncentrace olova v pitné vodě 0,01 mg/l.

2.1.8 Toxicita olova

Hlavními zdroji intoxikace lidí olovem je vzduch a strava. Zvláště ohroženi jsou zaměstnanci provozů na zpracování olověných rud a ve firmách na výrobu akumulátorů. Konzumace ryb nepředstavuje pro člověka velké riziko, protože nedochází k bioakumulaci (Velíšek et al., 2014).

Intoxikace olovem byla prokázána ve starověkém Římě. Víno bylo skladováno v olověných nádobách. Navíc do vína přidávali octan olovnatý, který má sladkou chuť a zastavuje nežádoucí chemické reakce. Dalším zdrojem příjmu olova

byla olovená potrubí a nádoby. Lidé trpěli demencí, zasmušilostí, sterilitou nebo nepříčetným chováním a šílenstvím, jak bylo doloženo u císařů Caliguly a Nerona (Navrátil a Rohovec, 2006).

Toxický účinek olova spočívá v silné afinitě k atomům síry. Váže se zejména na aminokyseliny a sirmé bílkoviny obdobně jako měď či rtuť. Olovo je antagonist a vápníku. Nejvíce se olovo v organismu akumuluje v kostech (90 %). Ovlivňuje krvetvorbu tím, že ruší syntézu hemoglobinu. Inhibuje enzymy katalyzující jeho syntézu. To může vést až k anémii (Kafka a Punčochářová, 2002). Dalšími symptomy při expozici Pb bývají křeče a velká bolest hlavy (Šimek, 2004). Děti v předškolním věku jsou na olovo citlivější než dospělá populace, jelikož u nich dochází k vývinu některých soustav (Pitter, 1999). Zejména nebezpečné je olovo u těhotných žen nebo u gravidních samic savců. V období embryogeneze ovlivňuje přímo mitózu buněk nebo zvyšuje pravděpodobnost vývojových abnormalit. V nejhorším případě může mít až letální účinek na plod (Cibulka a kol, 1991). V době těhotenství bývá pozorován nedostatek vápníku, což může způsobit vstup olova do krve a toxicky působit na další orgány. Nejohroženější jsou ledviny, játra a reprodukční systém. Negativní vliv má olovo na centrální nervovou soustavu, což může vést k mentálním retardacím u dítěte (Kafka a Punčochářová, 2002). Pro směrodatné zatížení populace těžkými kovy se provádí biologický monitoring např. u dětí mezi 8-10 rokem. Stanovují se stopy kovů v moči, krvi a ve vlasech (Polášková a kol., 2011).

2.2 Umělé mokřady

Mokřadní systémy se vyskytují prakticky všude na Zemi. Nacházíme je na všech kontinentech kromě Antarktidy od tropů po tundru. Jde o přechodná stanoviště mezi suchozemským a vodním ekosystémem. Přirozené mokřady jsou využívány k čištění odpadních vod více než sto let (Vymazal et al., 1998). V mnoha případech šlo spíše o vypouštění odpadů než o jejich čištění. To způsobilo poničení celé řady mokřadů. V posledních letech nastal obrat v chápání významu mokřadních systémů. Jde o důležitý biotop, který poskytuje útočiště řadě organismů. Další funkcí mokřadů je jejich akumulační schopnost. Zadržují zejména vodu a uhlík. Důležitou rolí mokřadu je i ochlazovací účinek krajiny. Mokřad lze využít i pro pěstování řady plodin (Šíma, 2011).

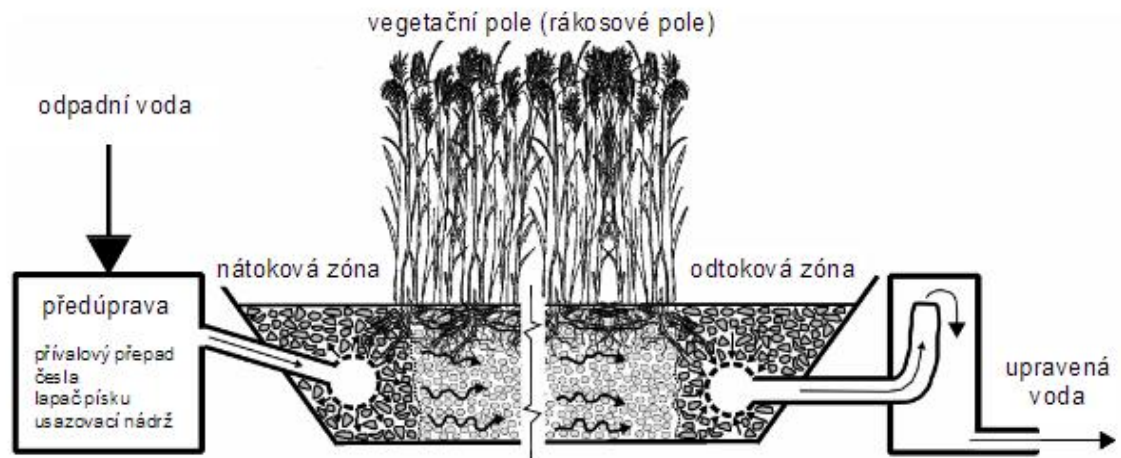
V současnosti se stále více za účelem úpravy kvality vody využívají umělé mokřady. Umělé mokřady jsou stavěny tak, aby při čištění byly využívány chemické, fyzikální a biologické procesy probíhající obdobně jako v přirozených mokřadech. Umělé mokřady lze klasifikovat podle vegetace, která je v mokřadu využita:

- **Mokřady s plovoucími rostlinami** využívají většinou vodní hyacint (*Eichhornia crassipes*) a rostliny z čeledi okřehkovité *Lemnaceae* (*Lemna*, *Spirodela*). Růst těchto rostlin je silně ovlivněn klimatickými podmínkami. Z tohoto důvodu je limitováno jejich využití (Vymazal et al., 1998).
- **Mokřady s ponořenými rostlinami**, které přijímají živiny pouze kořeny ze sedimentů. Voda však nesmí obsahovat velké množství nerozpuštěných látek, aby nebyla limitována fotosyntéza. Proto se tyto systémy využívají spíše k dočišťování odpadních vod. Z rostlin se využívá vodní mor kanadský (*Elodea canadensis*), stolítek klasnatý (*Myriophyllum spicatum*) nebo růžkatec ponořený (*Ceratophyllum demersum*) (Vymazal, 2004).
- **Mokřady s vynořenými rostlinami** patří mezi nejvíce používané systémy. Tyto mokřady můžeme rozdělit podle přítomnosti volné hladiny:
 - a) s povrchovým tokem
 - b) s podpovrchovým horizontálním tokem
 - c) s podpovrchovým vertikálním tokem.

Umělé mokřady s povrchovým tokem jsou nejvíce využívány v USA. Odpadní voda protéká hustým porostem rostlin vysázených na málo propustném substrátu (Vymazal et al., 1998). Tangahu et. al, (2013) stanovovali účinnost odstraňování olova pomocí skřípiny (*Scirpus grossus*) vysázené v pískovém substrátu. Účinnost odstraňování zjištěná při experimentu trvajícím 28 dní byla vysoká (až 100 %). Rostlina akumulovala do svého těla 1343 mg/kg Pb při vstupní koncentraci 10 mg/l.

Principem čištění s podpovrchovým tokem je průtok odpadní vody propustným substrátem, který je osázen mokřadními rostlinami. Rozdíl mokřadů s vertikálním tokem je takový, že odpadní voda není přiváděna kontinuálně (Adámek et al., 2010). V České republice jsou nejvíce využívány mokřady s podpovrchovým horizontálním tokem tzv. kořenové čistírny odpadních vod (KČOV). Název KČOV vznikl z anglického pojmenování „Root zone method“. Obrázek č. 1. znázorňuje schéma kořenové čistírny odpadních vod s podpovrchovým

horizontálním tokem. V České republice byla první kořenová čistírna uvedena do provozu v roce 1989. V současnosti je jich přes 280 (Vymazal, 2016).



Obrázek č. 1. Schéma umělého mokřadu s podpovrchovým horizontálním tokem (Šíma et al., 2006)

2.2.1 Typické uspořádání kořenových čistíren

- **Předčištění**

Jde o mechanické čištění, které odstraňuje velké částice a předměty. V případě nedokonalého předčištění hrozí ucpání filtračního lože nerozpuštěnými látkami. Nejčastější variantou je kombinace česlí, lapáku písku a šterbinové nádrže nebo septiku. Do čistírny může být vedena jednotná kanalizace (splašková a dešťová voda) nebo může být kanalizace oddělena (Vymazal, 2004). Nejdříve česle zachytí větší předměty (větve, obaly) a hrubé nerozpuštěné částice (cigaretové filtry, papíry). Poté lapák písku odstraní drobné suspendované částice (úlomky skla, drobný štěrk). Následuje septik pro menší kořenové čistírny nebo šterbinová nádrž pro větší čistírny. Jde o hlubokou usazovací nádrž sloužící k zachycení jemných kalových částic. V horní části dochází k sedimentaci. Usazený kal je postupně sesouván po šikmých stěnách žlabů a propadá do níže položeného žlabu. Předčištěná odpadní voda je vedena přímo do rozvodné zóny. Rozvodné potrubí je tvořeno plastovými trubkami uloženými ve stejné výšce nebo nad úrovní filtračního lože (Vymazal, 2016).

- **Filtrační lože**

Substrát musí být dostatečně propustný, aby nedocházelo k ucpávání. Dříve byly používány zemní a jílové materiály. Dnes se nejvíce využívá praný štěrk či drcené kamenivo o zrnitosti 5-20 mm. Hloubka filtračního lože bývá 60-80 cm. Mokřadní rostliny prorůstají svými kořeny i do těchto hloubek. Ze začátku se využívalo vždy jedno filtrační lože. Později se začalo uplatňovat několik filtračních polí na kořenovou čistírnu. Tím se zabránilo špatné hydraulice a zkratovým proudům. Naopak se zvýšil prostorový nárok čistírny (Vymazal, 1995).

- **Vegetační pole**

Mokřadní rostliny hrají důležitou roli v kořenových čistírnách (Březinová a Vymazal, 2015). Hlavní funkcí je zateplování povrchu filtračního lože v průběhu zimních měsíců. Dále zajišťují život přisedlým mikroorganismům, které se jinde v půdě nevyskytují. Transportují kyslík do podzemních částí (kořenů a oddenků) a zajišťují jim dýchání. Kyslík nespotřebovaný na respiraci je difundován ven, kde vytváří malé aerobní zóny, které jsou významné pro chemické procesy v kořenových čistírnách. V neposlední řadě v malé míře odstraňují živiny z odpadních vod. Odstraňování živin lze zvýšit opakovaným kosením vegetace, které je závislé na konkrétním požadavku rostliny. Rákos je nejčastěji sklizen 1× ročně (Vymazal, 2016). Těžké kovy se chovají různě a je obtížné určit, kdy je optimální doba sklizení chrastice. Sklizeň během rané vegetační sezóny by měla být efektivní. Chrastici lze sklízet až 3× ročně (Březinová a Vymazal, 2015).

Rostliny používané v kořenových čistírnách v České republice jsou: rákos obecný (*Phragmites australis*), chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea*) a zblochan vodní (*Glyceria maxima*). V domovních čistírnách lze využít i dekorativní rostliny: kosatec bahenní (*Iris pseudacorus*) nebo orobinec širokolistý (*Typha latifolia*) (Vymazal, 2009). Jednotlivé druhy rostlin se liší v akumulačních schopnostech těžkých kovů do svých těl. Příznivé výsledky vykazuje rákos (*Phragmites*), orobinec (*Typha*) a ostřice (*Carex*). Horší akumulační schopnost vykazuje skřípina (*Scirpus*) (Rycewicz-Borecki et al., 2016).

Voda je v kořenovém poli mokřadu více zadržována v letním (vegetačním) období než v zimním období. Rostlina převádí velký objem vody z kapalné fáze do formy par v procesu evapotranspirace. Tím se prodlužuje retenční čas odpadní vody v systému. Z tohoto důvodu probíhá déle mikrobiální rozklad, což je výhodné pro odstraňování odpadních látek (Holcová et al., 2009). To potvrzuje studie

Březinové a Vymazala (2015), kteří zjistili, že nejvyšší akumulace těžkých kovů v nadzemní biomase je ve vegetační sezóně od června do srpna. Obarska-Pempkowiak et al. (2002) zaznamenali nejvyšší koncentrace těžkých kovů v červenci. Naopak u Janadeleha et al. (2016) byly těžké kovy přednostně akumulovány na jaře.

Rozdílné akumulace u různých druhů rostlin a přednostní akumulace prvků v rozdílných ročních obdobích mohou být způsobeny rozdílnými klimatickými podmínkami, ve kterých se kořenové čistírny vyskytují (Jandeleh et al., 2016).

I některé volně rostoucí rostliny akumulují olovo do svých těl, aniž by poškozovalo jejich přirozený růst. Patří mezi ně: kohoutek alpský (*Lychnis alpina*), silenka dvoudomá (*Silene dioica*), nebo penízeček okrouhlolistý (*Thlaspi rotundifolium*). Ze známých rostlin jde o kukuřici setou (*Zea mays*) nebo slunečnici roční (*Helianthus annuus*). Penízeček okrouhlolistý může obsahovat od 0,13-8,2 mg/kg olova (Brooks, 1998).

2.2.1.1 Výhody a nevýhody KČOV oproti mechanicko-biologickým čistírnám

Výhody

- nízké provozní náklady - minimální, ale pravidelná údržba
- nízké energetické požadavky
- možnost pracovat přerušovaně
- více flexibilní a málo náchylné na náhlé zatížení
- biomasa může být použita jako krmivo pro zvířata nebo do kompostu
- eliminace organických látek, bakteriálního znečištění a těžkých kovů
- estetická funkce - zapadne do krajiny a tvoří její přirozený vzhled
- ekologická funkce - domov pro řadu organismů

Nevýhody

- velká plocha kořenových čistíren
- na odtoku se může objevit bílý povlak tvořený elementární sírou vznikající oxidací sirovodíku
- nízké odstraňování fosforu a dusíku
- horší předpoklad s řízením čistícího procesu a analýza vzniklých problémů (Vymazal, 2009).

