

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Využití produktů inovativních postupů odstraňování
dusíku z odpadních vod**

Bakalářská práce

Autor práce: Alena Ulrichová

Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.

© 2016 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Využití produktů inovativních postupů odstraňování dusíku z odpadních vod" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 15.4.2016

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu doktorovi Švehlovi za cenné rady a vedení při psaní bakalářské práce.

Využití produktů inovativních postupů odstraňování dusíku z odpadních vod

Souhrn

Práce nabízí přehled různých inovativních postupů odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod vedoucích k produkci materiálů potenciálně využitelných v zemědělství. Informace byly vyhledávány především v zahraničních vědeckých článcích uveřejněných v časopisech s impaktním faktorem.

Rešerše je zaměřena na využití řas při čištění odpadních vod, přičemž je věnována pozornost možnostem agronomického využití biomasy řas produkované v rámci procesu čištění. Oblast čištění odpadních vod pomocí řas skýtá mnoho způsobů, jak proces čištění zefektivnit. Jednak je možné vybrat nejvhodnější taxon řas pro daný typ odpadní vody, na řasy mohou být aplikovány poznatky genetického inženýrství a stále mohou být zdokonalovány technologie používané ke kultivaci řas. Biomasa řas vzniklá v čistírnách odpadních vod může být využita v zemědělství jako hnojivo či krmivo resp. živinový doplněk nebo jako biopalivo.

Studovány byly také fyzikálně-chemické procesy odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod s důrazem na využití jejich produktů v zemědělství. V práci je přiblíženo srážení struvitu, které snižuje koncentraci dusíku a fosforu v odpadních vodách a jeho produkt je možné využít v zemědělství jako hnojivo bohaté na fosfor a dusík. Jeho použití v ekologickém zemědělství bylo doporučeno skupinou expertů Evropské komise. Stripováním lze získat amonný iont z odpadních vod, jímat jej do kyseliny, se kterou zreaguje a vytvoří amonnou sůl využitelnou v konvenčním zemědělství jako minerální hnojivo. Zeolity, se svou vysokou sorpční schopností, poskytují možnost získávání živin z odpadních vod a jeho aplikací do půdy je zajištěno pomalé uvolňování těchto živin. Je však potřeba zamezit sorpci těžkých kovů, které by se ze zeolitu mohly uvolnit do půdy.

Klíčová slova: odpadní vody; recyklace živin; mikroskopické řasy; fyzikálně-chemické metody čištění odpadních vod; ekologické zemědělství

Use of the Products of Innovative Methods Applied for Nitrogen Removal from Wastewaters

Summary

The thesis gives an overview of the various innovative processes removing nitrogen compounds from waste water leading to the production of materials potentially usable in agriculture. Information was sought primarily in foreign scientific articles published in journals with impact factor.

Review is focused on the use of algae for wastewater treatment, while the attention is paid to the possibilities of agronomic use of algal biomass produced in the process of wastewater treatment. Algae using in wastewater treatment is field which offers many ways to improve the cleaning process. First, it is possible to choose the most suitable algae taxon for the type of waste water. To the algae can be applied knowledge of genetic engineering and finally the cleaning process can be improved by the technology used for the cultivation of algae. Algal biomass cultivated in sewage treatment plants can be used in agriculture as fertilizer or feed and nutrient supplement or as a biofuel.

In this review were also studied physico-chemical processes of removing nitrogen compounds from waste water, with an emphasis on the use of their products in agriculture. In the study is described the precipitation of struvite, which reduces the concentration of nitrogen and phosphorus in wastewater and its product can be used in agriculture as a fertilizer rich in phosphorus and nitrogen. Its use in organic farming has been advised a group of experts from the European Commission. Ammonium ion can be obtained by stripping from the wastewater. Stripped ammonium ion can than be collected it into acid, which is reacted to form an ammonium salt usable in conventional agriculture as fertilizer. Zeolites with its high sorption capacity, provide the possibility of capturing nutrients from wastewater and its application to the soil is provided a slow release of these nutrients. However, it is necessary to prevent the sorption of heavy metals that would be released from the zeolite to the soil and cause the toxic pollution.

Keywords: wastewater; nutrient recycling; microalgae; physicochemical methods for wastewater treatment; organic farming

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Cíl práce	9
3	Rostlinné nutrienty.....	9
3.1	Dusík	10
3.2	Fosfor	11
4	Odpadní vody	12
4.1	Splaškové odpadní vody	12
4.2	Dešťové odpadní vody	13
4.3	Průmyslové odpadní vody	13
4.4	Městské odpadní vody	14
4.5	Nutrienty v odpadních vodách.....	14
4.6	Dusík	15
4.7	Fosfor	15
4.8	Čištění odpadních vod	16
5	Odstraňování dusíku z odpadních vod pomocí řas.....	17
5.1	Systematika.....	18
5.2	Technologie.....	20
5.2.1	Fotobioreaktory	20
5.2.2	Silně koncentrované kultury.....	20
5.2.3	System imobilizovaných buněk.....	21
5.3	Řasy využívané k odstranění dusíku z odpadních vod.....	21
5.4	Využití produktů čištění odpadních vod pomocí řas.....	23
5.4.1	Biodiesel	23
5.4.2	Hnojiva	24
5.4.3	Výživové doplňky, krmivo	25
6	Fyzikálně-chemické metody odstraňování dusíku z odpadních vod	25
6.1	Srážení struvitu	25
6.1.1	Využití struvitu v zemědělství.....	27
6.2	Stripování amoniaku	30
6.2.1	Využití produktů stripování amoniaku v zemědělství.....	32
6.3	Sorpce na zeolity	32
6.3.1	Využití zeolitu v zemědělství	34
7	Závěr.....	34
8	Seznam použité literatury.....	37

1 Úvod

Neustálý nárůst počtu obyvatel má za následek navyšování množství produkovaných odpadů jak z domácností, tak z průmyslových odvětví a zemědělství. Mimo odpadů pevných jsou produktem lidské činnosti také odpadní vody, které se vyznačují změněnou jakostí (složením nebo teplotou) po použití v domácnostech, zdravotnických zařízeních, zemědělských objektech či průmyslu. Odpadní vody obsahují složky, které mohou při vypouštění do řek či jiných povrchových vod způsobit mimo jiné eutrofizaci vlivem vysoké koncentrace dusíku, fosforu a jiných živin.

Důležitým oborem lidské činnosti, jež produkuje velké množství potenciálně škodlivých látek, je zemědělství. Úkolem zemědělství je zajištění obživy pro více než sedm miliard lidí žijících na planetě Zemi, čehož je docíleno produkcí surovin z živých organismů, které jsou dále ve většině případů zpracovávány a vznikají z nich produkty – potraviny. Suroviny jsou získávány z rostlinné či živočišné výroby, kde výroba živočišná je výrazným způsobem závislá na výrobě rostlinné, jelikož produkty rostlinné výroby jsou využívány k výživě zvířat. Důležitým faktorem rostlinné výroby je půda, které je pro produkci tak velkého množství surovin – jen v České republice, která má 10,5 milionu obyvatel, je vypěstováno a sklizeno dle Českého statistického úřadu přibližně 8,8 milionu tun obilovin – potřeba co největší plocha, avšak proti navyšování výměry zemědělského půdního fondu se staví narůstající počet obyvatel spolu s neustálým rozmachem průmyslu tím, že jsou plochy původně určené pro rostlinnou produkci zastavovány průmyslovými objekty, komunikacemi a obydlími.

Rostlinná výroba musí tedy úbytek zemědělských ploch kompenzovat navýšením výnosů, kterého se nejjednodušeji dá dosáhnout aplikací hnojiv, zejména hnojiv dusíkatých, fosforečných a draselných, která se aplikují do půdy a jsou živinově velmi bohatá. Zásoby minerálních hnojiv však nejsou nekonečné, konkrétně surovin pro výrobu fosforečných hnojiv je výrazně omezené množství a při současném nárůstu požadavků v rozvojových zemích může dojít koncem příštího století k vyčerpání zásob surovin pro výrobu fosforečných hnojiv. Od roku 2014 je dokonce fosfátová hornina zařazena Evropskou komisí na Seznam kritických surovin, u kterých jsou rizika nedostatečných dodávek a jejich dopad na hospodářství vyšší než u většiny ostatních surovin.

Z půdy se živiny dostávají do rostlin a odtud sklizní a posklizňovým zpracováním do krmiv. Z krmiv takto obohacených živinami mohou vznikat odpadní vody přímo (silážní šťávy) nebo jako odpady z živočišné výroby (kejda, močůvka), které sice nemají charakter odpadních vod, ale mohou prosakovat do podzemních vod a tyto znečišťovat. Dalším článkem potravního řetězce je člověk, který konzumuje produkty rostlinné i živočišné výroby, jehož metabolismem se živiny dostávají do splaškových vod.

Je důležité nakládat s odpadními vodami, které jsou takto živinově bohaté, zodpovědně - oddělit vznikající odpadní vody, aby bylo co nejvíce usnadněno jejich čištění, a aby se zamezilo sloučení s vodami povrchovými nebo průsaku do vod spodních. Sloučeniny dusíku v povrchových vodách, konkrétně amonné ionty a oxidované formy anorganického dusíku (dusičnany, popřípadě dusitany), se mohou dostat do pitné vody a v té jsou možným zdravotním rizikem pro člověka.

Živiny lze z odpadních vod, a to nejen z odpadních vod vzniklých při zemědělské produkci, ale i z odpadních vod splaškových a průmyslových, navíc recyklovat a dále využívat například jako hnojiva, čímž je podporován přirozený cyklus živin a přispívá se k nastolení rovnováhy, která je intenzivní zemědělskou činností narušována.

Aby se zredukovalo množství uvolňování potenciálně škodlivých látek do prostředí a zamezilo se tak případné ekologické nerovnováze, je kladen velký důraz na účinné odstranění těchto látek z odpadních vod před jejich vypuštěním do vod povrchových. Samotné odstranění látek tedy ekologické rovnováze v tomto smyslu neškodí, ale ani jí to nepomáhá, jelikož nutrienty jsou z koloběhu látek vyňaty úplně. Určitou nadstavbou tomu jsou tedy metody nutrienty recyklující, namísto pouhého odstranění. Živiny se tak vrací do koloběhu a ten se tím uzavírá.

Hledání vhodného řešení čištění odpadních vod je náročný úkol, jelikož je potřeba zahrnout faktory technologické a ekonomické. Odpadní vody mají různé složení, proto je obtížné najít univerzální metodu čištění odpadních vod.

Trendem posledních let je také udržitelnost, kterou lze vysvětlit jako zachování přírodních zdrojů pro příští generace, respektive činnosti, kterými se udržitelnosti pokouší lidstvo dosáhnout. Důležitost problematiky udržitelnosti je zřejmá také z výzkumů v této oblasti, které jsou v popředí zájmu mnoha vědců a konstruktérů, což je evidentní i v běžném životě: Všude kolem nás přibývají nové technologie snažící se využívat obnovitelné zdroje energie, minimalizovat ztráty produkčních odvětví lidské činnosti, snížit množství produkovaných odpadů atd. Cílem je zefektivnit všechny procesy a pokud možno co nejvíce snížit negativní dopady na životní prostředí. Tento trend se projevuje i v oblasti čištění

odpadních vod například tím, že je snaha produkty vzniklé z procesu čištění využívat v odvětvích jiných, zejména v zemědělství, či v odvětví energetickém – produkce biopaliv, bioenergie.

Udržitelnost je také jedním z cílů ekologického zemědělství, na rozdíl od zemědělství konvenčního, kde je primárním cílem zisk. Ekologické zemědělství klade velký důraz na ochranu podzemních a povrchových vod a není rizikové z hlediska kontaminace vodních zdrojů pesticidními látkami.

2 Cíl práce

Cílem této práce je vytvořit literární rešerši zaměřenou na možnost využití produktů čištění odpadních vod s hlavním důrazem na agronomické využití produktů moderních metod směřovaných k odstranění sloučenin dusíku z odpadních vod.

3 Rostlinné nutrienty

Nutrienty neboli živiny jsou látky, které organismus přijímá a požaduje k projevu ve všech životních funkcích. Výraznější nedostatek či nadbytek živin nepříznivě ovlivňuje metabolismus organismů a nelze jednotlivou živinu ve svém specifickém působení nahradit jinou živinou (Vaněk a kol., 2012).

Živinami pro rostliny jsou iontové formy anorganických látek. Rostlina přijímá většinu živin z půdního roztoku svými kořeny, proto je důležité zejména zastoupení živin, jejich formy a přeměny v půdě (Vaněk a kol., 2012).

V dalším textu jsou blíže rozebrány prvky dusík a fosfor, které jsou spolu s uhlíkem, kyslíkem, vodíkem, draslíkem, vápníkem a hořčíkem nejdůležitějšími živinami pro rostliny.

Dusík a fosfor jsou také prvky způsobující eutrofizaci vod při jejich zvýšené koncentraci. Dusitany působí toxicky na ryby, dusičnany a dusitany reagují s hemoglobinem na methemoglobin, který není schopný transportovat krví kyslík, a jeho přítomnost může vést až k onemocnění dusičnanová alimentární methemoglobinémie rizikového zejména pro kojence. Všechny tyto jevy ústí ve zvýšenou pozornost při odstraňování těchto prvků z odpadních vod. (Pitter, 2009).

3.1 Dusík

Dusík spolu s uhlíkem představují nejvýznamnější prvky v koloběhu živin v přírodě. Dusík je nepostradatelnou živinou pro všechny živé organismy včetně půdních mikroorganismů, jelikož patří k základním stavebním prvkům nejdůležitějších sloučenin živé hmoty – bílkovin (Vaněk a kol., 2012).

Vzdušný dusík, převážně se vyskytující ve formě elementárního plynného dusíku N_2 , zaujímá 78% objemu atmosféry a tento je také nejvýznamnější pro jeho koloběh. Z atmosféry se dusík dostane na povrch půdy a vegetace suchou či mokrou depozicí. Při mokré depozici se jedná o vyplavování látek z atmosféry deštěm, při suché se spady dostávají do ekosystému např. gravitačním usazováním (Barták a kol., 1996).

Poutání vzdušného dusíku mikroorganismy je nejvýznamnějším zdrojem dusíku v biosféře. Mikroorganismy, které mají schopnost podílet se na fixaci vzdušného dusíku, lze rozdělit na volně žijící mikroorganismy, což jsou hlavně bakterie, sinice nacházející se volně v půdě, a symbiotické mikroorganismy, které žijí v symbióze zejména s bobovitými rostlinami. V tomto případě rostlina poskytuje bakteriím živiny a energii a bakterie předávají rostlině velkou část fixovaného dusíku. Poutání vzdušného dusíku N_2 je založeno na aktivitě enzymu hydrogenázy, který redukuje N_2 na NH_3 (zřejmě přes diamid a hydrazin). Do půdy se dusík dostává také formou hnojiv či posklizňových zbytků (Vaněk a kol., 2012).

V půdě podléhá dusík četným přeměnám. V mineralizačních procesech je amonizací z organických látek uvolňován NH_3 , který je zdrojem N pro mikrobiotu a může být využíván i rostlinami. NH_3 je dále v půdě oxidován v procesu nitrifikace, kdy je amonný dusík autotrofními mikroorganismy oxidován až na dusičnanový dusík NO_3^- . Nitráty podléhají denitrifikaci, což je redukční proces, při kterém jsou nitráty redukovány na oxidy dusíku NO_x až na elementární dusík N_2 . NO_x a N_2 unikají ve formě plynů a vracejí se tak zpět do atmosféry (Vaněk a kol., 2012).

Z půdy do atmosféry se dusík dostává také volatilizací, kdy se uvolňuje plynný amoniak v případě, že není v absorbovaném stavu, tedy není využit mikroorganismy, rostlinami a ani není sorbován ve formě NH_4^+ na půdní koloidy, a tehdy uniká z povrchu půdy. V biologicky aktivních půdách je však NH_3 oxidován v procesu nitrifikace. Amoniak volatilizuje z hnojiv a kejdy aplikovaných na orné půdě. Nejvyšší intenzita volatilizace je v suchých podmínkách, při vyšších teplotách a proudění vzduchu nad půdou, v alkalickém pH. Omezit ji lze vegetačním krytem, který omezuje ztráty NH_3 z půdy (Barták a kol., 1996).

Dusík má významné místo v životě rostlin, neboť je složkou životně důležitých sloučenin. Je součástí nukleových kyselin, bílkovin, některých fytohormonů, vitamínů, enzymů, chlorofylu, alkaloidů a dalších specifických látek. Zúčastňuje se většiny metabolických procesů (je součástí ATP, kofaktorů enzymů, aminokyselin). Rostlinami je přijímán nejčastěji ve formě iontů NO_3^- a NH_4^+ (Nováček, 2009).

3.2 Fosfor

Fosfor je významným biogenním prvkem. Je součástí ATP, ADP, nukleoproteinů, fosfolipidů, atd. (Barták a kol., 1996).

Základem různých forem fosforu v půdě jsou sloučeniny kyseliny trihydrogenfosforečné a v menší míře vazby kyseliny difosforečné. Sloučeniny fosforu sloužící jako potenciální zdroj pro výživu rostlin a půdních mikroorganismů jsou minerální a organické sloučeniny.

Minerální formy fosforu jsou buď primární fosforečné minerály (apatity) nebo sekundární vysrážené a adsorbované fosforečnany (hlavně vápenaté soli). Minerální vápenaté sloučeniny fosforu mohou za příznivých podmínek uvolňovat fosfor do půdního roztoku (zvětrávání) a tím zajistit výživu rostlin. Organické formy fosforu jsou z velké části sorbovány půdními mikroorganismy, které imobilizují fosfor do svých těl. Po odumření mikroorganismů může být fosfor mineralizačními procesy uvolněn a zpřístupněn pro rostliny (Vaněk a kol., 2012).

Rostliny přijímají fosfor převážně ve formě fosfátového aniontu PO_4^{3-} . Důležitost fosforu pro rostliny spočívá v přenosu energie v metabolických reakcích. Kyselina adenosintrifosforečná (ATP) se účastní biosyntézy glycidů, lipidového a bílkovinného metabolismu i metabolismu nukleových kyselin. Fosfor je obsažen v nukleových kyselinách, enzymech (NAD, NADPH) a fosfolipidech membránových systémů (Nováček, 2009).

Fosfor má také velký význam pro zakládání a tvorbu květů – jeho dostatek je předpokladem pro větší květenství, větší počet kvítků a květů a další tvorbu semen (Vaněk a kol., 2012).

Během zvětrávání přirozených zdrojů fosforu v půdě je fosfor přijímán rostlinami a recyklován, zabudováván do organické hmoty půdy a sedimentů či znovu vázán do nerozpustných a slabě rozpustných minerálních forem (Barták a kol., 1996).

Zásoby těžitelného fosforu (nejdůležitějším minerálem s obsahem fosforu je apatit neboli fosforečnan vápenatý), ze kterých je získáván pro chemický průmysl a tedy výrobu minerálních hnojiv, mohou být vyčerpány v následujících 50–100 letech (Smil, 2000). Hlavní

ložiska apatitu se nacházejí zejména v Maroku, Číně a Spojených státech amerických, které pokryjí 64 % celosvětové produkce (Jasinski, 1999). Na exportu těchto zemí jsou kompletně závislé státy Evropské unie, avšak Čína drasticky snižuje export apatitu a velkou část si nechává pro své potřeby a Spojené státy mají zásoby apatitu na méně než 30 let (Jasinski, 2006). Také kvalita těženého fosforu se snižuje, zatímco náklady na jeho získávání a zpracování narůstají (Smil, 2000).

V koloběhu fosforu jsou velké ztráty. 80 % vytěženého fosforu se aplikuje do půdy, ale jen 40 % se dostane do sklizených plodin. Z těchto sklizených plodin se jen 23 % fosforu začlení do lidského jídla a 16 % je zkonsumováno lidmi. Téměř všechen zkonsumovaný fosfor projde zaživacím cyklem nevyužitý a je vyloučen do splaškových odpadních vod. 8 % vytěženého fosforu se z čistíren odpadních vod vypustí do vodních toků a zbývající fosfor (7 %) přejde do čistírenského kalu. Z těchto kalů se přibližně 1 % dostane do půdy (Cordell et al., 2009).

4 Odpadní vody

Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení a teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových vod nebo podzemních vod (např. odtoky srážkových vod, pokud byly po spadnutí znečištěny). Odpadními vodami jsou i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadu bez ohledu na jejich jakost (Pitter, 2009).

Odpadní vody se dělí na čtyři hlavní skupiny, na vody splaškové, dešťové, městské a průmyslové, mezi které bývá zařazována i odpadní voda produkovaná v zemědělství.

4.1 Splaškové odpadní vody

Splaškové odpadní vody jsou odpadní vody z domácností, hygienických zařízení, objektů společného stravování, ubytování apod. Základní složení splaškových vod je dáno složením vody pitné a užitkové pro domácnosti a hygienická zařízení. Přírůstek anorganických látek ve splaškových odpadních vodách (řádově ve stovkách mg/l) pochází z moče, fekálií, kuchyňských odpadků, pracích a čisticích prostředků a ze znečištění ulic a veřejných prostranství. Zejména jde o chloridy, sodík, draslík, fosforečnany a anorganické formy dusíku, vznikající při biologickém rozkladu organických dusíkatých látek (zejména močoviny). Organické látky vyskytující se v splaškových odpadních vodách jsou zastoupeny

sacharidy, organické kyseliny (mléčná, citronová, pyrohroznová aj.), mastné kyseliny (octová, propionová), lipidy, rezidua léčiv a organické sloučeniny dusíku (močovina, aminokyseliny, kreatin, kreatinin, aminosacharidy aj. (Pitter, 2009).