2.2.2 Procesy podílející se na odstraňování polutantů v KČOV

V kořenových čistírnách probíhá velké množství procesů, kterými jsou postupně odstraňovány nežádoucí látky. Jde o procesy fyzikální, chemické a biologické (Březinová a Vymazal, 2015). Pro mokřady jsou typické anaerobní podmínky. Za těchto podmínek využívají mikroorganismy při své respiraci řadu terminálních akceptorů elektronů místo kyslíku. S klesajícím redoxním potenciálem redukovávají dusičnany na elementární dusík (denitrifikace). Mangan je redukován z Mn^{IV} na Mn^{II} . Železo přechází z Fe^{III} na Fe^{II} a sírany na sulfidy (Šíma et al., 2006). Pro čištění odpadní vody sehrávají klíčovou roli gradienty redoxního potenciálu pozorované uvnitř mokřadů. V mokřadu převládá redukční charakter, což dokládá přítomnost železa zejména ve formě Fe^{II} (98 %). Nicméně jsou přítomné i zóny s oxidačními vlastnostmi zejména v oblasti rhizosféry, což lze dokázat přítomností Fe^{III} (10-30 % v případě vzorků odebíraných z hloubky 20 cm ve vzdálenostech 5 a více metrů od nátokové zóny) (Diáková et al., 2006). Sírany jsou v mokřadech důležité pro odstraňování některých kovů. Sírany (SO_4^{2-}) jsou postupně redukovány na sulfidy (S^{2-}), což dokazuje pokles jejich koncentrace ve vegetačním poli se vzdáleností od nátokové zóny. Postupně se uvolňuje plynný sirovodík (H_2S), který se ve vodním prostředí může srážet s ionty kovů (zejména Fe^{2+} a Mn^{2+} , ale i dalšími) přítomnými v odpadních vodách nebo uvolněnými z podloží (Šíma et al., 2006).

Organické látky (vyjádřené jako BSK_5) jsou v KČOV efektivně odstraňovány z odpadní vody. Na jejich odbourávání se podílí hlavně mikrobiální rozklad probíhající zejména v anaerobních podmínkách (Vymazal, 2016).

Nerozpuštěné látky jsou odstraňovány filtrací a sedimentací při vtoku do filtračního pole (Vymazal, 2004).

Dusík bývá v odpadní vodě přítomen ve formě amoniaku a organického dusíku. Mezi procesy jeho odstraňování patří nitrifikace (oxidace amoniaku na dusičnany), která probíhá jen minimálně z důvodu nízkého obsahu kyslíku. Ve větší míře probíhá amonifikace, kdy je organický dusík přeměněn na amoniak. Při této přeměně vzniká energie, kterou využívají bakterie pro svůj růst. Denitrifikace patří rovněž mezi (odbourávající) procesy, jelikož jsou redukovány dusičnany na plynný dusík, který může difundovat do atmosféry. Dusík bývá odstraněn biologickou cestou s účinností kolem 20-40 %. Mokřady s podpovrchovým vertikálním průtokem zajišťují vyšší účinnost odbourávání dusíku (Vymazal, 2009).

Fosfor bývá odstraněn adsorpcí a srážením s přítomnými ionty vápníku, železa nebo manganu. Účinnost bývá nízká z důvodu nízké sorpční schopnosti filtračního materiálu a pohybuje se mezi 20-50 % (Vymazal, 1995)

Mikrobiální znečištění je odbouráváno přirozeným úhynem, oxidací a působením antibakteriálních látek vypouštěných mokřadní rostlinou, predací nebo sedimentací. Účinnost odstranění fekálních streptokoků se pohybuje kolem 95 % (Vymazal, 2016).

Těžké kovy bývají odstraňovány s vysokou účinností (80 %). Tato účinnost však kolísá u jednotlivých kovů (Vymazal, 2009). Je známo mnoho mokřadů, které odstraňují těžké kovy dlouhou dobu. Přirozený mokřad v blízkosti opuštěného dolu na Pb a Zn funguje přes 120 let (Smieja-Król et al., 2015). Životnost kořenových čistíren se udává kolem 20-25 let (Vymazal, 1995). Kovy se v kořenových čistírnách vysrážejí ve formě sulfidů, které se postupně ukládají ve filtračním loži. Tyto sulfidy mají obvykle černou barvu (Vymazal, 2004). Sulfidy kovů jsou málo rozpustné, tudíž lze kovy v umělých mokřadech dlouhodobě odstraňovat a získat tím ekologicky přípustné koncentrace ve vodách (Smieja-Król et al., 2015). Těžké kovy jsou v největší míře akumulovány v sedimentech.

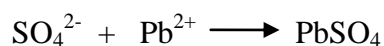
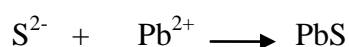
Koncentrace těžkých kovů v rostlinách je výrazně nižší a postupně klesá v následujícím pořadí: kořeny > oddenky > listy > stonky (Březinová a Vymazal, 2015). Koncentrace olova v rostlinách rostoucích v kontaminovaných odpadních vodách může činit 0,1-0,5 mg/kg (Kadlec a Wallace, 2009). Koncentrace v nadzemní biomase odpovídá limitům pro běžné půdy, proto není nutné nakládat s posekanou nadzemní biomasou jako s nebezpečným odpadem. Nadzemní biomasu lze použít na kompostování nebo ji lze spálit (Vymazal, 2016).

2.2.2.1 Princip odstraňování olova v kořenových čistírnách

Olovo se v mokřadech nachází ve vodě, rostlinách, řasách a v sedimentech. Různí autoři se liší v uváděných hodnotách nejvyšší akumulace Pb v závislosti na hloubce sedimentu. De Busk et al. (1996) našli nejvyšší koncentraci (10-296 mg/kg) v hloubce 2 cm (Kadlec a Wallace, 2009). Smieja-Król et al. (2015) zkoumali minerální složení sedimentů v umělém mokřadu Bagno Bory na jihu Polska. V mokřadu vytvořeném z opuštěného dolu na těžbu písku zavezeném vrstvou rašeliny (do 30 cm) zkoumali vznik sulfidů těžkých kovů mikrobiální činností.

Nejvyšší koncentrace sulfidů byly nalezeny ve vrstvě rašeliny v hloubce 15-17 cm. Obsahy klesaly v následujícím pořadí: pyrit (FeS) > galenit (PbS) > sfalerit (ZnS) > (Cd, Zn)S > baryt (BaSO₄). Průměrná koncentrace olova v hloubce 5-17 cm byla 706 mg/kg. Galenit byl rovněž imobilizován do houbových vláken přítomných v rašelině. Studie ukázala, že se sulfidy těžkých kovů ukládají v různých hloubkách sedimentu. Přednostní ukládání kovů v sedimentu bylo pozorováno v hloubce kolem 15 cm.

Olovo se může v sedimentech nacházet kromě sulfidů i ve formě uhličitanů a síranů. Jak bylo diskutováno v kapitole 2.1.6., olovo se ve vodách vyskytuje nejvíce ve formě Pb^{II}. V závislosti na redoxním potenciálu (E) reaguje s přítomnými anionty. Chemické procesy odstraňování olova znázorňují následující rovnice:



Srážení sulfidů kovů v důsledku mikrobiální redukce síranů je jedním z nejdůležitějších procesů odstraňování těžkých kovů v umělých mokřadech (Smieja-Król et al., 2015). Sulfid olovnatý je velmi stabilní a nerozpustný v anaerobních podmínkách (Kadlec a Wallace, 2009).

2.2.2.2 Odstraňování olova v kořenových čistírnách

Autoři mají na účinnost odstraňování olova protichůdné názory. To vyplývá z různých parametrů kořenových čistíren, ve kterých bylo monitorování prováděno, a z různé úrovně kontaminace odpadních vod. Nicméně účinnost odstraňování olova (podobně jako Cu a Zn) bývá vysoká (kolem 90 %) (Vymazal, 2009). Účinnost odstraňování lze zvýšit kombinací výsadby rákosu obecného a orobince širokolistého v jednom vegetačním poli. Tím může dojít k synergickému účinku příjmu těžkých kovů do těchto rostlin (Kumari a Tripathi, 2015).

Odstraňováním těžkých kovů za pomoci umělých mokřadů se zabývá řada českých i zahraničních výzkumných pracovišť. Z českých odborníků stojí za zmínku prof. Ing. Jan Vymazal, CSc. V následujících odstavcích budou popsány některé ze základních studií.

Vymazal a Krása (2003) stanovovali těžké kovy v kořenové čistírně v Nučicích u Prahy v roce 1996. Účinnost odstraňování olova zde byla vysoká (97,7 %). Vysoká koncentrace Pb byla na přítoku (120 µg/l), na odtoku byla 2,8 µg/l. Vegetační pole bylo vedle rákosu obecného osázené i chřasticí rákosovitou. Olovo

bylo z 97,1 % akumulováno v sedimentech a v podzemní biomase; 0,6 % bylo akumulováno v nadzemní biomase a 2,3 % zůstala v odpadní vodě na odtoku. To potvrzuje předpoklad Kumariho a Tripathiho (2015), kteří tvrdí, že k lepší akumulaci těžkých kovů přispívá vysazení dvou mokřadních rostlin v jednom vegetačním poli.

Březinová a Vymazal (2015) stanovovali těžké kovy v KČOV Čičenice v jižních Čechách osázené chřasticí rákosovitou v letech 2011 a 2012. Účinnost odstraňování olova byla pouhých 29 %. Na přítoku byla průměrná koncentrace olova 4,5 µg/l a na odtoku 3,2 µg/l.

Ze zahraničních studií Obarska-Pempkowiak et al. (2002) stanovovali těžké kovy v KČOV Bielkowo nedaleko Gdaňsku v roce 2001. Zjistili, že nejvyšší koncentrace těžkých kovů jsou v rostlinách na odtoku. Hodnota akumulovaného olova v sedimentech byla 31,3 mg/kg na přítoku a 62,9 mg/kg na odtoku.

Morari et al. (2015) porovnávali účinnost čištění odpadních vod v mokřadech osázených rákosem obecným a orobincem širokolistým. Studie probíhala v letech 2002-2003 v poloprovozním mokřadu s vertikálním průtokem v Padově na Experimentální Zemědělské univerzitě v severovýchodní Itálii. Autoři porovnávali účinnost odstraňování polutantů z městských odpadních vod pomocí dvou mokřadních rostlin. Monitorovali bor a těžké kovy ve vodě a rostlinných tkáních. Účinnost odstraňování olova z odpadní vody byla 88 %. Nejvíce bylo olovo u obou rostlin akumulováno v kořenech. Rostliny akumulovaly olovo nejvíce v říjnu 2002. Průměrné obsahy olova byly v rákosu 7,25 mg/kg a v orobinci 7,89 mg/kg. Odpadní voda z této čistírny by mohla být využita i pro zavlažování zahradní zeleniny. Větší akumulace olova v orobinci koresponduje se závěry Janadeleha et al. (2016), kteří stanovovali těžké kovy v kořenové čistírně Hor al-Azim v jihozápadním Iránu.

3 Metodika

3.1 Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie a ostatní pomůcky

3.1.1 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr (AAS) Thermo Scientific iCE 3500

výrobce – Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Velká Británie

Analytické váhy Kern 770 (max 120 g)

výrobce – Kern & Sohn GmbH, Balingen, Spolková republika Německo

Třepačka LT2

výrobce – Kavalier, Votice, Česká republika

Filtrační aparatura

výrobce – Millipore S. A., Molsheim, Francie

Mikrovlnný mineralizátor Mars 5

výrobce – CEM Corporation Matthews, North Carolina, USA

Laboratorní mlýn

výrobce – VIPO, Partizánské, Slovenská republika

Aparatura pro přípravu demineralizované vody Milli – Q water system

výrobce – Millipore S. A., Molsheim, Francie

3.1.2 Referenční materiály

Certifikovaný referenční materiál s deklarovaným obsahem olova - SPS-WW2

výrobce – Spectrapure Standards, Oslo, Norsko

3.1.3 Chemikálie

ICP multi - element standard solution o koncentraci Pb 1000 mg/l

výrobce – Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo

Kyselina dusičná HNO₃ o čistotě suprapur[®] - 65 %

výrobce – Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo

3.1.4 Další pomůcky

Grafitové kyvety

výrobce – Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Spolková republika Německo

Analytické síto o velikosti ok 0,5 mm

výrobce – Stavební strojírenství n. p. Brno, závod Ivančice, Česká republika

Analytické nádobí – kádinky (250 ml a 400 ml), odměrné baňky (100 ml), třecí miska s tloučkem, pipeta (10 ml, 5 ml, 1 ml), lžička, stříčka

Filtry ze slisovaných skleněných vláken - o velikosti pórů 0,4 μm

výrobce – Macherey-Nagel GmbH, Düren, Spolková republika Německo

Plastové vzorkovnice určené pro odběr odpadní vody

Plastové vzorkovnice určené pro uchování homogenizovaných vzorků rákosu a sedimentů

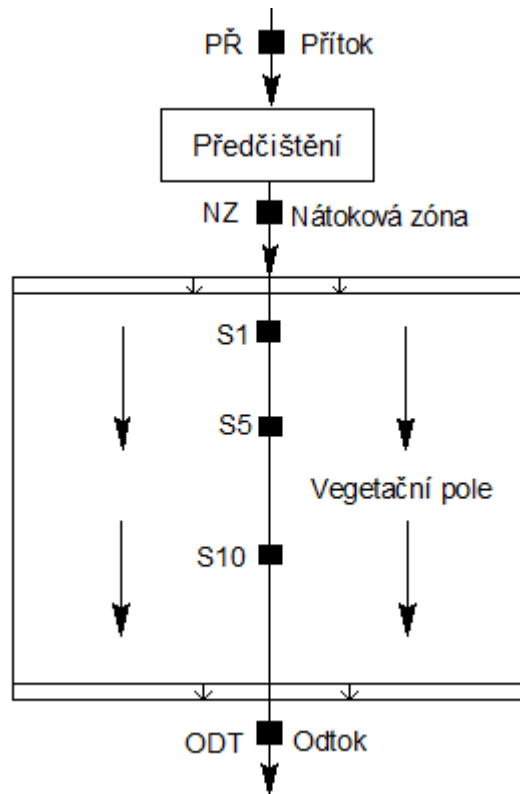
3.2 Popis kořenové čistírny Slavošovice

Studovaným systémem byla KČOV nacházející se ve Slavošovicích. Obec Slavošovice spadající pod Libín leží 15 km výhodně od Českých Budějovic. Kořenová čistírna zde zahájila svůj provoz v srpnu 2001. Jde o čistírnu s podpovrchovým horizontálním tokem. Slouží k čištění odpadní vody z jednotné kanalizace. Její maximální kapacita činí 150 ekvivalentních obyvatel (EO) (Šíma, 2011). Plocha vegetačního pole na 1 EO je 5 m². Na začátku kořenové čistírny se nachází dešťový odlehčovač, další částí je mechanické předčištění, které se skládá z česlí, horizontálního lapače písku a usazovací nádrže. Následují dvě vegetační pole osázená rákosem obecným (*Phragmites australis*). Rozměry vegetačního pole jsou: délka 17 m, šířka 22 m, hloubka 0,9 m. Substrát vegetačního pole tvoří jemný štěrk (1-2 cm), pod kterým je jílové podloží. Substrát v nátokové a odtokové zóně je hrubozrnný (5-10 cm). V současné době využívá čistírnu 120 obyvatel. Odtok je napojen na nedaleký potok (Šíma et al., 2015).

3.3 Popis odběrových míst

Místa pro odběr odpadní vody v KČOV Slavošovice byla zvolena na přítoku (PŘ), v nátokové zóně (NZ), ve vegetačním poli 1 m od NZ (S1), 5 m od NZ (S5) a 10 m od nátokové zóny (S10). Posledním místem byl odtok (ODT). Místa odběru jednotlivých vzorků znázorňuje obrázek č. 2.

Místa odběru sedimentů a nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného se nacházela ve vegetačním poli (S1, S5 a S10). Číselný index udává vzdálenost místa odběru vzorků od nátokové zóny (v metrech).



Obrázek č. 2. Schéma KČOV Slavošovice s vyznačenými odběrovými místy

3.4 Odběr a zpracování vzorku

Odběry vzorků probíhaly v KČOV Slavošovice ve dvou obdobích. Jedna série vzorků byla odebírána v roce 2015 a druhá v roce 2016. Vzorky byly odebírány v měsíčních intervalech od března do října, tudíž vždy osmkrát za rok. Data jednotlivých odběrů v roce 2015 byla: 10. 3.; 9. 4.; 11. 5.; 8. 6.; 2. 7.; 3. 8.; 26. 8.; 16. 9. O rok později na té samé lokalitě probíhaly odběry v termínech: 29. 3.; 28. 4.; 27. 5.; 30. 6.; 3. 8.; 30. 8.; 29. 9.; 1. 11. 2016. V roce 2015 byly z lokality odebírány pouze vzorky odpadní vody. V roce 2016 byly odebírány vzorky odpadní vody spolu se sedimenty a vzorky rákosu obecného, ze kterého byla odebírána nadzemní a podzemní biomasa. Při odběru byly změřeny průtokové rychlosti odpadní vody na přítoku ($l \cdot s^{-1}$) a teploty ($^{\circ}C$) v odběrových místech S1 a S10. Hodnoty průtoku a teploty v letech 2015 a 2016 jsou shrnuty v tabulkách č. 1. a 2.

Tabulka č. 1. Průtoky a teploty odpadní vody v r. 2015

Datum	Přítok / l. s ⁻¹	T ₁ / °C ^(a)	T ₁₀ / °C ^(a)
10. března	0,043	3,8	3,5
9. dubna	0,134	6,1	6,1
11. května	0,071	11,2	10,0
8. června	0,146	15,3	14,2
2. července	0,230	15,9	14,9
3. srpna	0,083	17,3	15,7
26. srpna	0,086	16,8	15,2
16. září	0,086	15,1	14,0

^(a) T₁ a T₁₀ – teploty změřené v odpadní vodě 1 a 10 m od nátokové zóny v místech S1 a S10 (viz obr. 2.)

Tabulka č. 2. Průtoky a teploty odpadní vody v r. 2016

Datum	Přítok / l. s ⁻¹	T ₁ / °C	T ₁₀ / °C
29. března	0,288	8,6	7,5
28. dubna	0,163	7,2	7,0
27. května	0,016	18,4	16,6
30. června	0,112	20,0	18,0
3. srpna	0,268	20,0	19,5
30. srpna	0,170	20,0	19,5
29. září	0,140	14,5	14,1
1. listopadu	0,076	8,7	8,2

^(a) T₁ a T₁₀ – teploty změřené v odpadní vodě 1 a 10 m od nátokové zóny v místech S1 a S10 (viz obr. 2.)

Vzorky odpadní vody byly odebírány pomocí plastové trubice na odběr kapalných vzorků. Odpadní voda byla vždy odebrána po okraj plastových vzorkovnic.

Pro odběr sedimentu byla použita odběrová sonda. Vzorek byl odebrán z hloubky 5 cm a uložen do plastové vzorkovnice.

Dále byl odebírán vzorek rákosu obecného. Jako nadzemní část bylo odebíráno stéblo, list, popřípadě i květ. Z každého vzorkovacího místa bylo vždy odebráno 10 kusů nadzemních částí rostlin. Podzemní část (oddenek s kořeny) byl vykopnut motykou. Ze vzorkovacích míst bylo vždy odebíráno 5 kusů oddenků. Vzorky rákosu byly vloženy do uzavíratelných PET sáčků.

Vzorky byly následně převezeny do laboratoře stopové prvkové analýzy na Zemědělskou fakultu Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Vzorky byly očištěny a poté sušeny za laboratorní teploty (20 °C) po dobu 14 dnů. Odpadní voda byla zakonzervována 2 ml koncentrované HNO₃ (na 250 ml vzorku) a uložena do lednice.

Důkladně promíchané vzorky odpadní vody byly přímo analyzovány AAS.

Vzorky sedimentů byly homogenizovány pomocí třecí misky s tloučkem. Rozmělněný sediment byl proset přes síto o velikosti ok 0,5 mm, kde došlo k odstranění přebytečné organické hmoty a kamenů. Dále byl připraven výluh ve zředěné HNO₃. Na analytických vahách byly do plastové nádobky odváženy 4 g vzorku. Ke vzorku bylo přidáno 50 ml HNO₃ o koncentraci 2 mol/l. Po okyselení sedimentů byly vzorky vloženy do třepačky na dobu 6 hod. Následně byla provedena filtrace za sníženého tlaku. Pro filtraci byla využita aparatura Millipore S. A. Jako filtrační materiál byl použit membránový filtr ze slisovaných skleněných vláken o velikosti pórů 0,4 μm. Vzorek byl převeden do odměrné baňky na 50 ml a doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

Vzorky rákosu byly po usušení rozemlety v laboratorním mlýnu. Nadzemní biomasa byla drcena po dobu 3 min. Podzemní biomasa byla drcena po dobu 5 min. Před měřením na AAS bylo nutné provést mikrovlnný rozklad. Do nádobek bylo odváženo 0,5 g vzorku. K vzorku bylo přidáno 10 ml koncentrované HNO₃. Na mikrovlnném mineralizátoru byl zvolen program rozkladu rostlinného materiálu. Nejdříve byla po dobu 20 min pozvolna zvyšována teplota a tlak uvnitř nádobek sloužících k rozkladu vzorků. Následovala fáze trvající 10 min, kdy zařízení pracovalo při maximálním výkonu. Poté probíhala fáze chlazení (5 min). Po mikrovlnném rozkladu byl vzorek doplněn demineralizovanou vodou na 50 ml. Vzorky připravené k měření byly uchovávány v lednici.

3.5 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je metodou stopové prvkové analýzy vhodnou pro stanovení více než 60 prvků (převážně kovových). Umožňuje stanovení prvku i v přítomnosti velkého přebytku doprovodných látek bez složitějších separací a úprav. Tato okolnost podstatně zkracuje dobu analýzy. Předpokladem je převedení látky z roztoku do formy volných atomů v plynné fázi (Holzbecher a Churáček a kol., 1987).

Metoda je založena na selektivní absorpci monochromatického záření volnými atomy prvku v základním elektronovém stavu (Křížek a Šíma, 2015). Volné atomy v plynném stavu jsou schopny podle Kirchhoffova zákona absorbovat záření těch vlnových délek, které samy vyzařují (Zýka a kol., 1998). Absorpci světelného kvanta přechází atom do vzbuzeného stavu (jeho valenční elektrony přecházejí do vyšších energetických hladin). Atom v excitovaném stavu je nestabilní a během zlomku sekundy se vrací do původního stavu, přičemž se zbavuje přebytečné energie (například emisí fluorescenčního záření). Prvek se stanovuje při vlnové délce tzv. rezonanční čáry odpovídající přechodu atomu mezi základním a excitovaným stavem. Z rezonančních čar se obvykle používají ty, které odpovídají přechodu s největší pravděpodobností, při nichž je absorpce záření nejvyšší tzn. přechod elektronu ze základního stavu na první excitovanou hladinu (Křížek a Šíma, 2015).

Záření vysílané zdrojem prochází absorbujícím prostředím, kde jsou přítomny atomy stanovovaného prvku, zde je zeslabováno a dopadá na detektor, kterým je nejčastěji fotonásobič. Zeslabené záření je úměrné množství atomů v jednotce objemu absorbujícího prostředí, tedy koncentraci (Drbal, 1989). Převod analytu z roztoku do formy volných atomů (proces atomizace) může probíhat následujícími způsoby:

- a) plamenovým
- b) bezplamenovým – elektrotermicky (grafitové kyvety)
- c) generováním studených par (Hg)
- d) procesem generování a následné atomizace těkavých hydridů (As, Se, Sb) (Komárek, 2000).

Při stanovení olova byl využit elektrotermický způsob atomizace. Výhodou elektrotermické atomizace oproti plamenové je dosažení vyšší citlivosti (meze detekce v řádu setin ppb) (Higson, 2004). Zdrojem záření je v AAS výbojka s dutou katodou. Jde o evakuovanou skleněnou baňku plněnou plynem, nejčastěji neonem nebo argonem. Uvnitř výbojky je dutá katoda vyrobená z kovu, který je stanovován, v našem případě tedy z olova. Nad katodou je umístěna prstencová anoda vyrobená z těžkovatelného materiálu. Na elektrody je přiváděno napětí 200-600 V. Tím dochází k ionizaci plnicího plynu. Záření je vedeno pomocnou optikou přístroje na atomizátor (Pavelka et al., 1990). Použití grafitové kyvety poprvé popsal Boris L'vov v r. 1960. Hlavním materiálem na výrobu elektrotermického atomizátoru je pyrolytický grafit nebo polykrystalický elektrografit (Welz a Sperling, 1999). Mohou

být použity i těžkotavitelné kovy - Ta, W, Mo. Elektrotermické atomizátory jsou zařízení vyhřívaná na potřebnou teplotu elektrickým proudem (Černohorský, 1997). Dnes se dává přednost uzavřenému typu atomizátorů ve tvaru trubky, jelikož nedochází k úniku par, jak tomu bývá v otevřeném systému. Grafitová kyveta je maximálně 5 cm dlouhá a její průměr bývá do 1 cm (Higson, 2004). V naší studii byly používány kyvety dlouhé 2,5 cm s vnitřním průměrem 0,5 cm. Grafitová píčka je podélně uchycená a dávkovací otvor se nachází uprostřed. Hlavice elektrotermického atomizátoru musí být neustále chlazená vodou. Pracuje se v ochranné atmosféře argonu o čistotě 99,998 % z důvodu omezení oxidace atomizátoru za vysokých teplot. Vzorky se dávkuje nejčastěji v kapalném stavu. Do grafitové kyvety je dávkováno 10-50 µl vzorku (Welz a Sperling, 1999). Teplotní program ET-AAS analýzy má několik fází. Každá teplotní fáze je charakterizována rychlostí nárůstu teploty, konečnou teplotou a dobou, po kterou je tato teplota udržována (Černohorský, 1997).

Teplotní program ET-AAS

- Fáze sušení – kapalný vzorek je obvykle sušen při teplotě 130-150 °C po dobu 40 s (Welz a Sperling, 1999). U našich vzorků jsme zvolili teplotu 120 °C po dobu 30 s.
- Fáze pyrolýzy – ze vzorku jsou v této fázi odstraněny interferující složky. Musí se volit taková teplota, aby nedošlo k vytěkání analytu. Maximální teplotu určuje tzv. křivka atomizace (Zýka a kol., 1988). Doba pyrolýzy trvala 20 s a teplota byla 450 °C.
- Fáze atomizace – jediná fáze, která neprobíhá v atmosféře argonu. Teplotu určuje atomizační křivka (Černohorský, 1997). Fáze atomizace trvala 3 s a teplota byla 1200 °C.
- Fáze čištění – v této fázi dochází k odstranění zbytků vzorku, které v kyvetě mohly zůstat po atomizaci. Tato fáze probíhá při teplotě o něco vyšší ve srovnání s teplotou atomizace. Nicméně se nedoporučuje používat zbytečně vysoké teploty, které mohou zkracovat životnost atomizátoru (Černohorský, 1997). Teplota při čištění atomizátoru byla nastavena na 2500 °C po dobu 3s.

Paprsek procházející absorpčním prostředím (vzorkem) může být zeslabován nejen atomovou absorpcí, ale i absorpcí molekulární nebo rozptylem na nevypařených částicích. Toto zeslabení zvyšuje absorbanci a je příčinou vyšších

výsledků. Při stanovení nepatrných koncentrací může být zdrojem pozitivních chyb. Z tohoto důvodu jsou přístroje vybaveny Zeemanovou nebo deuteriovou korekcí pozadí. Tím lze eliminovat nescifickou absorpci. V našem případě byla využita deuteriová lampa, jejíž kontinuální záření prochází vzorkem současně se zářením z výbojky s dutou katodou. Absorpce tohoto záření je na detektoru odečítána od absorpce měřené na spektrální čáře daného prvku (Welz a Sperling, 1999).