Hlavní podíl znečišťujících látek splaškových odpadních vod připadá na moč a fekálie. Sušinu fekálií tvoří zbytky střevních bakterií, lipidy, bílkoviny, polysacharidy a jejich rozkladné produkty (aminokyseliny, aminy aj.). Na anorganické látky připadá jen asi 10 % sušiny fekálií. Množství anorganického dusíku vylučovaného fekáliemi je tedy podstatně menší než množství vylučované močí. Fosfor je ve fekáliích přítomen převážně v nerozpuštěné formě vázaný na Mg a Ca a v moči se vyskytuje ze 2/3 v rozpuštěné formě (Pitter, 2009).

V moči připadá největší podíl organických látek v ní obsažených na látky dusíkaté, které jsou nejvíce zastoupeny močovinou a její koncentrace v moči je 20 000 mg/l. V podstatně menším množství jsou přítomny aminokyseliny a amoniakální dusík. Aminokyseliny se v moči vyskytují v koncentraci 670 mg/l (Hamsík a Šantavý, 1962). Koncentrace amoniakálního dusíku v čerstvé moči je 463 mg/l a v moči po delší době stání koncentrace amoniakálního dusíku stoupne na 8 100 mg/l (Maurer et al., 2006). Toto navýšení koncentrace je způsobeno biologickou hydrolýzou močoviny a biologickým rozkladem aminokyselin, takže poměr mezi jednotlivými formami dusíku se mění ve prospěch dusíku amoniakálního (Pitter, 2009).

Ve splaškových vodách je také fosfor, který je do nich vyloučen člověkem v množství asi 1,5 g fosforu za den, a fosforečnany z čisticích prostředků (Pitter, 2009).

4.2 Dešťové odpadní vody

Dešťová odpadní voda je voda z atmosférických srážek vtékající do stoky nebo do recipientu, tj. vodní útvar, do kterého ústí povrchové vody nebo znečištěné odpadní vody.

4.3 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody jsou vody použité a znečištěné při výrobním procesu (včetně vod chladicích), které jsou ze závodu vypouštěny a pro daný proces již nejsou použitelné. Na rozdíl od vod splaškových mají průmyslové odpadní vody rozmanitý charakter, a proto se jejich škodlivost při vypouštění do recipientu může velmi lišit – z jednotlivých výrobních procesů se odvádějí vody typických vlastností a složení. Některé průmyslové odpadní vody se

mohou čistit společně s vodami splaškovými, jiné vyžadují oddělené čištění nebo alespoň předčištění a jiné jsou znečištěny velmi nepatrně (např. vody chladicí) (Pitter, 2009).

Díky různorodosti průmyslové výroby je rozmanité složení odpadních vod. Průmyslové odpadní vody obsahují látky, které jsou i ve vodách splaškových, často však ve výrazně odlišných koncentracích. Mimo tyto shodné látky obsahují průmyslové odpadní vody látky, které byly připraveny synteticky a v nekontaminované přírodě se nevyskytují. Ze strojírenského průmyslu (mechanické opracování kovů, odmašťování předmětů, kalení, opraváren motorových a kolejových vozidel aj.) jsou vypouštěny odpadní vody se zvýšenou koncentrací nepolárních extrahovatelných látek (alifatické aromatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky), které jsou biologicky obtížně rozložitelné, a proto jsou odstraňovány v čistírnách odpadních vod spíše adsorpcí na biologický kal (Malý a Hlavínek, 1996).

Mezi průmyslové odpadní vody se řadí i odpadní vody ze zemědělství., kde jde především o odpady z živočišné velkovýroby (odpady ze silážování a velkochovů prasat, hovězího dobytka a drůbeže), z nichž se většina zpracovává přímo, nebo se znovu využívá v zemědělství. V odpadech ze silážování je vysoký obsah alifatických kyselin, železa, manganu a amoniakálního dusíku, který je převážně přítomen ve formě kationtu NH_4^+ vzhledem ke kyselé reakci a anaerobním podmínkám silážních šťáv. V močůvce je vysoká koncentrace amoniakálního dusíku (Pitter, 2009).

4.4 Městské odpadní vody

Městské odpadní vody jsou směsí splaškových odpadních vod a průmyslových odpadních vod, popř. vody dešťové a jiné vody (např. z čištění ulic a veřejných prostranství) odváděné veřejnou kanalizací.

4.5 Nutrienty v odpadních vodách

Z řady makrobiogenních prvků mají ve vodách zvláštní význam dusík a fosfor, neboť oproti ostatním mohou být limitujícím faktorem s pozitivním dopadem při jejich nedostatku (pro růst fotolithotrofních organismů vyvolávajících eutrofizaci) nebo s dopadem negativním (při biologickém čištění odpadních vod) (Malý a Hlavínek, 1996).

Z vodohospodářského hlediska se rozlišují sloučeniny dusíku a fosforu následovně: dusík – vázaný v organických sloučeninách, amoniakální, dusitanový a dusičnanový, fosfor – vázaný v organických sloučeninách, polyfosforečnanech a fosforečnanech (Malý a Hlavínek, 1996).

4.6 Dusík

Významným zdrojem anorganických a organických sloučenin dusíku jsou splaškové odpadní vody, odpady ze zemědělství (amoniakální dusík z živočišné výroby), splachy ze zemědělsky obdělávané půdy a některé průmyslové odpadní vody (např. z potravinářského průmyslu) (Pitter, 2009).

Dusík se ve vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních (-III až +V), v iontové i neiontové formě. Formy výskytu dusíku v odpadních vodách: amoniakální dusík (NH_4^+ , NH_3), kyanatany (OCN^-), kyanidy (CN^-), hydroxylamin (NH_2OH), elementární dusík (N_2), oxid dusný (N_2O), dusitanový dusík (N-NO_2^-), dusičnanový dusík (N-NO_3^-) (Pitter, 2009).

Ve vodách se stanovuje celkový dusík (N_T , N_{celk} , TN – total nitrogen), který se dále dělí na anorganicky vázaný dusík (N_{anorg}) a organicky vázaný dusík (N_{org}). Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík. Další možnou anorganickou formou výskytu jsou volné kyanidy, kyanatany aj. Z biochemických přeměn anorganického dusíku je nejdůležitější oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany (nitrifikace) probíhající za přístupu kyslíku a redukce dusičnanů na elementární dusík (denitrifikace) v anoxických podmínkách. Organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod. Organické dusíkaté látky se rozkládají mikrobiální činností a dusík se obvykle uvolňuje deaminací jako dusík amoniakální, který organismy opět využívají pro syntézu nové biomasy, jelikož bakterie, sinice a řasy preferují asimilaci amoniakálního dusíku před dusičnany, které musí napřed redukovat. V anaerobních podmínkách se již amoniakální dusík dále nemění, avšak v aerobních podmínkách podléhá nitrifikaci až na dusičnany, které jsou konečným produktem oxidace organicky vázaného dusíku (Pitter, 2009).

Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH zejména biochemickým přeměnám, z nichž nejdůležitější jsou nitrifikace, což je oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany, a denitrifikace, tedy redukce dusičnanů na elementární dusík (Pitter, 2009).

4.7 Fosfor

Přírodním zdrojem fosforu ve vodách je rozpouštění a vyluhování některých půd, minerálů a zvětralých hornin. Hlavním přírodním minerálem je apatit, variscit, strengit,

vivianit a struvit. Antropogenním zdrojem anorganického fosforu mohou být mimo samotné vylučování člověkem některé prací, čisticí, odmašťovací a mycí prostředky. Dalším zdrojem anorganického fosforu je aplikace fosforečných hnojiv. Zdrojem anorganického i organického fosforu je fosfor obsažený v živočišných odpadech. Významným bodovým zdrojem mohou být velkochovy hospodářských zvířat (Pitter, 2009).

Celkový fosfor se ve vodách dělí na rozpuštěný a nerozpuštěný, které se dále dělí na anorganický a organický. Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor zahrnuje orthofosforečnanový a polyfosforečnanový fosfor. Nerozpuštěný anorganicky vázaný fosfor je tvořen různými fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al aj., které jsou buď volné nebo vázané na jiné anorganické nebo organické látky a sedimenty. Organicky vázaný fosfor se vyskytuje v některých insekticidech (organofosforové insekticidy) a již zmíněných čisticích a pracích prostředcích (Pitter, 2009).

Fosforečnany nejsou zdravotně závadné, někdy se nouzově používají při dopravě pitné vody ocelovým nebo litinovým potrubím z protikorozních důvodů, přesto je jejich přítomnost v pitné vodě nežádoucí, jelikož jimi dochází k přísunu energetického zdroje pro některé bakterie ve vodě, což může vést ke zvýšené tvorbě biofilmů v potrubí (Pitter, 2009).

V problematice čištění vod mají velký význam málo rozpustné fosforečnany kovů, které se používají pro odstraňování některých kovů a fosforečnanů z vod.

4.8 Čištění odpadních vod

Hlavním cílem provozu čistíren odpadních vod je odstranění BOD (Biochemical oxygen demand), což je v češtině biochemická spotřeba kyslíku (BSK) udávající míru koncentrace biologicky rozložitelných organických látek v odpadní vodě. Mikroorganismy využívají tyto látky jako zdroj energie a živin, oxidují je z části až na oxid uhličitý a vodu (Pitter, 2009). Další látky, které je nutné z odpadních vod odstranit, jsou pevné látky kvantifikované ukazatelem označovaným jako koncentrace nerozpuštěných látek (NL), nutrienty (dusičnanový dusík NO_3^- , dusitanový dusík NO_2^- , amonný kation NH_4^+ , fosforečnany PO_4^{3-}), koliformní bakterie a toxické látky (Abdel-Raouf et al., 2012).

Při předčištění odpadní vody se česly, síty odstraní velké a drobnější předměty jako větve, naplavené dřevo, papír atd. (Tebbutt, 1998). Následuje odstranění jemnější (zejména anorganické) frakce v lapácích písku (Gray, 1989).

Po odstranění hrubých nečistot následuje primární čištění v sedimentačních nádržích, kde se pomocí gravitace usadí až 70 % pevných částic (Gray, 1989).

Sekundární čištění odpadní vody má za cíl odstranit organické látky. Eliminaci organické hmoty zprostředkovávají heterotrofní bakterie, které zužitkují organické složky pro získání energie a živin (Gray, 1989).

Odstranění zbytkového znečištění je předmětem terciárního čištění odpadních vod. Toho je docíleno biologickou nebo chemickou cestou. Biologický způsob je oproti chemickému lepší, jelikož chemický způsob je dražší a může způsobovat sekundární znečištění. Terciární čištění odstraňující amonné kationty, dusičnany a fosforečnany je čtyřikrát dražší než primární čištění (Oswald, 1988).

Kvartérní čištění zaměřené na odstranění těžkých kovů, toxických látek a rozpustných minerálů je osmkrát až šestnáctkrát dražší než primární čištění (Oswald, 1988).

Na mnoha místech se voda čistí jen primárním a sekundárním čištěním. Voda vypouštěná do vodních toků je na první pohled čistá, ale tato vypouštěná voda obsahuje anorganický dusík a fosfor, které způsobují eutrofizaci (Abdel-Raouf et al., 2012).

Voda je v závěru procesu čištění odpadních vod v některých odůvodněných případech dezinfikována, aby byly zneškodněny všechny patogeny. Dezinfekce může být zprostředkována fyzikálními metodami (zahřívání až uvedení do varu, ozáření rentgenovými paprsky, ultrafialovým zářením) nebo chemickými metodami (silné kyseliny, alkoholy, oxidační činidla) (Abdel-Raouf et al., 2012).