3.5.1 Charakteristiky metody stanovení olova

Před vlastním měřením vzorků byly určeny základní charakteristiky metody stanovení Pb, které jsou shrnuty v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3. Charakteristiky metody stanovení olova pomocí ET-AAS

Charakteristika	Hodnota
Přesnost (CRM) [%]	98,26
Preciznost (opakovatelnost) [%]	2,28
Mez stanovitelnosti ^{a)} [µg/l]	0,396
Mez detekce ^{a)} [µg/l]	0,119
Citlivost [s.l/µg]	0,00954
Korelační koeficient	0,9996
Lineární dynamický rozsah [µg/l]	0,396 - 10

^{a)} vyjádřeny jako koncentrace při dávkování 20 µl kapalného vzorku

Přesnost (podle terminologie platné do roku 2008 správnost) byla určena za využití certifikovaného referenčního materiálu SPS-WW2 (Spectrapure Standards, Oslo, Norsko) (Plzák, 2009). Její hodnota činí 98,26 %. Preciznost (podle starší terminologie přesnost) byla vyjádřena jako opakovatelnost stanovení Pb ve stejném certifikovaném referenčním materiálu (Plzák, 2009). Její hodnota činí 2,28 %. Mez stanovitelnosti je 0,396 µg/l a hodnota meze detekce je 0,119 µg/l. Tyto charakteristiky byly určeny na základě 3σ a 10σ kritéria po předchozím proměření kalibrace (0-100 µg/l). Citlivost (směrnice kalibrace) byla určena na základě kalibrační řady 0-10 µg/l. Hodnota citlivosti je 0,00954 s.l/µg. Korelační koeficient činí 0,9996. Lineární dynamický rozsah je dán intervalem koncentrací 0,396-10 µg/l.

3.6 Vlastní měření

Pro vlastní stanovení bylo nutné vždy připravit standardní roztok Pb pro vytvoření kalibrační řady. Při analýzách odpadních vod byl připraven zásobní roztok o koncentraci 10 ppb a pro vzorky sedimentů o koncentraci 50 ppb. K přípravě kalibračního roztoku byl použit ICP multi - element standard solution (Merck, Darmstadt, Německo). Obr. č. 3. znázorňuje spektrometr, na kterém stanovení Pb probíhalo.



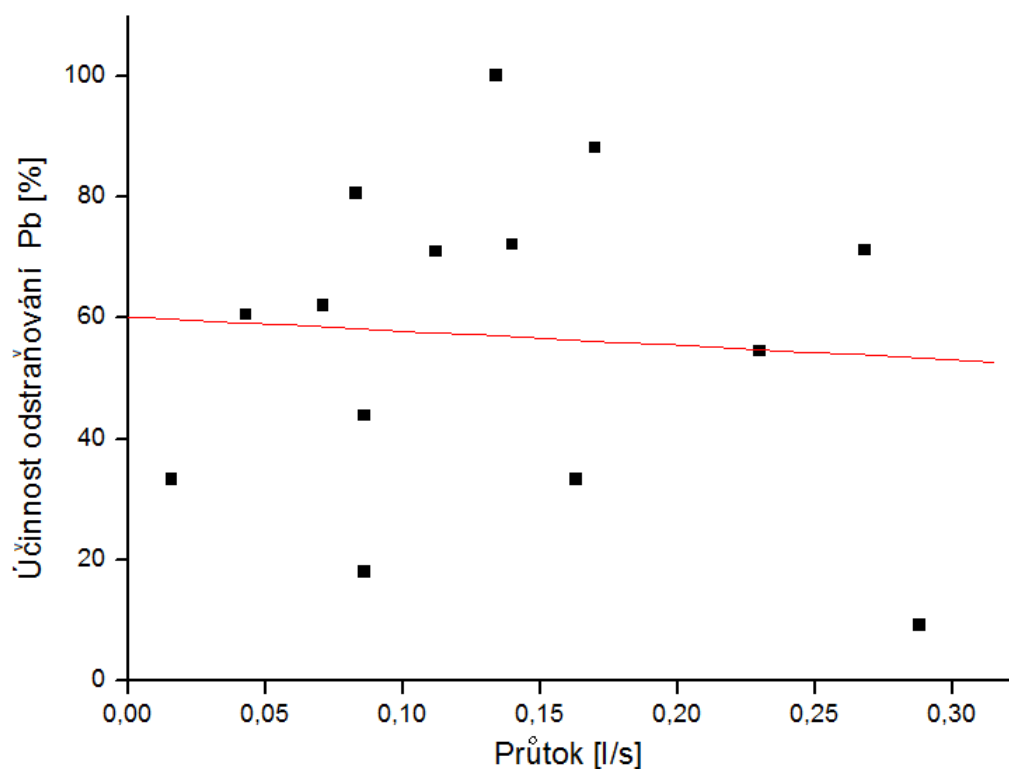
Obrázek č. 3. AAS Thermo Scientific iCE 3500 (Pomijová, 2015)

Nejprve byla vytvořena metoda pro olovo, která byla následně uložena do knihovny metod a dále používána. Byl nastaven teplotní program elektrotermické atomizace pro olovo (viz kapitola 3.5). Jako blank a zředovací roztok byla použita demineralizovaná voda. Při měření nebyl používán modifikátor matrice. Do atomizátoru bylo pomocí automatického dávkovače dávkováno vždy 20 μ l vzorku. Vzorky byly měřeny při vlnové délce 217,0 nm. Zdrojem primárního záření byla výbojka s dutou katodou. Měření bylo vždy třikrát opakováno. Byla využívána deuteriová korekce nespecifické absorpce pozadí. Při analýzách sedimentů a rostlinné biomasy byly koncentrace vyjadřovány v mg/kg sušiny vzorku.

4 Výsledky a diskuze

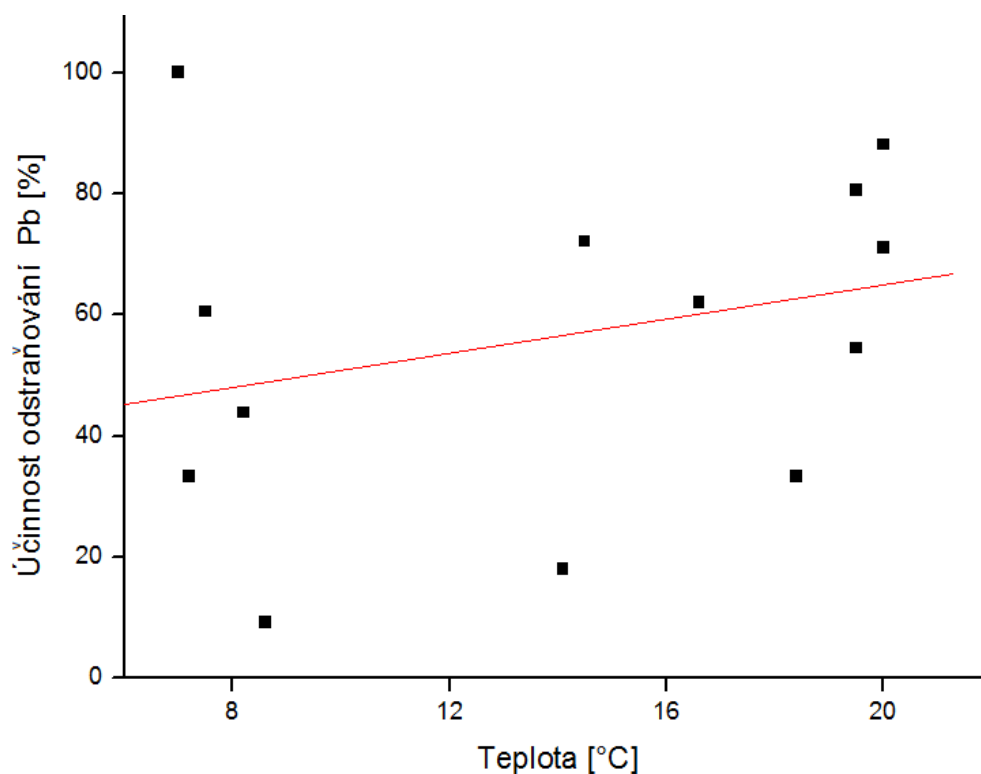
4.1 Účinnost odstraňování olova v závislosti na průtoku a teplotě

Na základě koncentrací Pb na přítoku a na odtoku byla spočítána účinnost jeho odstraňování v KČOV Slavošovice. Dále byla určována míra korelace mezi účinností odstraňování Pb a průtokem a teplotou odpadní vody. Obr. č. 4. popisuje, jak průtok ovlivňuje účinnost odstraňování Pb. Byl zjištěn korelační koeficient regresní závislosti, který je $-0,071$. Veličiny jsou tudíž na sobě téměř nezávislé. Účinnost odstraňování olova prakticky není ovlivňována průtokem odpadní vody.



Obrázek č. 4. Závislost účinnosti odstraňování olova na průtoku

Obr. č. 5. znázorňuje, jak je ovlivněna účinnost odstraňování Pb teplotou odpadní vody. Korelační koeficient pro tuto závislost je $0,29$, což odpovídá slabé korelaci. Teplota ovlivňuje účinnost odstraňování pouze v malé míře.



Obrázek č. 5. Závislost účinnosti odstraňování olova na teplotě

Korelační koeficient regresních závislostí (r) může nabývat hodnot $\{-1,1\}$.

- $r = -1 \Rightarrow$ nepřímá závislost
- $r = 0 \Rightarrow$ nezávislost
- $r = 1 \Rightarrow$ přímá závislost

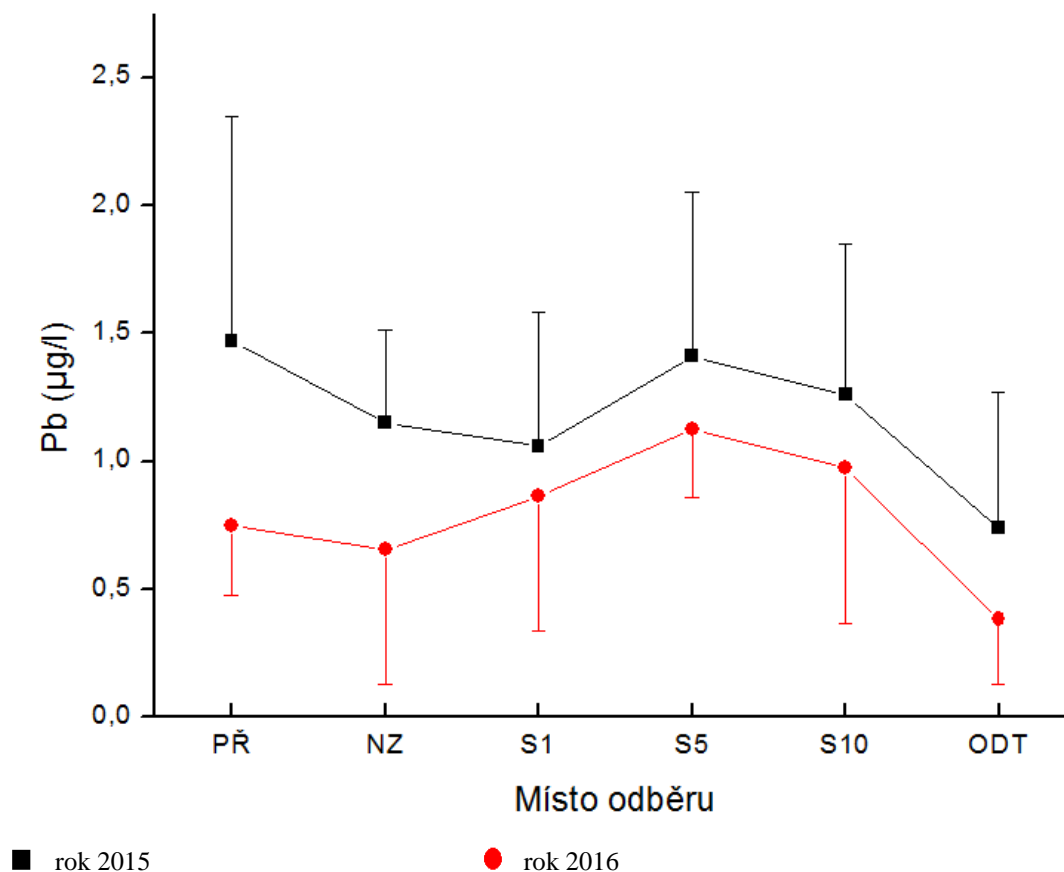
Pokud korelační koeficient (r) nabývá hodnot 0-0,3, jde o slabou korelaci; 0,4-0,6 odpovídá střední korelaci; hodnoty 0,7-0,8 představují silnou korelaci a nad 0,9 jde o velmi silnou korelaci

(https://wikisofia.cz/index.php/Korela%C4%8Dn%C3%AD_a_regresn%C3%AD_anal%C3%BDza).

4.2 Stanovení olova v odpadní vodě

Vzorky odpadní vody z KČOV Slavošovice byly odebírány v letech 2015 a 2016 od března do září celkem vždy osmkrát za rok. Odběrová místa byla na přítoku, odtoku, v nátokové zóně a uvnitř vegetačního pole (1, 5 a 10 m od nátokové zóny). Průměrné koncentrace olova v odpadní vodě byly vyneseny do grafu (obr. č. 6.). Grafy byly vytvořeny v programu Origin 6.0 Professional. Variabilitu dat charakterizuje směrodatná odchylka výběru (SD - Standard Deviation).

Odstraňování olova v roce 2015 popisuje obrázek č. 6. Koncentrace olova na přítoku byla $1,47 \pm 0,88 \mu\text{g/l}$ a na odtoku $0,74 \pm 0,53 \mu\text{g/l}$. Účinnost odstraňování olova v KČOV Slavošovice v roce 2015 byla 49,7 %. Odstraňování olova v roce 2016 znázorňuje obrázek č. 6. Koncentrace olova v odpadní vodě byly nižší než v předchozím roce. Koncentrace na přítoku činila $0,75 \pm 0,27 \mu\text{g/l}$ a na odtoku $0,38 \pm 0,25 \mu\text{g/l}$. Účinnost odstraňování byla podobná jako v předchozím roce (48,7 %).