5 Odstraňování dusíku z odpadních vod pomocí řas

Řasy jsou pro svou univerzálnost velice zajímavé organismy. Mají fotosyntetickou schopnost a přeměňují solární energii na hodnotnou biomasu se zajímavým chemickým složením. Dají se využít k produkci potravin, krmiv, chemických látek a čištění odpadních vod (De la Noüe and De Pauw, 1988).

Většina mikroskopických řas je schopna využívat různé zdroje dusíku, a to jak dusík z organických sloučenin (např. močoviny, aminokyselin), tak z anorganických sloučenin (např. amoniak, dusičnany, dusitany) (Perez-Garcia et al., 2011).

Při čištění odpadních vod využívají řasy anorganický dusík a fosfor pro jejich růst a tím z odpadních vod tyto prvky odstraňují. Mimo dusíku a fosforu potřebují řasy pro svůj růst uhlík a z mikroprvků křemík, vápník, hořčík, draslík, železo, mangan, síru, zinek, měď a kobalt, ačkoli jejich množství není pro růst řas v odpadních vodách limitující (Knud-Hansen et al., 1998). S pomocí řas lze také z odpadních vod odstranit těžké kovy a některé toxické

organické sloučeniny, avšak ve vysokých koncentracích jsou pro řasy toxické (Rai et al., 1981).

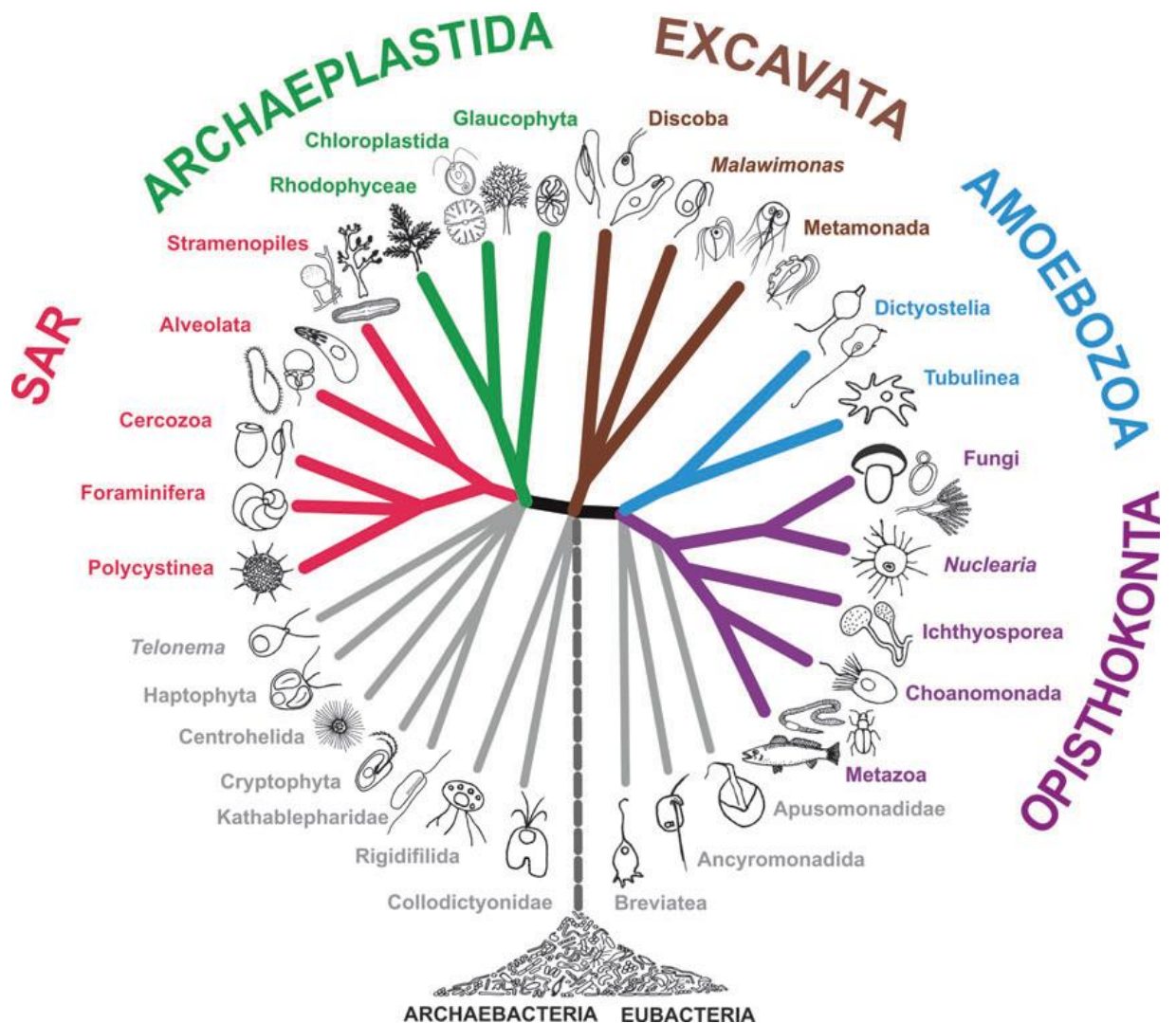
5.1 Systematika

Nomenklatura mikroskopických řas se v posledních desetiletích neustále mění a vyvíjí díky rozvoji zkoumání morfologie, biochemických procesů a molekulární fylogenetiky. Nejnovější systémy klasifikace sdružují taxony, které jsou považovány za evolučně příbuzné, a parafyletické skupiny, tedy uměle vytvořené skupiny starými taxonomickými systémy, jsou nahrazovány taxony monofyletickými.

Parafyletické taxony zahrnují společného předka, ale nikoli všechny potomky tohoto předka. Jedni potomci jsou tedy ve skupině jedné a druzí v druhé. Monofyletická oproti tomu sdružuje společného předka se všemi jeho potomky (Hennig, 1965).

Nejnovější a vědeckou společností přijatý taxonomický systém uvedl Adl et al. (2005) s pozdější aktualizací v roce 2012. Tento systém klasifikace je založen na tzv. superskupinách, které dále nejsou členěny na taxonomické úrovně (kmen, řád atd.) z důvodu snazšího přijímání změn – nastane-li nějaká změna v systematice, tato změna nezpůsobí kaskádu dalších nutných změn v systematice taxonomických řádů a tento systém to tedy činí flexibilnějším. Nový taxonomický systém eukaryot dle Adla je znázorněn na Obr. 1.

Obr. 1: Schematický strom eukaryot znázorňující jejich rozdělení do superskupin, jež jsou odděleny barevně. Šedě označené oddíly jsou dosud neklasifikovány (zdroj: Adl et al., 2012).



Ve starém taxonomickém systému dle Cavalier-Smitha (1998), který byl rozdělený na šest říší (Bacteria, Protozoa, Animalia, Fungi, Plantae a Chromista) jsou řasy ve třech z těchto říší: Protozoa, Plantae a Chromista. V říši Protozoa je to kmen Euglenozoa (krásnoočka) a třída Chlorarachniophyta (kmen Cercozoa). Do říše Plantae spadají kmeny Glaucophyta, Charophyta, Rhodophyta (červené řasy) a Chlorophyta (zelené řasy). V říši Plantae jsou řasy, které mají chloroplast v cytosolu, kdežto v říši Chromista jsou řasy, jež mají chloroplast v endoplazmatickém retikulu. Do říše Chromista z řas spadá podkmen Diatomeae (rozsivky), třída Chrysophyceae, infraříše Heterokonta, do níž patří žlutozelené řasy různobrvky, zlativky a hnědé řasy neboli chaluhy.

Dle nové systematiky, kterou publikoval Adl et al. (2005) a aktualizoval ji v roce 2012, jsou řasy klasifikovány ve třech z pěti tzv. superskupin (SAR, Archeplastida, Excavata, Amoebozoa, Opisthokonta). V superskupině SAR se nachází Chlorarachniophyta,

Bacillariophyceae (syn Diatomeae, rozsivky), Chrysophyceae, Bolidomonas, Eustigmatophyceae. Do superskupiny Archeplastida spadají Charophyta, Glaucophyta, Chlorophyta (zelené řasy), Rhodophyta (červené řasy). V superskupině Excavata je Euglenida (krásnoočka).

5.2 Technologie

5.2.1 Fotobioreaktory

Pro kultivaci fototrofních organismů, tedy organismů získávajících energii ze světla, mezi které řasy patří, se používají tzv. fotobioreaktory. Ty se dají rozdělit dle přístupu vzduchu na otevřené a uzavřené systémy (Pulz, 2001).

Otevřené systémy zahrnují laguny, okysličované nádrže, anaerobní nádrže, zrací nádrže, nádrže s uměle vyvolaným prouděním aj. Hlavní výhody otevřených systémů jsou jednoduchá konstrukce, nízká nákladovost, jednoduchá údržba. Nevýhodami jsou velká rozloha, neustále se měnící kultury řas, obtížná kontrola, snadné znečištění nádrže, vodní výpar, ubývající intenzita světla ve větších hloubkách nádrže. Přesto z pohledu ekonomického se nádrže s uměle vyvolaným prouděním jeví jako dobrý nízkonákladový systém pro čištění různých typů odpadních vod od kalů přes odpadní vody z průmyslu k odpadům ze zemědělství (Abdel-Raouf et al., 2012; Zhou, 2014).

Uzavřené systémy nabízí možnost regulace téměř všech biotechnologických parametrů, hydrodynamiky a teploty, nižší riziko kontaminace, žádné ztráty CO₂, kompaktní design (Pulz, 2001). Velký význam mají trubkové fotobioreaktory, ve kterých jsou řasy poháněny pumpou, vznikající kyslík je z média odebírán, oxid uhličitý je vháněn dovnitř a je možné i přizpůsobit teplotu konkrétním požadavkům kultivovaných řas. Trend poslední doby je používat spíše menší průměr trubek z důvodu lepší hydrodynamiky a vyšší produktivity řas (Abdel-Raouf et al., 2012).

5.2.2 Silně koncentrované kultury

Lavoie and De la Noüe (1985) ve své práci porovnali míru odstranění dusíku kulturou řas nezhuštěnou flokulací a kulturou flokulací zhuštěnou. Podstatou flokulace je převedení malých částic na větší, tzv. vločky. Flokulaci lze urychlit přidávkem flokulantu (Malý a Hlavínek, 1996). Lavoie and De la Noüe (1985) použili jako flokulant chitosan, což je polysacharid s dobrými sorbčními vlastnostmi (Vavříková a Vinšová, 2009). Lavoie and De la

Noüe (1985) dospěli k výsledku, že míra odstranění dusíku stoupala úměrně s koncentrací řas bez negativního efektu konkurenčního boje o světlo, který by se u zhuštěné populace řas nabízel. Pokus byl konán jen v malém měřítku, proto se nabízí určit proveditelnost této metody v měřítku velkém.

5.2.3 Systém imobilizovaných buněk

Imobilizace je technika fyzikální nebo chemické fixace buněk, organel, enzymů nebo dalších bílkovin na pevný povrch či membránu za účelem zvýšení jejich stability a možnosti opakovaného využití (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1992).

Imobilizované řasy poskytují oproti řasám volně se pohybujícím výhodu ve zjednodušení procesu čištění, jelikož znehybnění živých řas prodlouží jejich životnost (Travieso et al., 1992).

5.3 Řasy využívané k odstranění dusíku z odpadních vod

Odstraňování dusíku z odpadních vod zprostředkovávají řasy *Chlorella vulgaris* (Caporgno et al., 2015; Lau et al., 1996; Mennaa et al., 2015), *Chlorella kessleri* (Caporgno et al., 2015; Mennaa et al., 2015), *Chlorella sorokiniana* (Gupta et al., 2016; Mennaa et al., 2015), *Stigeoclonium* spp. (Liu et al., 2016), *Scenedesmus obliquus* (De la Noüe and Basseres, 1989; Gupta et al., 2016; Lavoie and De la Noüe, 1985; Mennaa et al., 2015), *Ankistrodesmus falcatus* (Mennaa et al., 2015), *Neochloris oleoabundans* (Mennaa et al., 2015), *Botryococcus braunii* (Mennaa et al., 2015).

Lau et al. (1996) ve své práci porovnával schopnost odstranění dusíku z odpadní vody aklimatizovanou a neaklimatizovanou řasou *Chlorella vulgaris* na odpadní vodu. Řasa, která byla 14 dní v odpadní vodě předtím, než byla aplikována do odpadní vody, kterou měla čistit (tato odpadní voda byla předčištěna v primární sedimentační nádrži), měla prokazatelně větší účinnost odstranění dusíku, než řasa neaklimatizovaná. Adaptovaná řasa měla dvojnásobně vyšší obsah chlorofylu než neadaptovaná řasa, což indikuje, že adaptované řasy byly fyziologicky aktivnější a odebraly z odpadní vody více dusíku pro svůj růst a metabolismus. Adaptované řasy odebraly z odpadní vody 86 % anorganického dusíku, kdežto neadaptované odstranily 54 % anorganického dusíku z odpadní vody.

Gupta et al. (2016) ve své práci porovnával růst a účinnost odstraňování živin řas *Chlorella sorokiniana* a *Scenedesmus obliquus* v odpadní vodě, která byla naředěna vyčištěnou vodou z čistírny odpadních vod. Odpadní voda byla jen přefiltrována přes filtr s oky o

průměru 0,25 mm a 8 hodin okysličována, čímž se z odpadní vody odstranily tuky (provzdušňování vyústilo v tvorbu pěny, kterou tvořily zejména tuky, jež se sbíráním pěny odstranily). Poté byla naředěna vyčištěnou vodou na koncentrace 100% odpadní voda, 75%, 50% a 25% odpadní voda. *Chlorella sorokiniana* nejlépe prospívala v 75% odpadní vodě. V 25% odpadní vodě po 6 dnech přestala růst, jelikož byly z vody vyčerpány všechny živiny. Pro řasu *Scenedesmus obliquus* vyšly najevo jako optimální podmínky v 50% odpadní vodě. V 25% odpadní vodě nerostla vůbec. *Chlorella sorokiniana* a *Scenedesmus obliquus* tedy dobře prospívají v 75% respektive 50% odpadní vodě a při této koncentraci není potřeba přidávat do čištěné vody žádné látky, které by pomáhaly řasám v růstu. Účinnost odstranění celkového dusíku byla u řasy *chlorella sorokiniana* 87 % v 100% odpadní vodě, 89 % v 75% odpadní vodě, 92 % v 50% odpadní vodě a 89 % v 25% odpadní vodě. *Scenedesmus obliquus* dosáhla účinnosti 99 % v 100% odpadní vodě, 98 % v 75% odpadní vodě, 97 % v 50% odpadní vodě a 95 % v 25% odpadní vodě.

Sedm druhů řas a jednu přirozeně se vyskytující kulturu ve své studii porovnávala Mennaa et al. (2015). Srovnávala *Ankistrodesmus falcatus*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella kessleri*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sorokiniana*, *Botryococcus braunii*, *Neochloris oleabundans* a přirozenou kulturu vyskytující se v městské odpadní vodě. Vzorek vody byl předčištěn, nefiltrován. Byl z ní odstraněn písek a tuk a obsah celkového dusíku byl 54,6 mg/l. Řasy *Ankistrodesmus falcatus* a *Scenedesmus obliquus* odstranily dusík z odpadní vody s účinností 89 %, *Chlorella kessleri* odstranila 87 % dusíku, *Chlorella vulgaris*, *Neochloris oleabundans* a kultura přirozeně se vyskytující ve zkoumané odpadní vodě odstranily dusík s účinností větší než 92 %. *Chlorella sorokiniana* a *Botryococcus braunii* odstranily z odpadní vody dusík kompletně.

Účinnost řas *Stigeoclonium* spp. a *Klebsormidium* sp. v odstranění dusíku z odpadních vod zjišťoval ve své studii Liu et al. (2016). *Stigeoclonium* spp. odstranila dusík s účinností 86 % z odpadní vody ze zahradnictví s obsahem dusičnanového dusíku $\text{NO}_3\text{-N}$ 47,2 mg/l a hodnotou pH 7,0 a více než 99 % ze synteticky vytvořené odpadní vody, která měla stejný obsah dusičnanového dusíku $\text{NO}_3\text{-N}$ a hodnotu pH jako odpadní voda ze zahradnictví. *Klebsormidium* sp. dosáhla účinnosti 20 % v odpadní vodě ze zahradnictví a 59 % v synteticky připravené odpadní vodě a z těchto výsledků je zřejmé, že řasa *Klebsormidium* sp. není pro čištění tohoto typu odpadních vod vhodná. Účinnost řas *Stigeoclonium* spp. a *Klebsormidium* sp. porovnával autor s kulturou řas, která se v odpadní vodě ze zahradnictví vyskytovala přirozeně. V této kultuře byla dominantní řasa *Chlorella* sp., která zaujímalá 67 % z celkového obsahu řas v kultuře. Přirozeně se vyskytující kultura

odstranila dusík s účinností 86 % z odpadní vody ze zahradnictví a 89 % z uměle vytvořené syntetické vody, což svědčí o tom, že řasy byly dobře adaptované na odpadní vodu ze zahradnictví. Rozdíl mezi účinnostmi odstranění dusíku v odpadní vodě ze zahradnictví a uměle vytvořené odpadní vodě může být dle autora způsobena přítomností pesticidů či obdobných látek v odpadní vodě ze zahradnictví, které mohou specificky reagovat. Z výsledků této práce je zřejmé, že řasa *Klebsormidium* sp. není vhodná pro odstraňování dusíku z odpadní vody ze zahradnictví, kdežto řasa *Stigeoclonium* sp. se jeví jako dobrá možnost čištění této odpadní vody.

5.4 Využití produktů čištění odpadních vod pomocí řas

Řasy použité v čistírnách odpadních vod k odstranění nutrientů mohou být dále využity pro získávání dalších produktů. Vzniklá biomasa je cenným, živinově bohatým materiálem, avšak v mnoha čistírnách, kde jsou řasy k čištění využívány, není tato biomasa získávána, a pokud ano, vrací se do čisticí nádrže, kde se na dně rozloží, při čemž uvolní methan do atmosféry a sníží kvalitu vody (Abdel-Raouf et al., 2012).

Získaná biomasa se dá použít v mnoha odvětvích, např. ve farmacii, dopravě a zemědělství.

5.4.1 Biodiesel

Biomasa řas z čistíren odpadních vod se dá využít k produkci biopaliv. Takto vzniklé palivo je netoxické, rozložitelné a produkuje méně emisí skleníkových plynů (Lam and Lee, 2012).

Biopaliva se dle Kligermana and Bouwera (2015) jeví jako ekonomicky výhodná. Celkové náklady na výrobu dle nich činí od 19 do 25 \$/obyvatele a rok, kdežto zisk je 28 \$/obyvatele a rok. Christi (2007) ve své studii předkládá ekonomický pohled na produkci biomasy a výrobu biopaliv z ní. Při roční produkci biomasy 10 000 t jsou náklady na produkci kilogramu biomasy 0,47 \$ pro kultivaci ve fotobioreaktorech. Za předpokladu, že biomasa obsahuje 30 hmot. % oleje, budou náklady na získání litru oleje činit 1.40 \$. Spolu s náklady na získání oleje z biomasy budou náklady 2.80 \$/l. Cena dieselu z ropy oleje byla v roce 2006 v USA 0.49 \$/l bez daně. Biopalivo z palmového oleje stálo 0.66 \$/l bez daně. Aby bylo biopaliv z řas konkurenceschopné, musí se jeho cena snížit z 2.80 \$ na 0.48 \$/l. Tohoto snížení může být dle autora dosaženo pomocí genového a metabolického inženýrství, lepší konstrukcí fotobioreaktorů.

Mikroskopické řasy se jeví v porovnání s vyššími rostlinami přijatelnější pro produkci biopaliv díky tomu, že jejich kultivace nevyžaduje ornou půdu či čistou vodu (Abdel-Raouf et al., 2012). Řasy také mnohem rychleji tvoří biomasu v porovnání s vyššími rostlinami

Po absorpci nutrientů z odpadních vod jsou z řas extrahovány tuky. Získání lipidů z řas je obtížnější než u rostlin, ze kterých jsou tuky pro výrobu biopaliv získávány lisováním (sója, slunečnice apod.), kvůli silné buněčné stěně, kterou řasy mají. Používá se tedy extrakce rozpouštědlem pro suché řasy a extrakcí superkritickou kapalinou (její tlak a teplota jsou nad kritickým bodem fázového diagramu) pro nevysušené řasy. Extrakce rozpouštědlem s sebou nese riziko kontaminace, jelikož použitá rozpouštědla jsou toxická pro lidi i prostředí. Účinnost této extrakce také závisí na konkrétním kmeni řas. Extrakce superkritickou kapalinou je díky změněným termofyzikálním vlastnostem (hustota, viskozita aj.) účinnější. Jako superkritická kapalina je mimo jiné používán oxid uhličitý, který je netoxický, jeho kritická teplota je nízká (31°C), má malé povrchové napětí a dostane se tedy do menších pórů než jiné sloučeniny. Nevýhodou použití CO₂ je vysoká nákladovost tohoto procesu (Lam and Lee, 2012).

Transesterifikací se získaný olej přemění na palivo. Jedná se o reakci tuku s alkoholem za vzniku esterů a glycerolu. Metylestery jsou filtrovány a dále využívány jako palivo (Ma and Hanna, 1999).

Gnansounou and Raman (2016) ve výsledcích své studie říkají, že produkce biopaliv by měla být spojena se získáváním sekundárních produktů (v tomto konkrétním případě krmiv a jantarové kyseliny), aby se proces stal ještě více udržitelným. Některé z těchto sekundárních projektů jsou zmíněny v kapitolách níže

5.4.2 Hnojiva

Mulbry et al. (2005) ve své studii zjišťoval potenciál řas, které získávaly N a P z hnoje, jenž prošel anaerobní fermentací. Výsledkem bylo zjištění říkající, že biomasa řas byla srovnatelná s hnojivem, přičemž řasy poskytují výhodu pomalého uvolňování živin.