Obrázek č. 6. Odstraňování olova v profilu kořenové čistírny v r. 2015 a 2016

Z obr. č. 6. je patrné, že křivky získané pro výsledky z obou let mají podobný průběh v celém profilu kořenové čistírny. Malý podíl olova (17 %) je eliminován již ve fázi předčištění. Potom dochází k odstranění olova mechanismem srážení ve formě PbS především na počátku vegetačního pole. Vyšší koncentrace Pb byla v odpadní vodě v místech S5 a S10 oproti místu S1. Tyto rozdílné hodnoty koncentrací mohou být způsobeny částečným rozpouštěním vysrážených forem Pb z místa S1. Nejnižší koncentrace byly pokaždé zjištěny v odpadní vodě na odtoku.

Průměrná účinnost odstraňování olova z odpadní vody v KČOV Slavošovice z období 2015-2016 je 49,2 %. Tato hodnota koresponduje s výsledky Kumariho a Tripathiho (2015). Naše účinnost je 1,9× vyšší, než zjistili Kröpfelová et al. (2009), kteří prováděli monitoring těžkých kovů na stejné kořenové čistírně v létech 2006-2008. Hodnota účinnosti odstraňování tehdy byla 25,7 %. Koncentrace Pb byla v létech 2006-2008 na přítoku 3,66 µg/l a na odtoku 2,72 µg/l.

Vymazal et al. (2007) ve Slavošovicích v roce 2004 provedli monitoring v odpadní vodě, kde byla koncentrace Pb na přítoku 3,5 µg/l a na odtoku 11,2 µg/l, což mohlo být způsobeno lokální kontaminací. Z těchto hodnot lze usuzovat, že v uvedeném období olovo nebylo v KČOV Slavošovice odstraňováno z odpadní vody, nýbrž bylo naopak vymýváno. Z výsledků můžeme zaznamenat i mírné výkyvy účinnosti odstraňování, což mohly způsobit nadměrné srážky v roce 2004. Nižší účinnost odstraňování Pb (29 %) byla zaznamenána rovněž u Vymazala a Březinové (2015), kteří stanovovali těžké kovy v KČOV osazené chrastricí rákosovitou nacházející se v Čičenicích v jižních Čechách.

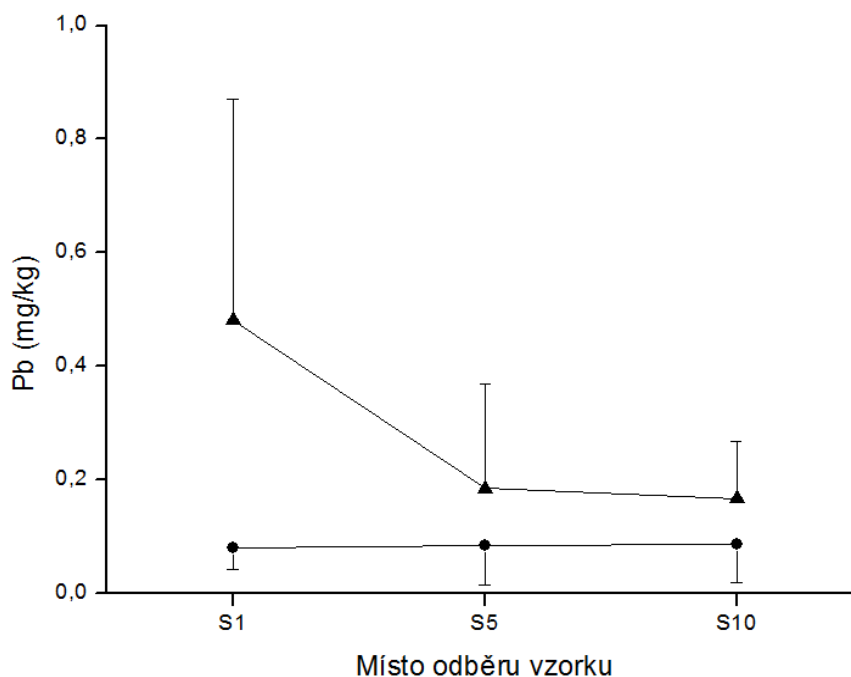
Nicméně vyšší hodnoty účinnosti odstraňování Pb zjistili Kröpfelová et al. (2009) pro KČOV Břehov a KČOV Mořina. Účinnost odstraňování v KČOV Břehov byla 78 %. Koncentrace olova v odpadní vodě v KČOV Břehov byla na přítoku (13,2 µg/l) i na odtoku (2,9 µg/l) výrazně vyšší než ve Slavošovicích. KČOV Mořina odstraňovala olovo nejúčinněji (84,2 %). Koncentrace olova na přítoku zde byla 15,6 µg/l a na odtoku 2,46 µg/l. Koncentrace olova v odpadní vodě na přítoku byla 15× vyšší než ve Slavošovicích.

Účinnost odstraňování (49,2 %) se rovněž neshoduje s výsledky Vymazala a Krásy (2003), kteří zjistili 97,7 % eliminaci Pb z odpadní vody v KČOV v Nučicích u Prahy. Koncentrace na přítoku byla mnohonásobně vyšší (120 µg/l). Vyšší účinnost (88 %) zjistili i Gikas et al. (2013). Koncentrace olova na přítoku byla 2 mg/l a po čištění v rákosovém poli byla koncentrace olova na odtoku 0,21 mg/l.

Odpadní vodu z KČOV Slavošovice lze bez rizika vypouštět do nedalekého potoka. Hodnoty koncentrace Pb na odtoku odpovídají limitům pro odpadní vody určené pro vypouštění do toku. Odpadní voda na odtoku nepřesahuje ani koncentrace uvedené v pražském kanalizačním řádu (viz kapitola 2.1.7.).

4.3 Stanovení olova v rákosu obecném

Jak bylo zmíněno v kapitole 3.4., odběr biomasy byl proveden v roce 2016. Místa S1, S5 a S10 jsou odběrová místa ve vegetačním poli ve vzdálenostech 1, 5 a 10 m od nátokové zóny. Výsledné koncentrace byly zprůměrovány a vyjádřeny v mg/kg sušiny vzorku. Obrázek č. 7. znázorňuje koncentrace olova v nadzemní a podzemní biomase v závislosti na místě odběru.



● nadzemní biomasa - květ, stonek, list ▲ podzemní biomasa - oddenky, kořeny

Obrázek č. 7. Koncentrace olova v nadzemní a podzemní biomase rákosu obecného

Největší koncentrace olova ($0,48 \pm 0,39$ mg/kg) byla zaznamenána v podzemní biomase v místě S1 tedy v místě nejbližším od nátokové zóny. Zde kořeny a oddenky absorbovaly nejvyšší podíl olova. V místech S5 a S10 byly zaznamenány koncentrace $0,18 \pm 0,18$ mg/kg a $0,17 \pm 0,10$ mg/kg. Průměrná koncentrace v podzemní biomase byla $0,28$ mg/kg.

U nadzemní biomasy byl zaznamenán mírný nárůst koncentrace Pb v závislosti na vzdálenosti od nátokové zóny. V místě S1 byla koncentrace $0,080 \pm 0,038$ mg/kg a v místě S10 $0,087 \pm 0,068$ mg/kg. Průměrná koncentrace v nadzemní biomase byla $0,084$ mg/kg.

Vyšší koncentrace Pb v rákosu obecném zjistili Vymazal et al. (2009), kteří stanovovali stopové prvky v rákosu obecném ve čtyřech kořenových čistírnách v České republice. Koncentrace v nadzemní biomase byla zprůměrována a činila 0,17 mg/kg. Koncentrace v podzemní biomase byla 1,79 mg/kg. Hodnota koncentrace Pb v podzemní biomase byla 6,3× vyšší a v nadzemní 2× vyšší, než byla zjištěna ve Slavošovicích.

Vyšší koncentrace v biomase zaznamenali i Vymazal et al. (2007). Ze zjištěných údajů vyplývá, že rákos obecný i chrastice rákosovitá akumulují těžké kovy obdobně. Koncentrace v nadzemní biomase a v podzemní biomase byla (0,18 mg/kg a 2,5 mg/kg).

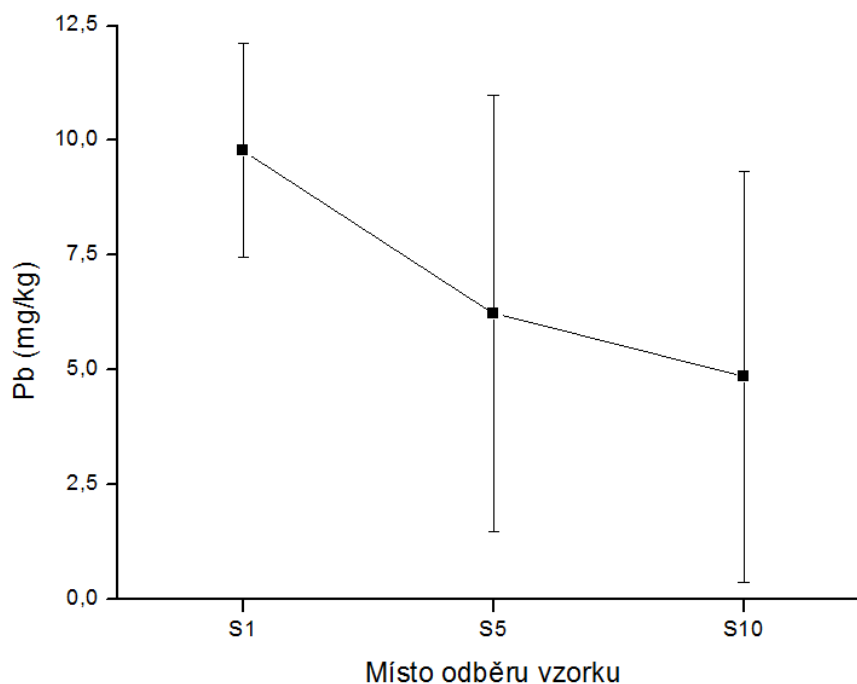
Vyšší koncentraci Pb (0,17 mg/kg) v nadzemní biomase rákosu obecného zaznamenali i Obarska-Pempkowiak et al. (2002), což se shoduje s výsledky Vymazala et al. (2009) a Vymazala (2007). Naopak nižší obsah Pb byl zjištěn Obarskou-Pempkowiak et al. (2002) v kořenech orobince širokolistého (0,18 mg/kg), což je 1,5× nižší koncentrace, než byla zjištěna v KČOV Slavošovice. Vyšší koncentrace Pb zaznamenali v rostlinách odebraných z vegetačního pole u odtoku. To se neshoduje výsledky z této práce, jelikož nejvyšší koncentrace Pb byly zaznamenány u rostlin odebíraných v blízkosti nátokové zóny.

Vyšší obsah Pb v biomase zjistili i Janadeleh et al. (2016), kteří v kořenech rákosu zaznamenali 8 mg/kg. V nadzemní biomase stanovili 4 mg/kg Pb.

Naše hodnoty koncentrací Pb v biomase odpovídají limitům, které platí pro mokřadní rostliny v kořenových čistírnách odstraňujících olovo z kontaminovaných odpadních vod (0,1-0,5 mg/kg) (Kadlec a Wallace, 2009). Koncentrace olova v nadzemní biomase nepřesahuje limit koncentrace Pb v běžných půdách. Z tohoto důvodu je možné ji použít na kompost nebo spálit.

4.4 Stanovení olova v sedimentech

Sedimenty byly odebírány z vegetačního pole ve vzdálenostech 1, 5 a 10 m od nátokové zóny v hloubce 5 cm. Hodnoty koncentrací byly zprůměrovány a vyjádřeny v mg/kg sušiny vzorku. Zjištěné hodnoty byly vyneseny do grafu (obr. č. 8.).



Obrázek č. 8. Koncentrace olova v sedimentech v závislosti na místě odběru

Nejvyšší koncentrace byla zjištěna v místě S1 ($9,79 \pm 2,32$ mg/kg), což potvrzuje předpoklad Šímy (2014), který tvrdí, že procesy podílející se na úpravě vody v umělém mokřadu jsou neúčinnější na začátku vegetačního pole, kde bývá odstraněn největší podíl kontaminantů z odpadní vody. Ve vzdálenostech 5 a 10 m od nátokové zóny byly koncentrace olova $6,23 \pm 4,76$ mg/kg a $4,86 \pm 4,48$ mg/kg. Průměrná koncentrace v sedimentech je tedy 6,96 mg/kg. Nicméně Obarska-Pempkowiak et al. (2002) zjistili vyšší obsah olova v sedimentech u odtoku (62,9 mg/kg). Koncentrace olova v sedimentech na přítoku měla poloviční hodnotu (31,3 mg/kg). Tyto rozdílné výsledky mohou souviset s rozmístěním různých mokřadních rostlin ve vegetačním poli a s jinými technickými parametry kořenové čistírny Bielkowo.

Vymazal et al. (2010) naopak zjistili obdobnou závislost akumulace olova do sedimentů. Nejvyšší koncentrace stanovili v sedimentech na začátku vegetačního pole, nižší hodnoty uprostřed a nejnižší hodnoty koncentrace v sedimentech u odtoku. Studii prováděli v roce 2008 na sedmi kořenových čistírnách v České republice. Nejvyšší koncentraci zjistili v KČOV Mořina (123 mg/kg) v sedimentech na přítoku. Ve Slavošovicích rovněž provedli monitoring sedimentů. Koncentrace Pb v sedimentech na přítoku byla 18 mg/kg. Průměrná koncentrace v sedimentech byla 12,7 mg/kg. Tato hodnota je 1,8× vyšší než průměrná koncentrace Pb, zjištěna v rámci této studie.