Digestát z řas, které byly anaerobně fermentovány, může být použit jako půdní kondicionér, který zlepší přístup hnojiv, půdní strukturu, obsah organické složky v půdě a snižuje tak potřebu minerálních hnojiv (Collet et al., 2011).

Lewis et al. (2016) aplikoval na půdu přímo zbytek z řas po extrakci tuků. Porovnával vlastnosti těchto řas s pšeničnou slámou. Řasy po extrakci tuků podléhaly mineralizaci, ale ve výsledku byly hůře rozkladatelné než sláma, což autor vysvětluje tím, že řasa *Nannochloropsis salina*, která byla v pokusu použita, obsahovala více stabilní formu uhlíku

(algaenan), než je lignin u pšeničné slámy. Tento jev může vést k zadržení organického uhlíku v půdě a zmírnit emise skleníkového plynu CO₂ ze zemědělské produkce. Řasy také uvolnily množství rostlinám přístupného dusíku postačující i pro následné plodiny, avšak na půdách ležících ladem může dojít k vyplavení dusičnanů a tím ke znečištění prostředí. Velké dávky aplikované řasy také mohou způsobit zasolení, neboť řasa obsahovala velké množství kationtů Ca²⁺ a Na⁺. Ca²⁺ obsahovala 62 666 mg/kg a Na⁺ bylo v řase zastoupeno v koncentraci 52 922 mg/kg. Pšeničná sláma obsahovala pouze 3 333 mg/kg respektive 36 mg/kg kationtů Ca²⁺ a Na⁺.

5.4.3 Výživové doplňky, krmivo

Pevná složka vzniklá při extrakci tuků může být využita jako zdroj bílkovin a to nejen ve výživě člověka, ale i ve výživě hospodářských zvířat (Ansari et al., 2015; Brune et al., 2009).

Ve výživě lidské hrají velkou roli vysoké náklady na získávání a obavy z toxikologické kontaminace. V oblasti výživy zvířat se však mikroskopické řasy setkaly s větším úspěchem. Řasy jsou používány jako potrava či výživové doplňky pro mnoho vodních živočichů, např. měkkýšů, krevet a ryb. Řasy však nesmí být toxické, jejich buněčná stěna by měla být stravitelná a musí mít dostatečnou nutriční hodnotu – množství esenciálních mastných kyselin zajišťující dobrou kvalitu tuků (Mata et al., 2010).

6 Fyzikálně-chemické metody odstraňování dusíku z odpadních vod

Současnými postupy se nutrienty z vody pouze odstraňují, zatímco jejich získávání se jeví jako vhodnější pro jejich další možné využití. Získávání nutrientů lze docílit některými alternativními metodami, mezi které patří srážení struvitu, stripování amoniaku a sorpce na zeolity. Tyto metody jsou dále v textu přiblíženy.

6.1 Srážení struvitu

Struvit (MgNH₄PO₄·6H₂O) je minerál organického původu nacházející se v guanu ptáků a netopýřů, vzniká také při anaerobních procesech v odpadních vodách, jež se vyznačují vysokým obsahem nutrientů, a často způsobuje problém v čistírnách odpadních vod ucpáváním potrubí a dalšího zařízení (Pitter, 2009). Srážení struvitu, při kterém se odstraní ionty NH₄⁺ a PO₄³⁻ z odpadních vod tím, že se začlení do struktury vznikajícího struvitu (Lee

et al., 2003). K jeho srážení dochází ve vodách se zvýšeným obsahem hořčíku, fosforu a amoniakálního dusíku za alkalického pH (Stumm and Morgan, 1996). Součin rozpustnosti, který se dá zjednodušeně popsat jako parametr určující rozpustnost dané látky (Pitter, 2009), se pro struvit pohybuje dle literatury v rozmezí 12,60 (Stumm and Morgan, 1996) a 13,26 (Ohlinger et al., 1998), což jsou relativně malé hodnoty, výsledkem jejichž překročení je srážení struvitu. Proto se struvit z vody dá relativně snadno získat srážením.

Vyšší pH roztoku, ve kterém dochází ke srážení struvitu, má pozitivní vliv na výtěžek struvitu, protože při vyšších hodnotách pH klesá jeho rozpustnost (Ali, 2007; Battistoni et al., 1997; Doyle et al., 2000). V případech, kdy je hodnota pH nižší než 8, probíhá srážení struvitu velmi pomalu a může trvat i několik dní, pokud nejsou přidány chemikálie, které by pH uměle navýšily (Battistoni et al., 1997). Huang et al. (2014) zjistil, že při dalším zvýšení pH nad hodnotu 9 se ale výrazná část NH_4^+ v roztoku přemění na NH_3 (při pH 10,5 je přeměněno 95% NH_4^+ na NH_3), který nemůže být vysrážen ve formě struvitu. Huang et al. (2014) také vyzoroval, že při rozmezí pH 9-10,5 rapidně klesá čistota vysráženého struvitu, což vysvětluje možnou reakcí Mg^{2+} , jehož zdrojem byl vedlejší produkt výroby chloridu sodného odpařováním mořské vody, s ionty PO_4^{3-} nebo OH^- za vzniku $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ respektive $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Struvit vznikne ve vodném roztoku po dosažení dostatečného přesycení vodného roztoku ionty hořčíku (Mg^{2+}), amoniakálního dusíku (N-amon), orthofosforečnanů (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-).

Pro vznik struvitu je potřebný látkový poměr 1:1:1 mezi P, N, Mg. Tento vzájemný poměr se ve vodě běžně nevyskytuje, proto je potřeba dodat prvek nebo prvky, které jsou vůči ostatním v nedostatku. Avšak zvýšení koncentrací deficitních komponentů, zejména v případě výrazné deficience, je pro aplikaci v praxi nevhodné z důvodu vysoké nákladovosti. Problémem vysoké nákladovosti se ve své studii zabýval Huang et al. (2011), který snížil náklady na čištění odpadní vody z chovu prasat tím, že Mg a P, jakožto prvky v nedostatku, doplnil v případě Mg formou pyrolyzovaného magnezitu namísto běžně používaného MgCl_2 a P doplnil použitím H_3PO_4 namísto dražšího Na_2HPO_4 . Ve studii je vyčísleno, že náklady na m^3 odpadní vody za použití $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ jsou 10,3 \$, kdežto při použití magnezitu a H_3PO_4 činí náklady pouze 4,9 \$/ m^3 odpadní vody z chovu prasat. Druhý proces výrazně snižující náklady je opětovné použití vysráženého struvitu. Struvit se pyrolýzou rozloží na MgNaPO_4 , NH_3 a vodu. MgNaPO_4 se následně použije jako zdroj deficitních prvků v procesu čištění odpadní vody. Kombinací těchto dvou procesů (struvit, respektive produkt jeho pyrolýzy, se opětovně použije ve třech cyklech) se sníží náklady o 81 %.

Problematikou zvýšení účinnosti odstraňování NH_4^+ a PO_4^{3-} z odpadních vod s pomocí srážení struvitu se zabýval ve své studii Kim et al. (2014), který se zaměřil na odpadní vody z chovu hospodářských zvířat. Koncentrace NH_4^+ a PO_4^{3-} se v této odpadní vodě pohybovala v rozmezí 426-1132 mg/l pro NH_4^+ a 69-116 mg/l pro PO_4^{3-} s průměrnou hodnotou 653 mg/l, respektive 80 mg/l. Vyšší účinnosti docílil gama zářením, které bylo aplikováno před samotným procesem srážení struvitu. Účinnost odstranění NH_4^+ a PO_4^{3-} byla samotným srážením struvitu 82 % pro NH_4^+ a 73% pro PO_4^{3-} . Po ozáření gama paprsky vzrostla účinnost na 98 % u odstranění NH_4^+ a 87 % u odstranění PO_4^{3-} . Snížení obsahu NH_4^+ vysvětluje Chu et al. (2011) oxidací NH_4^+ vodíkovým radikálem vzniklým při radiolýze vody za vysokých dávek gama záření. Kim et al. (2014) dále předkládá, že kromě zvýšení účinnosti procesu srážení struvitu se gama zářením také snížilo potřebné množství chemických látek dodávaných pro zajištění průběhu procesu srážení struvitu. V pokusu byl použit hexahydrát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) jako zdroj iontů hořčíku a dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4) jako zdroj iontů fosforu. Úprava pH na optimální hodnotu 9 byla dosažena aplikací hydroxidu sodného (NaOH). Ozáření vzorků proběhlo radionuklidem ^{60}Co v zapečetěných nádobách z Pyrexového skla. Autor do výzkumu nezahrnul ekonomickou stránku věci (cenu chemikálií, radionuklidu), nelze proto posoudit, zda se využití gama paprsků v celkovém pohledu vyplatí či nikoli.

6.1.1 Využití struvitu v zemědělství

Struvit je díky svému chemickému složení a nízké rozpustnosti ve vodě, jež vede k pomalému uvolňování živin do půdy, vhodný zdroj dusíku, fosforu a hořčíku pro rostliny. Jako hnojivo se dá aplikovat jak na list, tak do půdy, pokud je řádně zpracován (Bridger et al., 1962).

Zvýšené dávky struvitu nezpůsobují spálení rostlin, což je efekt často se vyskytující při přehnojení komerčními hnojivy, jež rychleji uvolňují živiny (hnojiva obsahují soli, které absorbují vlhkost z rostliny a ta potom žlutne), ani nezvyšují riziko kontaminace půdy a následně rostlin těžkými kovy (Li and Zhao, 2003). Je však potřeba zohlednit, z jaké vody je struvit získáván. Pokud bude voda obsahovat vyšší koncentrace těžkých kovů, nulová kontaminace půdy struvitem je diskutabilní. Limitní hodnoty rizikových prvků v minerálních hnojivech s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P_2O_5 5 % a více dle české legislativy jsou uvedeny v Tab. 1, kde jsou tyto hodnoty porovnány s naměřenými hodnotami ze dvou výzkumů zabývajících se kvalitou struvitu a jeho vhodností pro použití jako hnojivo. Ryu et al. (2012) získal struvit z odpadní vody vzniklé

v elektrotechnickém průmyslu (konkrétně se zabývající výrobou polovodičů), avšak neuvádí ve své studii množství rizikových prvků v odpadní vodě, ze které byl struvit vysrážen. Uysal et al. (2010) ve své studii použil pro získání struvitu tekutou složku digestátu (fugát) a v té změřil hodnoty rizikových prvků před vysrážením struvitu. Tyto hodnoty jsou také zaneseny do Tab. 1.