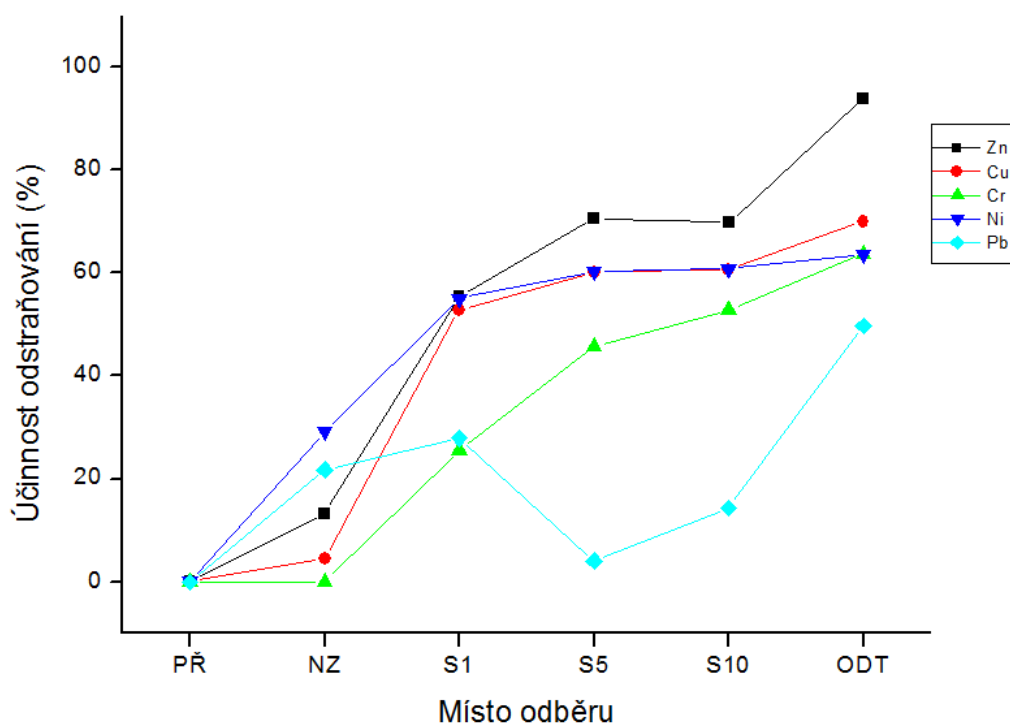
Janadeleh et al. (2016) zjistili průměrnou koncentraci v sedimentech 48 mg/kg v KČOV Hor al-Azim osázené rákosem obecným a chřasticí rákosovitou. Hodnota z této kořenové čistírny je 7× vyšší, než byla zjištěna ve Slavošovicích.

V porovnání s kontaminovanými sedimenty studovanými v celosvětovém měřítku jsou hodnoty naměřené v této práci nepatrné. Říční sedimenty kontaminované elektronickým odpadem (E-waste) v Číně obsahovaly 28-590 mg/kg olova. Sedimenty v oligotrofním jezeře v Dánsku obsahovaly 361 mg/kg Pb. Sedimenty nedaleko dolu na těžbu stříbra v Kanadě obsahovaly až 1800 mg/kg olova (Vymazal et al., 2010).

Sedimenty z KČOV Slavošovice nepřesahují limit koncentrace olova v běžných půdách (60 mg/kg) (Vyhláška 153/2016 Sb.)

4.5 Stanovení dalších těžkých kovů

V rámci této diplomové práce byly v roce 2016 stanoveny i další těžké kovy (Cu, Zn, Cr, Ni) v odpadní vodě, sedimentech a v rákosu obecném. Tyto kovy mohou v KČOV (podobně jako olovo) podléhat řadě reakcí. Tím dochází ke změně jejich toxicity, rozpustnosti a mobility. Těžké kovy reagují uvnitř mokřadu se sulfanem (H_2S) za vzniku nerozpustných sulfidů. Měď reaguje se sulfanem za vzniku CuS , Cu_2S nebo $CuFeS_2$. Ze zinku vzniká ZnS . Nikl reaguje s H_2S za vzniku sulfidu nikelnatého (NiS). Nikl může být stejně jako olovo akumulován do sedimentů ve formě uhličitanů (Vymazal et al., 2010). Rostliny potřebují k růstu a ke svému životnímu cyklu kromě makronutrientů i esenciální mikronutrienty (Fe, Mn, Mo, Cu, Zn, Ni). Z tohoto důvodu přijímají těžké kovy do buněk, kde je ukládají zejména do buněčné stěny. Aktivním transportem bývají dopraveny až do cytosolu a do organel (vakuol), kde jsou převedeny na méně toxické formy (Brooks, 1998). Obrázek č. 9. porovnává účinnosti odstraňování těžkých kovů v různých částech kořenové čistírny.



Obrázek č. 9. Účinnost odstraňování těžkých kovů v různých částech kořenové čistírny

Z obr. 9 je patrné, že účinnost odstraňování těžkých kovů z odpadní vody klesá v pořadí: Zn > Cu > Ni > Cr > Pb. Obdobný trend je zřejmý i při porovnání koncentrací těchto kovů v odpadní vodě na přítoku.

Míra odstranění značně kolísá mezi jednotlivými kovy. To potvrzují i výsledky Šímy et al. (2016). Alkalické kovy a kovy alkalických zemin jsou odstraňovány s nízkou účinností. Míra eliminace u Li, Sr a Rb byla (43,9; 27,7 a 21,5 %). Horší účinnost byla zjištěna i pro Co (20,9 %). Šíma et al. (2015) provedli ve Slavošovicích monitoring rtuti v odpadní vodě, rostlinách a v sedimentech. Účinnost odstraňování byla vyšší než u olova (63,7 %). Koncentrace Hg na přítoku byla 0,157 µg/l a na odtoku 0,057 µg/l, což jsou nižší koncentrace, než byly zjištěny u olova. Nižší koncentrace byla zjištěna i v sedimentech 0,151 mg/kg. Nicméně zajímavé zjištění je, že vyšší koncentrace Hg zjistili v nadzemních částech rákosu (0,0105 mg/kg) než v podzemních (0,0081 mg/kg) v místě 1 m vzdáleném od nátokové zóny. U rtuti může docházet k bioakumulaci, která může způsobovat jiné chování tohoto prvku uvnitř mokřadu v porovnání s ostatními těžkými kovy.

Z výsledků této práce je zřejmé, že kořenovou čistírnu Slavošovice (umělý mokřad s podpovrchovým horizontálním tokem) lze využít pro účinné odstranění

zejména Zn, Cu, Ni, Cr, Pb a Hg z obecných odpadních vod. Vyšší účinnosti by se mohlo dosáhnout vysázením více druhů mokřadních rostlin v jednom vegetačním poli.

Vymazal et al. (2007) a Vymazal et al. (2009) zjistili, že těžké kovy jsou přednostně akumulovány do kořenů a oddenků a postupně jsou zabudovány do listů a stonků. Pokud by byla ve vzorcích z této studie měřena koncentrace těžkých kovů v různých částech rákosu, tak by byla pravděpodobně zjištěna obdobná závislost. Nicméně výsledky z této práce potvrzují, že těžké kovy (Cu, Zn, Ni, Cr a Pb) bývají přednostně akumulovány do sedimentů, v menších koncentracích do podzemních částí rostlin a v nepatrných koncentracích do částí nadzemních. Nejvyšší koncentrace těchto kovů byla obdobně jako u olova v odběrovém místě S1. Na začátku vegetačního pole je tedy nejvyšší účinnost odstraňování těchto kovů z odpadní vody. Zde dochází k jejich vysrážení ve formě sulfidů. Tento proces patří mezi nejúčinnější při odstraňování těžkých kovů uvnitř kořenové čistírny.

Koncentrace Cu, Zn, Ni, Cr a Pb v nadzemní biomase byla vždy nižší než v podzemní biomase. Nicméně koncentrace těchto kovů v nadzemních částech (listy, stonky) mírně narůstala s větší vzdáleností směrem od nátokové zóny. Nejvyšší koncentrace v nadzemní biomase byla zjištěna pro zinek (58,89 mg/kg), což je 727× vyšší hodnota koncentrace, než byla zjištěna u olova. V nadzemní biomase byly ve srovnání s Pb zjištěny vyšší koncentrace Cu, Ni a Cr.

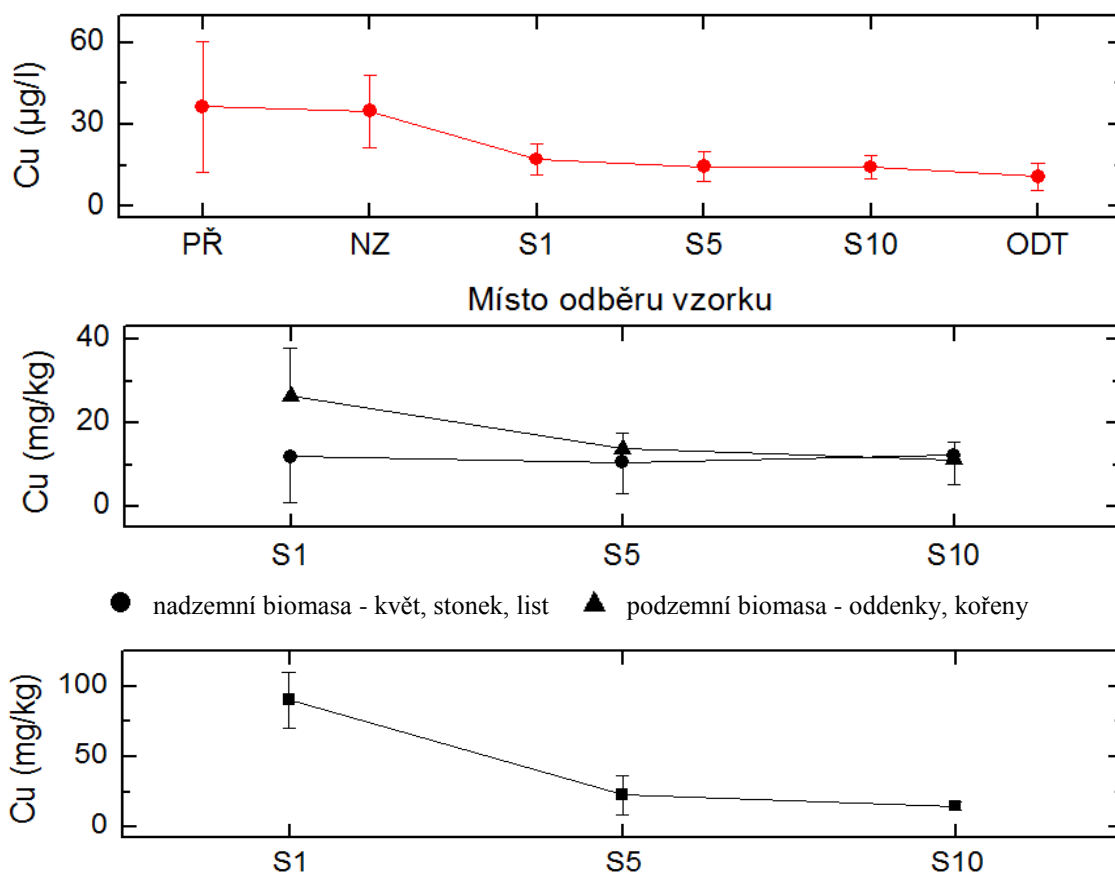
Stejně jako u olova s větší vzdáleností od nátokové zóny klesá akumulace ostatních těžkých kovů do podzemní biomasy (kořenů a oddenků). Koncentrace jednotlivých kovů v podzemní biomase klesá v pořadí $Zn > Cu > Ni > Cr > Pb$. Koncentrace zinku a mědi v podzemní biomase byla mnohonásobně vyšší oproti olovu. Ani nejvyšší koncentrace Pb v sedimentech (9,79 mg/kg) nepřesahuje koncentrace Cu a Zn v podzemní biomase. Koncentrace Ni a Cr v podzemní biomase byly v místě S1 6,4× a 2× vyšší než u olova.

Koncentrace jednotlivých kovů v sedimentech klesá v pořadí $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr$. Koncentrace zinku v sedimentech byla téměř 20× vyšší než u olova. Lépe se do sedimentu rovněž akumulovala měď, jejíž koncentrace byla 9× vyšší než u olova. Tato přednostní akumulace je dána vyšší koncentrací Zn a Cu na přítoku, která byla 73× a 48,7× vyšší než u Pb. Nicméně olovo se akumulovalo do sedimentu 1,2× a 1,6× lépe než nikl a chrom, přestože koncentrace Ni a Cr byla v odpadní vodě na přítoku 5,6× a 2,7× vyšší než u olova. Účinnost odstraňování je u Ni a Cr vyšší

v porovnání s Pb, z důvodu přednostní akumulace těchto kovů do nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného.

4.5.1 Stanovení mědi v odpadní vodě, rákosu a sedimentech

Koncentrace mědi v odpadní vodě na přítoku byla $36,52 \pm 24,03 \mu\text{g/l}$ a na odtoku $10,94 \pm 5,06 \mu\text{g/l}$. Obrázek č. 10. popisuje koncentraci mědi v odpadní vodě, rákosu obecném a sedimentech v závislosti na místě odběru. Účinnost odstraňování mědi byla 70 %. Tato hodnota je menší, než zjistila Pomijová (2015), která prováděla monitoring odpadní vody v roce 2014 rovněž na KČOV Slavošovice. Její zjištěná hodnota byla 81,9 %. Vysokou účinnost odstraňování Cu zjistil i Morari et al. (91 %) v kořenové čistírně v Padově. Kröpfelová et al. (2009) zaznamenali průměrnou hodnotu odstraňování Cu z odpadní vody 66,5 % u tří kořenových čistíren v České republice. Kořenová čistírna Slavošovice odstraňuje měď 1,6× lépe než v letech 2006-2008, kdy byla účinnost odstraňování mědi z odpadní vody pouze 41,7 %.



Obrázek č. 10. Koncentrace mědi v odpadní vodě, v rákosu obecném a v sedimentech

U nadzemní biomasy je pozorován mírný nárůst koncentrace Cu s větší vzdáleností od nátokové zóny. Tento trend byl pozorován i u olova. Nejvyšší koncentrace v nadzemní biomase byla v místě S10 ($12,29 \pm 6,92$ mg/kg). Průměrná koncentrace v nadzemních částech rákosu je 11,62 mg/kg. Obdobnou hodnotu zjistili ve své studii Vymazal et al. (2007), kteří zjistili průměrnou hodnotu v nadzemní biomase 14,1 mg/kg.