Tab. 1: Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech porovnané s výsledky měření v rámci dvou výzkumů kvality získaného struvitu (zdroj dat: Ministerstvo Zemědělství ČR; Ryu et al., 2012; Uysal et al., 2010)

Rizikový prvek	Limitní hodnota (mg/kg)	Naměřená hodnota ve struvitu (mg/kg) (Ryu et al., 2012)	Naměřená hodnota ve struvitu (mg/kg) (Uysal et al., 2010)	Naměřená hodnota v odpadní vodě (mg/l) (Uysal et al., 2010)
Cd	50	0,046	Neměřeno	0,004 ± 0,0001
Pb	15	0,004	Neměřeno	<0,05
Hg	1	Nedetekováno	4,23 ± 0,38	0,426 ± 0,056
As	20	Nedetekováno	< 0,125	0,004 ± 0,0001
Cr	150	0,275	< 1,35	0,198 ± 0,00

Z výsledků měření zastoupení rizikových prvků ve struvitu, která provedl Uysal et al. (2010), pouze hodnota u rtuti převyšuje limitní hodnotu. Vysvětlením může být vysoká hodnota rtuti (0.426 ± 0.056 mg/l) ve fugátu vzniklém při anaerobní fermentaci, ve kterém proběhlo srážení struvitu. Srážením struvitu se množství rtuti v kapalině zbylé po srážení struvitu snížilo o téměř 49 % (Uysal et al., 2010). Rtuť byla v průběhu srážení struvitu začleněna do krystalové mřížky nebo sorbována povrchem struvitu, čímž se snížila čistota struvitu (Ronteltap et al., 2007). Hodnoty zastoupení těžkých kovů ve struvitu ze studie Ryu et al. (2012) jsou velmi nízké. V rozboru odpadní vody, ve které proběhlo srážení struvitu, nebyla patrně hodnota rtuti nebo jiných těžkých kovů měřena.

Ryu et al. (2012) ve své studii porovnal struvit s komerčními hnojivými a v tomto srovnání struvit svou kvalitou dalece předčil ostatní komerční hnojiva s výjimkou komplexního hnojiva, ve kterém byly dusík, fosfor, draslík a vápník ve formách $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2SO_4 a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Zastoupení živin v komerčním komplexním hnojivu a porovnání těchto hodnot se struvitem jsou k nahlédnutí v Tab. 2. Kvalitu struvitu dokázal naměřenými koncentracemi živin pro jednotlivé formy hnojení v sušině rostlin čínské zelí (*Brassica rapa*, var. *Pekinesis*), na kterých pokus prováděl. Vysoké byly v porovnání s ostatními hnojivými zejména hodnoty fosforu a hořčíku, což je přehledně znázorněno v Tab. 3.

Tab. 2: Porovnání živinového složení komerčních hnojiv a struvitu (zdroj dat: Ryu et al., 2012)

Prvek	Zastoupení živin (hmotnostní %)		
	Komplexní hnojivo	Organické hnojivo	Struvit
N	11	5,0	13,2
O	-	-	36,1
Na	-	-	1,3
Mg	4	9,3	8,2
Si	14	-	0,7
P	6	0,4	12,7
K	6	0,9	4,6
Ca	20	13,3	2,5
B	0,1	-	-
C	-	-	19,1
F	-	-	1,4
Fe	-	-	4,8

Tab. 3: Vliv hnojiva na koncentraci živin v sušině rostlin čínské zelí (zdroj dat: Ryu et al., 2012)

Nádoba	Živiny (mg/kg sušiny)				
	N-celk.	P ₂ O ₅	K	Ca	Mg
Kontrola	14200	3572	10538	3918	102
Komplexní hnojivo	45616	8097	47001	24816	953
Organické hnojivo	15300	3964	16781	12331	145
Kompost	16000	4256	13438	4261	156
Struvit	17688	12422	18461	5306	831

K produkci přibližně 1 kg struvitu je potřeba 100 m³ odpadní vody (Shu et al., 2006), avšak záleží na složení odpadní vody, které bude výtěžnost struvitu silně ovlivňovat, a nelze tedy tento údaj považovat za obecně platný. Pokud by se denně z těchto 100 m³ odpadní vody získal 1 kg struvitu, vystačí toto množství k aplikaci fosforu (ve formě P₂O₅) na 2,6 ha půdy za předpokladu dávky 40 kg fosforu na hektar a rok (Rahman et al., 2014).

Z výše uvedených výsledků různých výzkumů je patrné, že struvit je vhodný k hnojení rostlin. Je však nutné zohlednit, z jakých odpadních vod struvit vzniká a eliminovat riziko kontaminace půdy těžkými kovy. Přihlédne-li se k procesu vzniku struvitu (recyklace živin z odpadních vod), ošetří se možná rizika kontaminace půdy (těžké kovy) nabízí se i jeho využití v ekologickém zemědělství. V tomto režimu zemědělství je povoleno používat jen některá minerální hnojiva. Živiny se v ekologicky zemědělských podnicích dostává do půdy zejména ve formě posklizňových zbytků a zeleného hnojení, fixací dusíku a statkovými hnojivy (Šarapatka a kol., 2006). Záležitostí zařazení struvitu mezi hnojiva povolená v režimu ekologického zemědělství se v současné době zabývá Evropská komise, konkrétně Skupina expertů pro odborná doporučení v ekologickém zemědělství (Expert Group for Technical Advice on Organic Production). Ta došla k závěru, že struvit nemůže být zařazen do Přílohy I (Hnojiva a pomocné půdní látky podle čl. 3 odst. 1) Nařízení komise (ES) č. 889/2008, protože v současné době není struvit ověřen Nařízením komise (ES) 2003/2003 ani jeho novelou 463/2013 o pravidlech týkajících se uvádění hnojiv na trh. Skupina expertů však doporučuje přidání struvitu do Přílohy I Nařízení komise (ES) č. 889/2008, pokud bude struvit schválen Nařízením komise (ES) 2003/2003, respektive nařízením (EU) 463/2013 (European Commission, 2016).

6.2 Stripování amoniaku

Stripování je proces, při kterém jsou z odpadní vody odstraňovány látky, které musí být těkavé, proudem plynu, jež se mísí s kapalinou, ve které jsou těkavé látky obsaženy. Jako plyn lze využít vzduch, kouřové plyny, obsahující cca 10% CO₂ a vodní páru, přičemž volba plynu závisí na sloučenině, jež má být stripována. Nejčastěji využívaným plynem je vzduch (Malý a Hlavínek, 1996).

Stripování probíhá ve stripovacích věžích neboli kolonách, která je vysoká 5 až 12 m podle koncentrace polutantu v čištění vodě. V horní části věže je umístěn rozprašovač, kterým se kontaminovaná voda rozprašuje na výplň věže a následně gravitačně protéká v protisměru proudu plynu vháněného z dolní části věže. Náplň může být z různého materiálu (PVC, PE, keramika) a slouží k zadržování proděni obou médií, čímž zvětšuje a prodlužuje kontakt mezi nimi (Faturíková et al., 2011).

Z odpadní vody lze stripováním odstranit látky organické (aromatické uhlovodíky, pesticidy aj.) i anorganické (amoniak, kyanovodík aj.). Amoniak je látka za normálních podmínek plynná, avšak ve vodním prostředí je amoniak disociován na ionty NH₄⁺ a OH⁻ a

v této formě jej není možné stripováním odstranit. Velkou roli proto hraje pH, které významně ovlivňuje podíl disociované a nedisociované formy amoniaku. Při hodnotě pH 9,1 existuje polovina amoniaku v jeho nedisociované formě, při zvýšení pH na 10 vzrůstá tento podíl k hodnotě 0,9 a při pH = 11 je prakticky veškerý amoniak obsažen v nedisociované formě. Amoniak lze tedy účinně odstranit stripováním při pH větším než 10 (Malý a Hlavínek, 1996). Hodnota pH může být navyšována přidávkem Ca(OH)_2 , avšak O'Farrell et al. (1973) zjistil, že při množství Ca(OH)_2 , které bylo nutné přidat pro navýšení hodnoty pH na 11,5, vznikala reakcí s CO_2 ve stripovacích věžích CaCO_3 způsobující vodní kámen, který snižoval účinnost stripování a výrazně komplikoval údržbu zařízení, jelikož nešel snadno odstranit. Při pH 10,5 bylo množství CaCO_3 16 g/l oproti 125 mg/l CaCO_3 při pH 11,5, jelikož nebylo potřeba přidat tolik iontů vápníku a nevzniklo tolik vodního kamene.

Dalším faktorem ovlivňujícím stripování amoniaku je teplota.

Vliv na účinnost stripování má také koncentrace těkavých mastných kyselin. Walker et al. (2011) ve své práci zjistil, že vyšší koncentrace těkavých mastných kyselin snižuje efektivitu stripování, které probíhá přímo v reaktoru anaerobní digesce (stripování je prováděno bioplynem), kde substrátem pro fermentaci je potravinový odpad. V pokusu byly použity dva digestáty. V prvním byla koncentrace amoniakálního dusíku průměrně 8 g N/l a pH v něm kolísalo mezi hodnotami 8,5 a 9,3. Ve vzorku z druhého digestátu se amoniakální dusík vyskytoval v hodnotě průměrně 6 g N/l a pH se pohybovalo v rozpětí 8,1 - 8,2. Nejnižší zastoupení amonného dusíku bylo 4 g N/l oproti 1,09 g N/l v pokusu, kdy nebyly přidány žádné těkavé mastné kyseliny, což autor vysvětluje tím, že těkavé mastné kyseliny snižují hodnotu pH v digestátu a tím zastavují proces odstraňování amoniaku při výsledné koncentraci amoniakálního dusíku kolem 4 g N/l.

Stripování za účelem snížení obsahu amoniaku je využíváno často v kombinaci s procesem anaerobní digesce (též anaerobní fermentace). Proces anaerobní digesce totiž nesníží množství dusíku v substrátu a tekutá složka digestátu (fugát) obsahuje hodně dusíku zejména ve formě amonného iontu (NH_4^+) (Limoli et al., 2016). Toto vysoké množství dusíku brání využití fugátu jako hnojiva zejména kvůli předpisu Evropské unie 91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů známým jako Nitrátová směrnice prováděným v České republice nařízením vlády č. 262/2012 Sb. o stanovení zranitelných oblastí a akčním programem, ve znění pozdějších předpisů (novela č. 117/2014), jenž je vytvořený pro ochranu vod před znečištěním dusičnany ze zemědělství a stanovuje limit pro aplikaci účinného dusíku na hektar pro konkrétní pěstovanou plodinu. Anaerobní digesce je v České republice hojně využívána v bioplynových stanicích, avšak o tom, že by

v bioplynových stanicích byl používán proces stripování amoniaku, nejsou průkazné zdroje. Bonmatí and Flotats (2003) ve své práci zabývající se stripováním amoniaku z prasečí kejdy poukazují na absenci nutnosti upravit hodnotu pH pro stripování vzduchem, pokud je provedeno po anaerobní digesci, jelikož anaerobní digesce má za následek růst pH. Produkce methanu je navíc nižší v případě, kdy bylo použito stripování před anaerobní digestí jako metoda předčištění prasečí kejdy. Tento efekt může být způsoben inhibicí zapříčiněnou koncentrací NH_3 , který je sice pro digesti nezbytný, avšak ve zvýšených koncentracích může mít inhibiční efekt zejména pro bakterie rozkládající acetát za vzniku methanu a CO_2 (Hashimoto, 1986). Stripování tedy nabízí kromě recyklace živin také omezení inhibičního efektu NH_3 na mikroorganismy odpovědné za rozkladné procesy v anaerobních reaktorech.