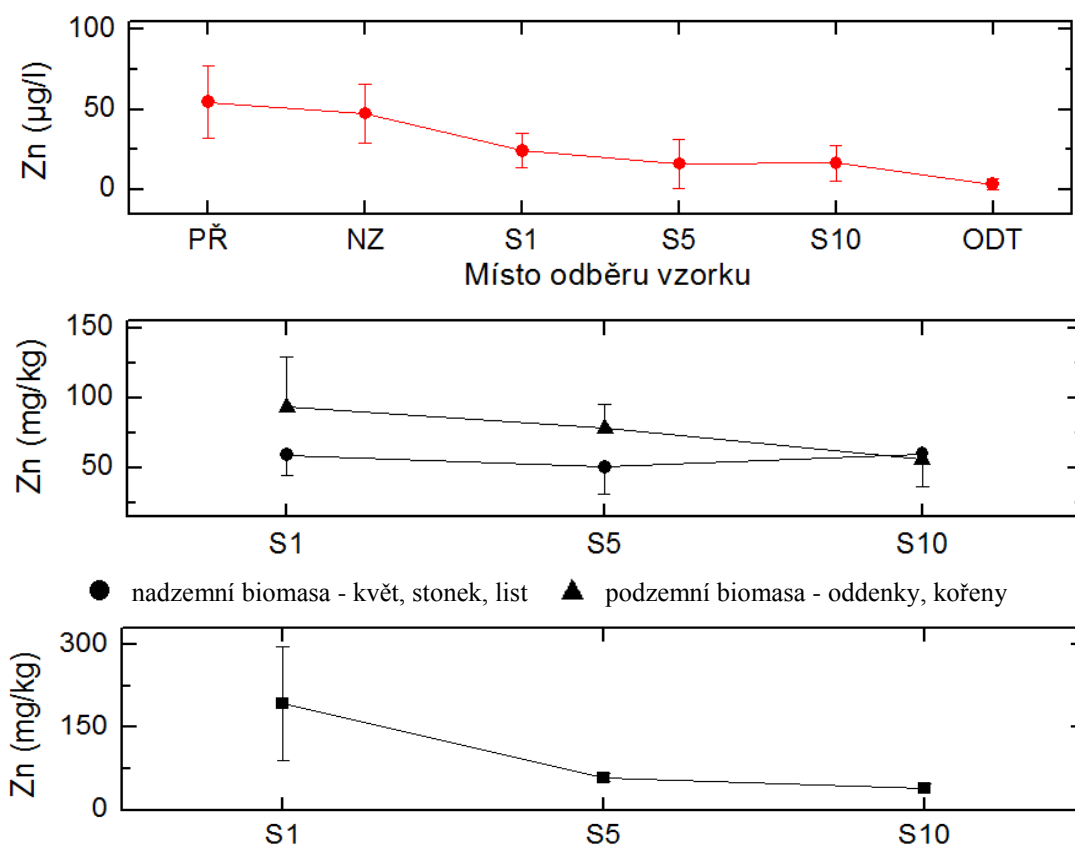
U podzemní biomasy je vidět klesající trend. V místě S1 byla koncentrace Cu $26,42 \pm 11,39$ mg/kg a v místě S10 $11,22 \pm 4,26$ mg/kg. Průměrná koncentrace v podzemní biomase byla 17,14 mg/kg. Podobnou hodnotu koncentrace (18,84 mg/kg) zjistili Morari et al. (2015). Naopak vysokou koncentraci Cu (130,3 mg/kg) v podzemních částech v rákosu zjistili Rycewicz-Borecki et al. (2016). Tato hodnota byla 5× vyšší než naše nejvyšší hodnota zjištěna v místě S1 ($26,42$ mg/kg).

Nejvyšší koncentrace Cu v sedimentech byla v místě S1 ($90,34 \pm 17,4$ mg/kg) Průměrná koncentrace v sedimentech byla $42,74 \pm 12,18$ mg/kg. Vymazal et al. (2010) naměřili ve Slavošovicích nižší průměrnou koncentraci Cu (29 mg/kg). Podobná koncentrace byla zjištěna v KČOV Břehov (36 mg/kg). Vyšší koncentrace Cu v sedimentech byla naměřena v KČOV Mořina (72 mg/kg). Obarska-Pempkowiak et al. (2002) zjistili koncentraci Cu v sedimentech u odtoku (56,2 mg/kg). Tato hodnota je 1,6× nižší než nejvyšší koncentrace zjištěná v místě S1 v rámci této práce.

Koncentrace Cu v sedimentech z KČOV Slavošovice překračuje limit pro běžné půdy (60 mg/kg) (Vyhláška č. 153/2016 Sb.). Z tohoto důvodu by tyto sedimenty neměly být použity na zemědělské půdy.

4.5.2 Stanovení zinku v odpadní vodě, rákosu a sedimentech

Koncentrace zinku v odpadní vodě na přítoku byla $54,72 \pm 22,29$ µg/l a na odtoku $3,33 \pm 3,24$ µg/l. Účinnost odstraňování Zn z odpadní vody je vysoká (93,9 %). Naše hodnoty korespondují se závěry zjištěné Šímou et al. (2016) a Kröpfelovou et al. (2009). Účinnost odstraňování byla v KČOV Břehov 86,0 % a v KČOV Mořina 90,5 %. Nižší hodnoty účinnosti (62,9 %) zaznamenali Kumari a Tripathi (2015) v kořenové čistírně v Indii osázené rákosem a orobincem. Ve vegetačním poli osázeném rákosem obecným byla účinnost odstraňování Zn ještě nižší (55,8 %). Obrázek č. 11. popisuje koncentrace Zn v odpadní vodě, nadzemní a podzemní biomase rákosu obecného a v sedimentech.



Obrázek č. 11. Koncentrace zinku v odpadní vodě, v rákosu obecném a v sedimentech

Koncentrace zinku v podzemní biomase byla $93,24 \pm 36,45$ mg/kg v místě S1 a $56,17 \pm 5,02$ mg/kg v místě S10. Nižší hodnotu zaznamenali Vymazal et al. (2009) ($31,6$ mg/kg).

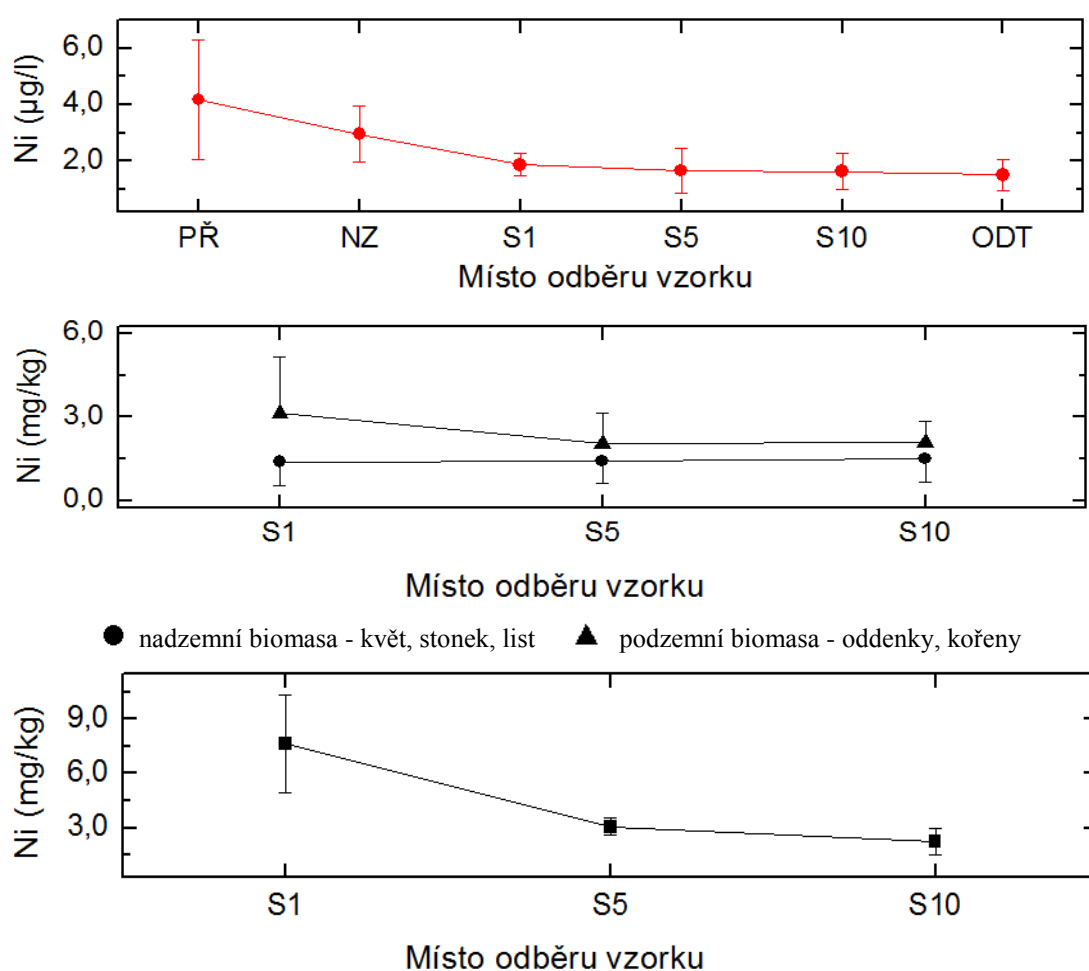
Nižší koncentrace Zn byla v nadzemní biomase $58,94 \pm 14,13$ mg/kg v místě S1 a $59,83 \pm 22,97$ mg/kg v místě S10. Vymazal et al. (2009) v nadzemních částech rákosu obecného zjistili nižší hodnotu $23,6$ mg/kg.

Z obrázků č. 10. a 11. je patrné, že měď a zinek bývají v kořenových čistírnách odstraňovány obdobným mechanismem. Nejvíce byl zinek akumulován do sedimentů. Koncentrace byla nejvyšší v místě S1 ($193,3 \pm 102,5$ mg/kg). Obdobnou koncentraci v sedimentech zaznamenali Obarska-Pempkowiak et al. (2002) (196 mg/kg). Nicméně tato koncentrace byla zjištěna v sedimentech odebraných u odtoku.

Koncentrace Zn v sedimentech v KČOV Slavošovice překračuje limit pro běžné půdy (120 mg/kg) (Vyhláška 153/2016 Sb.). Z tohoto důvodu by tyto sedimenty neměly být použity na zemědělské půdy

4.5.3 Stanovení niklu v odpadní vodě, rákosu a sedimentech

Koncentrace v odpadní vodě na přítoku byla $4,18 \pm 2,11 \mu\text{g/l}$ a na odtoku $1,52 \pm 0,55 \mu\text{g/l}$. Účinnost odstraňování Ni z odpadní vody byla 63,6 %. Vyšší účinnost odstraňování Ni (92 %) byla zjištěna Vymazalem a Krásou (2003). Šíma et al. (2016) naopak zjistili účinnost odstraňování Ni z odpadní vody pouze 39,8 %. Nižší hodnoty účinnosti (46-49 %) zjistili i Kröpfelová et al. (2009) v jejich kořenových čistírnách. KČOV Slavošovice odstraňuje z odpadní vody nikl lépe než KČOV Čičenice, kde byla účinnost pouze 29 % (Březinová a Vymazal, 2015). Obrázek č. 12. popisuje koncentraci niklu v odpadní vodě, v nadzemní a podzemní biomase rákosu obecného a v sedimentech v KČOV Slavošovice.



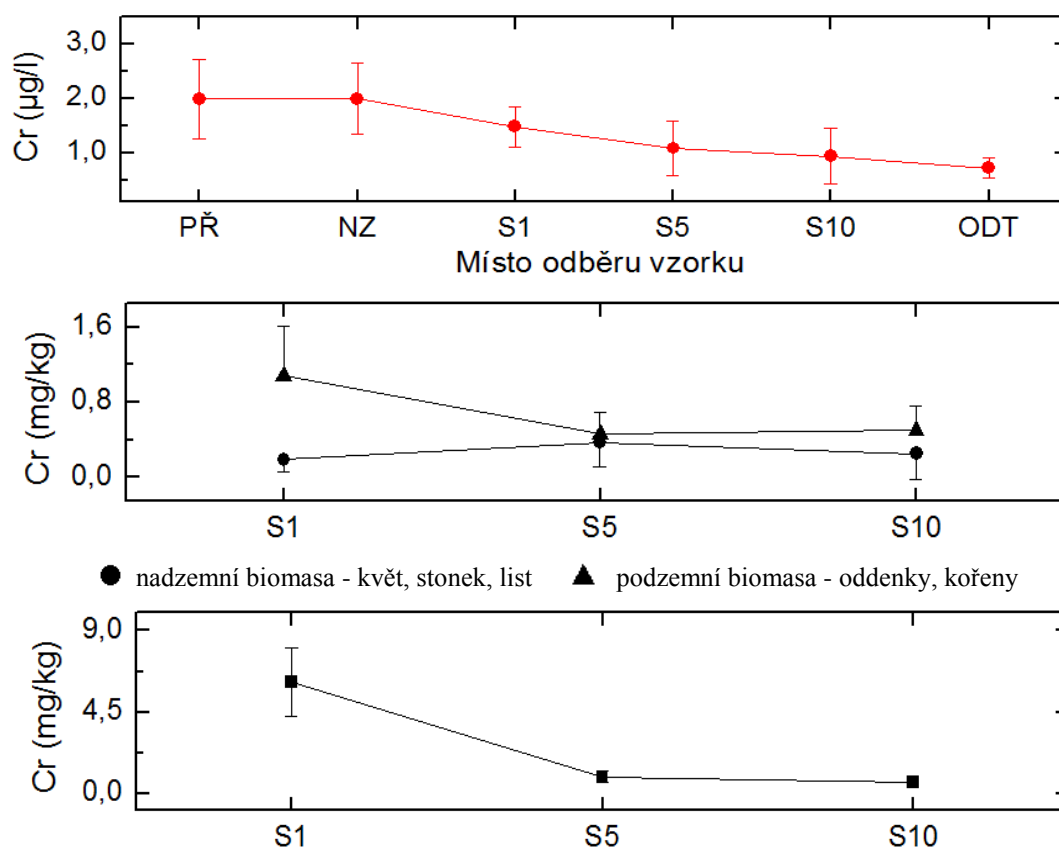
Obrázek č. 12. Koncentrace niklu v odpadní vodě, v rákosu obecném a v sedimentech

Nikl bývá v kořenových čistírnách odstraňován podobným mechanismem jako olovo. To potvrzují i podobné koncentrace těchto kovů v sedimentech. Nicméně koncentrace niklu v nadzemních a podzemních částech mokřadních rostlin je vyšší než u olova. Nejvyšší koncentrace Ni v nadzemní biomase byla v místě S10 ($1,49 \pm 0,86$ mg/kg) a v podzemní biomase ($3,13 \pm 2,03$ mg/kg) v místě S1. Obdobné koncentrace Ni v nadzemní ($0,91$ mg/kg) a podzemní biomase ($3,3$ mg/kg) zaznamenali i Vymazal et al. (2007).

Nejvyšší koncentrace Ni v sedimentech byla opět zjištěna v místě S1 ($7,62 \pm 2,71$ mg/kg). Tato koncentrace nepřesahuje limit daný Vyhláškou 153/2016 Sb. Nicméně tato koncentrace je nižší než v šesti kořenových čistírnách, které studovali Vymazal et al. (2010). Nejvyšší hodnota Ni v sedimentech byla zaznamenána v KČOV Čejkovice (83 mg/kg).

4.5.4 Stanovení chromu v odpadní vodě, rákosu a sedimentech

Koncentrace chromu v odpadní vodě byla na přítoku $1,99 \pm 0,73$ $\mu\text{g/l}$ a na odtoku $0,72 \pm 0,18$ $\mu\text{g/l}$. Účinnost odstraňování Cr z odpadní vody je 63,8 %. Tato hodnota koresponduje s výsledky Kröpfelové et al. (2009). Vyšší hodnotu odstraňování (87 %) zjistili Gikas et al. (2013). Nižší účinnost (55 %) naopak zaznamenali Kumari a Tripathi (2015) na vegetačním poli osázeném rákosou a orobincem. Obrázek č. 13. popisuje koncentraci chromu v odpadní vodě, v nadzemní a podzemní biomase rákosy obecné a v sedimentech v KČOV Slavošovice.



Obrázek č. 13. Koncentrace chromu v odpadní vodě, v rákosu obecném a v sedimentech

Koncentrace chromu v podzemní biomase byla nejvyšší v místě odběru vzorků S1 (1,08 mg/kg). Vymazal et al. (2009) zjistili téměř 4× vyšší koncentraci Cr (4 mg/kg) v podzemních částech rákosu, než byla zjištěna ve Slavošovicích v rámci této studie.

Oproti ostatním prvkům byla nejvyšší koncentrace Cr v nadzemní biomase zjištěna v místě S5 ($0,37 \pm 0,25$ mg/kg). Nižší koncentrace byla zjištěna v místech S1 a S10 (0,19 mg/kg a 0,25 mg/kg). Vymazal et al. (2009) zjistili nižší koncentraci chromu v nadzemních částech rákosu (0,16 mg/kg).

Nejvyšší koncentrace Cr v sedimentech byla zjištěna v místě S1 ($6,14 \pm 1,87$ mg/kg). Nicméně Vymazal et al. (2010) zjistili v sedimentech ve Slavošovicích vyšší hodnotu (43 mg/kg). V KČOV Čejkovice a Libnič pak zjistili koncentraci Cr v sedimentech 107 mg/kg, která překračuje limit pro koncentrace Cr v běžných půdách 90 mg/kg (Vyhláška 153/2016 Sb.).

5 Závěr

Tato diplomová práce se zabývá odstraňováním olova z odpadních vod za využití umělého mokřadu. Vybranou lokalitou byla KČOV Slavošovice vzdálená 15 km od Českých Budějovic. Vzorky odpadní vody byly odebírány v letech 2015 a 2016. V roce 2016 byly kromě odpadní vody odebírány i vzorky sedimentů a vzorky nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného.

Vzorky byly analyzovány pomocí AAS Thermo Scientific iCE 3500. Vzorky odpadní vody byly dávkovány přímo. Vzorky nadzemní a podzemní biomasy byly rozemlety. Potom byl proveden mikrovlnný rozklad v koncentrované HNO_3 . U vzorků sedimentů byl proveden výluh v 2 M HNO_3 .

Koncentrace olova v odpadní vodě byla v roce 2015 na přítoku a na odtoku 1,47 $\mu\text{g/l}$ a 0,74 $\mu\text{g/l}$, v roce 2016 0,75 $\mu\text{g/l}$ a 0,38 $\mu\text{g/l}$. Průměrná hodnota účinnosti odstraňování olova z odpadní vody z obou let je 49,2 %. Nejvyšší koncentrace Pb v sedimentech byla v místě S1 vzdáleném 1 m od nátokové zóny (9,79 mg/kg). Přednostní akumulace olova do podzemních částí rákosu obecného byla prokázána v místě S1. Z těchto výsledků vyplývá, že je olovo nejvíce odstraňováno na začátku vegetačního pole, kde vzniká především sulfid olovnatý (PbS). Koncentrace Pb v nadzemní a podzemní biomase byla v místě S1 0,081 mg/kg a 0,48 mg/kg.

Na závěr byla porovnána účinnost odstraňování těžkých kovů z odpadní vody v KČOV Slavošovice. Účinnost odstraňování klesá v pořadí: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb}$.

Z výsledků účinnosti odstraňování těžkých kovů z odpadní vody je zřejmé, že kořenová čistírna i po 16 letech fungování stále odstraňuje těžké kovy z odpadní vody velmi účinně. Hodnoty z této studie se shodují s výsledky studií českých i zahraničních pracovišť. Účinnosti odstraňování jsou dokonce vyšší, než byly zjištěny v předchozí práci Kröpfelové et al. (2009), kteří studovali účinnost odstraňování těžkých kovů na stejné kořenové čistírně.

Budoucí studie v KČOV Slavošovice by se mohla zaměřit na stanovení těžkých kovů v různých částech rákosu obecného (kořenech, oddencích, listech, květech, stoncích). Další výzkum by se mohl zabývat i porovnáním obsahu těžkých kovů v rákosu obecném (KČOV) a ve volně kvetoucích rostlinách (z okolí kořenové čistírny Slavošovice), které do svých těl přednostně ukládají olovo.

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. 57.

BAREK, J., BENCKO, V., CVAČKA, J., ŠUTA, M., 1998. Znečištění životního prostředí automobilovými emisemi. *Chemické listy*, 92: 794-798.

BROOKS, R. R., 1998. *Plants that hyperaccumulate heavy metals their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining.* Washington DC, CAB INTERNATIONAL, s. 276.

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

CIBULKA, J. A KOL., 1991. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře.* Praha, Academia, s. 432.

ČERNOHORSKÝ, T., 1997. *Atomová absorpční spektrometrie: sborník přednášek z kurzu 2.* Český Těšín, 2 THETA, s. 61.

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 – 1300.

DRBAL, K., 1989. *Speciální metody analytické.* Vysoká škola zemědělská Praha, Agronomická fakulta v Českých Budějovicích, s. 38.

GIKAS, P., RANIERI, E., TCHOBANOGLOUS, G., 2013. Removal of iron, chromium and lead from waste water by horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88: 1906-1912.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., 1993. *Chemie prvků I.* Praha. Informatorium, s. 450.

HESLOP, R. B., JONES, K., 1982. *Anorganická chemie – průvodce pro pokročilé studium.* Praha. SNTL, s. 420.

HIGSON, P. J. S., 2004. *Analytical chemistry.* New York, Oxford University Press, s. 190.

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.

HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK, J. A KOL., 1987. *Analytická chemie*. Praha, Nakladatelství technické literatury, s. 286; 505.

JANADELEH, H., HOSSEINI ALHASHEMI, A., NABAVI, S. M. B., 2016. Investigation on concentration of elements in wetland sediments and aquatic plants. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2 (1): 87-93.

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.

KALAC, P., TRÍSKA, J., 1998. *Chemie životního prostředí*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, s. 37.

KOPLÍK, R., ČURDOVÁ, E., MESTEK, O., 1997. Specializace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*, 91: 38-47.

KRÖPFELOVÁ, L., VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., ŠTÍCHOVÁ J., 2009. Removal of trace elements on 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. 108.

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

MORARI, F., DAL RERRO, N., COCCO, E., 2015. Municipal wastewater treatment with *Phragmites australis* L. and *Typha latifolia* L. for irrigation reuse. Boron and heavy metals. *Water Air and Soil Pollution*, 226 (56): 1-14.

NAVRÁTIL, T., ROHOVEC, J. 2006. Olovo - těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír*, 85 (9): 518-521.

OBARSKA-PEMPKOWIAK, H., HAUSTEIN, E., WOJCIECHOWSKA, E., 2002. Distribution of heavy metals in vegetation of constructed wetlands in agricultural catchment. In. J. VYMAZAL, Ed. *Natural and constructed wetlands – nutrients, metals and management*. Leiden, Backhuys Publishers, s. 125-134.

PAVELKA, J., CVAK, Z., KOREČKOVÁ, J., MADER, P., MUSIL, J., ŠEBESTA, J., 1990. *Využití atomové spektrometrie v potravinářské a zemědělské praxi*. Praha, VÚPP – Středisko technických informací potravinářského průmyslu, s. 47.

PITTER, P., 1999. *Hydrochemie*. Praha, VŠCHT, s. 132.

PLZÁK, Z., 2009. Jak překládat precision, accuracy a trueness?, In: Z. PLZÁK, *Metodické listy*, Praha, EURACHEM-ČR.

POLÁŠKOVÁ, A., A KOL., 2011. *Úvod do ekologie a ochrany životního prostředí*. Praha, Univerzita Karlova v Praze, s. 236.

POMIJOVÁ, Z., 2015. *Odstraňování mědi z odpadních vod za využití umělých mokřadů*. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra aplikované chemie, s. 40.

RYCEWICZ-BORECKI, M., McLEAN, J. E., DUPONT, R. R., 2016. Bioaccumulation of copper, lead, and zinc in six macrophyte species grown in simulated stormwater bioretention systems. *Journal of Environmental Management*, 166: 267-275.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., OWERTON, T. L., ROURKE, J. P., WELLER, M. T., AMTRONF, F. A., 2006. *Inorganic chemistry - fourth edition*. New York, Oxford University Press, s. 335.

SMIEJA-KRÓL, B., JANECZEK, J., BAUEREK, A., THORSETH, I. H., 2015. The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 15495-15505.

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

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

ŠÍMA, J., 2014. *Chemické aspekty čištění odpadních vod za využití umělého mokřadu*. [Habilitationní práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra aplikované chemie, s. 38.

ŠÍMA, J., KREJSA, J., SVOBODA L., 2015. Removal of mercury from wastewater using a constructed wetland. *Croatica chemica acta*, 88 (2): 165-169.

ŠÍMA, J., SVOBODA, L., POMIJOVÁ, Z., 2016. Removal of selected metals from wastewater using a constructed wetland. *Chemistry & Biodiversity*, 13: 582-590.

ŠIMEK, M., 2004. *Základy nauky o půdě 4. Degradace půdy*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta, s. 87.

TANGAHU, B. V., ABDULLAH, S. R. S., BASRI, H., IDRIS, M., MUKHLISIN, N. A., MUKHLISIN, M., 2013. Phytoremediation of wastewater containing lead (Pb) in pilot reed bed using *Scirpus Grossus*. *International Journal of Phytoremediation*, 15 (7): 663-676.

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. 497.

VOŠAHLÍKOVÁ, M., PAZLAROVÁ, J., DEMNEROVÁ, K., 2004. Přehled remediačních technologií methyltercbutyletheru (MTBE). *Chemické listy*, 98: 903-907.

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

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

VYMAZAL, J., KRÁSA, P., 2003. Heavy metals budget for a constructed wetland treating municipal sewage. In: J. Vymazal, ed. *Natural and constructed wetlands – nutrients, metals and management*. Leiden, Backhuys Publishers, s. 135-142.

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

VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., KRÖPFELOVÁ, L., CHRASTNÝ, V., 2007. Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *Science of the Total Environment*, 380: 154-162.

VYMAZAL, J., 2009. Kořenové čistírny odpadních vod: Dvacet let zkušeností v České republice. *Vodní hospodářství*, 59 (4): 113-118.

VYMAZAL, J., KRÖPFELOVÁ, L., ŠVEHLA, J., CHRASTNÝ, V., 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.

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.

WELZ, B., SPERLING, M., 1999. *Atomic absorption Spectrometry – Third, completely revised edition*. Weinheim, WILEY – VCH, s. 170.

ZÝKA, J., A KOL., 1988. *Analytická příručka 2*. Praha, SNTL, s. 95.

6.2 Internetové odkazy

<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/olovo.pdf>
„staženo dne 9. 3. 2017“.

https://wikisofia.cz/index.php/Korela%C4%8Dn%C3%AD_a_regresn%C3%AD_anal%C3%BDza
„staženo dne 10. 3. 2017“.

6.3 Ostatní použité dokumenty

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 se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Praha 2016.

7 Přílohy

Seznam příloh

Obrázek č. 1. Předčištění a odběrové místo na přítoku (PŘ)

Obrázek č. 2. Vegetační pole v KČOV Slavošovice

Obrázek č. 3. Rákos obecný (*Phragmites australis*) v KČOV Slavošovice

Obrázek č. 4. Vegetační pole s odběrovými místy (S1, S5 a S10)



Foto: J. Jahodová

Obrázek č. 1. Předčištění a odběrové místo na přítoku (PŘ)



Foto: J. Jahodová

Obrázek č. 2. Vegetační pole v KČOV Slavošovice



Obrázek č. 3. Rákos obecný (*Phragmites australis*) v KČOV Slavošovice
(Vymazal, 2016)



Foto: J. Jahodová

Obrázek č. 4. Vegetační pole s odběrovými místy (S1, S5 a S10)

8 Seznam použitých zkratk

Označení

AAS

ET-AAS

KČOV

CRM

EO

Legenda

Atomová absorpční spektrometrie

AAS s elektrotermickou atomizací

Kořenová čistírna odpadních vod

Certifikovaný referenční materiál

Ekvivalentní obyvatel