6.2.1 Využití produktů stripování amoniaku v zemědělství

Amoniak se při stripování získá v plynné formě a v této formě je jímán do silné kyseliny (nejčastěji H_2SO_4) a s tou vytváří amonné soli (např. $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$) (Bonmatí and Flotats, 2003). Amonné soli je možné využít v konvenčním zemědělství jako minerální hnojiva, konkrétně kromě již zmiňovaného síranu amonného také dusičnan amonný, známý také pod běžným názvem ledek amonný, který je často doplňován o vápenec (Vaněk a kol., 2012). Literatura však pojednává o získávání amonné soli stripováním pouze v podobě síranu amonného, přestože získávání dusičnanu amonného se jeví jako zajímavá myšlenka, jelikož je to hojně využívané konvenční hnojivo (Vaněk a kol., 2012).

6.3 Sorpce na zeolity

Zeolit je minerál ze skupiny aluminosilikátů, jejichž krystalová mřížka je tvořena ionty Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} . Jedná se o jeden z mála minerálů, jenž má negativní náboj, který je vyrovnáván kationty Na^+ , K^+ , Ca^+ a Mg^{2+} a molekulami vody, které se vyskytují v pórech a kanálcích zeolitu (Koshy and Singh, 2016). Díky této své vlastnosti je hojně využíván k odstraňování toxických látek z odpadních vod. Z literatury jsou známa odstranění těžkých kovů (Inglezakis et al., 2002; Ogata et al., 2015), radioaktivních prvků (Mimura et al., 2001; Abusafa and Yücel, 2002), průmyslových barviv (Meshko et al., 2001; Yener et al., 2006).

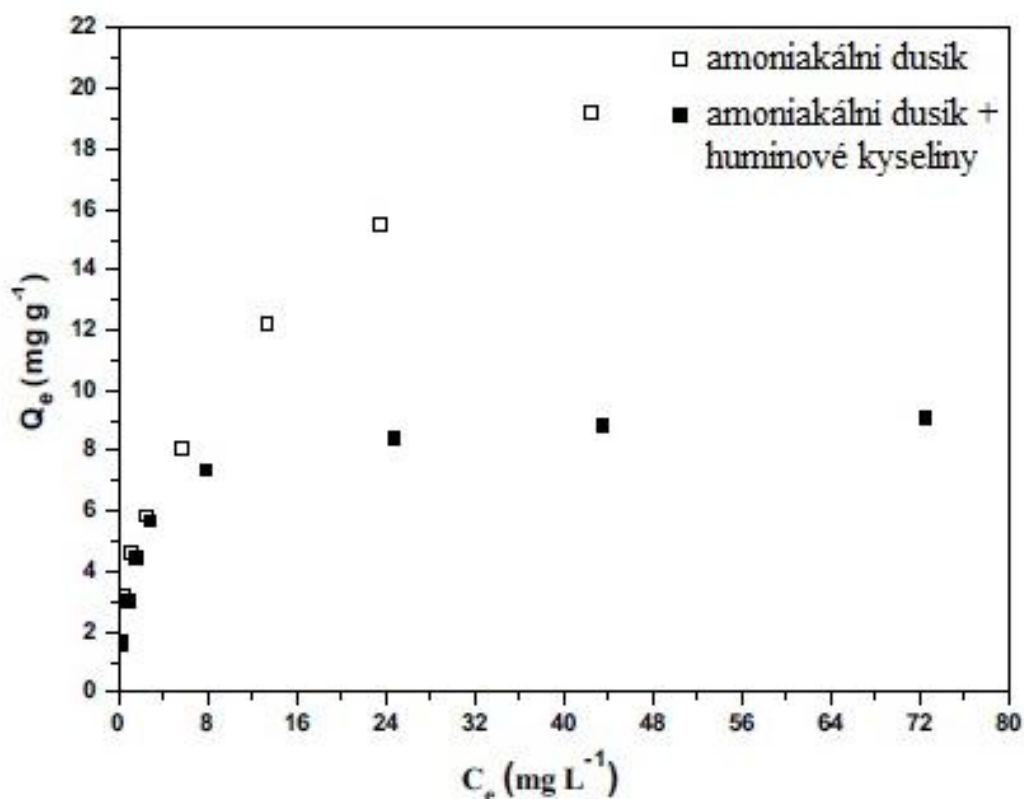
Zeolit se vyskytuje volně v přírodě v několika formách (např. clinoptilotit, chabazit), ale dá se také uměle vyrobit z popílku jakožto vedlejšího produktu v tepelných elektrárnách produkujících energii z uhlí. Aluminosilikáty, které jsou hlavní složkou uhelného popílku, se přemění v krystaly zeolitu alkalickou hydrotermální syntézou. Jako zásady jsou v alkalické

hydrotermální syntéze zeolitu nejčastěji používány KOH, Na₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂, a syntéza jako taková má tři fáze: rozpuštění uhelného popílku za uvolnění iontů hliníku a křemíku, zkapalněním hlinitých a křemičitých iontů a jejich pokrývání aluminosilikátovým gelem. Poslední fází je tvorba zeolitu, který se sráží z aluminosilikátového gelu (Murayama et al., 2002).

Zeolity jsou skvělé sorbenty, což je způsobeno jejich vysoce porézní mikrostrukturou obsahující velké množství kanálků, přičemž synteticky vyrobený zeolit má až desetkrát větší schopnost sorpce než zeolit přírodní (Álvarez-Ayuso et al., 2003). Tuto větší schopnost sorpce syntetického zeolitu Álvarez-Ayuso et al. (2003) vysvětluje vyšší kationtovou výměnnou kapacitou. Ta je způsobena větším zastoupením iontů hliníku (Al³⁺) vůči iontům křemíku (Si⁴⁺), dopadem čehož je krystalová mřížka s větším negativním nábojem než u přírodních zeolitů a je tedy u syntetického zeolitu vyšší výměnná kapacita (Ouki et Kavannagh, 1997).

Zhang et al. (2016) ve své studii zjišťoval vliv huminových kyselin na efektivitu zeolitu upraveného chloridem sodným v procesu odstraňování amoniakálního dusíku ze znečištěné vody. Odpadní voda z městské čistírny odpadních vod, která byla odebrána po biologickém čištění, byla laboratorně kontaminována chloridem amonným (NH₄Cl) rozpuštěným v destilované vodě. 20 g zeolitu bylo ponořeno do 15 % roztoku NaCl na 48 hodin. Tímto procesem se docílilo navýšení kationové výměnné kapacity zeolitu na 1,136 mmol N/g oproti hodnotě 0,815 mmol N/g, jež byla naměřena u přírodního zeolitu. Huminové kyseliny mají simulovat rozpuštěnou organickou hmotu ve vodě, která snižuje účinnost čištění odpadní vody zeolitem. Autor se domnívá, že organické složky obsažené ve vodě mohou obsadit výměnná místa na zeolitu a ten již nemůže sorbovat jiné kationty. V pokusu bylo přidáno 40 mg huminových kyselin a 1,5 g zeolitu upraveného chloridem sodným do 500 ml roztoku o počáteční koncentraci 10 mg N/l. Koncentrace dusíku byla upravována na hodnoty v rozmezí 5 až 100 mg N/l. Vliv huminových kyselin je patrný na Grafu č. 1, který ukazuje vztah mezi výměnou iontů amoniakálního dusíku uskutečněnou pomocí zeolitu (Q_e) a koncentrací dusíku v roztoku (C_e). Z grafu je patrné, že přítomnost huminových kyselin, zastupujících organické rozpuštěné látky ve vodě, má negativní vliv na sorpci amoniakálního dusíku na zeolit.

Graf 1: Iontová výměna amoniakálního dusíku na zeolit za přítomnosti či absence huminových kyselin (zdroj: Zhang et al., 2016, upraveno)



6.3.1 Využití zeolitu v zemědělství

Díky své schopnosti sorbovat do dutin a kanálek různé polární, nepolární anorganické nebo organické molekuly a tyto molekuly poskytnout k iontové výměně je zeolit vhodný pro použití jako nosič nutrientů případně hnojiv či jiných látek, přičemž jsou nutrienty pomalu uvolňovány a tím je docíleno větší efektivity využití hnojiv a menšího negativního dopadu na prostředí, jelikož živiny nejsou ze zeolitu snadno vyplavovány a jsou odebírány po malých dávkách přímo rostlinami (Bansiwal et al., 2006; Millán et al., 2008; Reháková et al., 2004).

Nabízí se tedy využití o dusík obohaceného zeolitu z procesu čištění odpadních vod jako „nosiče dusíku“, který bude pomalu uvolňován po aplikaci do půdy. Je však potřeba zamezit sorpci škodlivých iontů, například iontů těžkých kovů, které by mohly půdu kontaminovat.

7 Závěr

Oblasti čištění odpadních vod je věnována velká pozornost, což svědčí o důležitosti této problematiky. Konkrétně je kladen velký důraz na zefektivnění metod čištění a recyklaci živin (zejména dusíku a fosforu) v jejich koloběhu.

Velký potenciál v čištění odpadních vod představují řasy, přestože nejsou v této oblasti nijak nové. Řasy využívají jako zdroj energie sluneční záření a nutrienty, které jsou ve vodě nežádoucí a jsou řasami odstraňovány. Možnosti zvýšení efektivity procesu čištění nabízí technologie kultivace řas a jejich neustálý vývoj. Fotobioreaktory, jako nejpoužívanější způsob kultivace řas, je možné konstrukčně uzpůsobit konkrétním požadavkům, což může výrazně zefektivnit produkci biomasy. Dalším důvodem potenciálu, který řasy poskytují, je široká škála taxonů řas a tedy možnost výběru druhů řas pro specifické odpadní vody. Pro řasy, jakožto živé organismy, je také možné využít znalosti z oboru genetického inženýrství a tím opět zvýšit efektivitu čištění odpadních vod. Je však potřeba zohlednit tuto skutečnost při následném využívání biomasy geneticky upravených řas v ekologickém zemědělství, které nepovoluje použití geneticky modifikovaných organismů. Biomasa řas vzniklá při čištění odpadních vod je uplatnitelná v dalších oborech: v již zmíněném zemědělství jako hnojivo či krmivo, v dopravě jako biopaliv či v jiném odvětví. Tímto využíváním biomasy je podpořena recyklace živin v životním prostředí a nutrienty nejsou vyňaty z koloběhu. Recyklace má tedy pozitivní dopad na ekologii, ale i ekonomii, jelikož další produkty poskytují další příjmy.

Odstranění dusíku a fosforu z odpadních vod je docíleno srážením struvitu, který se vysráží při optimálním pH a látkovém poměru 1:1:1 mezi P, N, Mg. Nastavení těchto vhodných podmínek vyžaduje přídavky různých chemických sloučenin, což zvyšuje nákladovost této metody. Použitím dostupnějších chemikálií či recyklací struvitu pro účely dosažení správných koncentrací P, N a Mg se dají snížit náklady až o 81 %. Také gama záření představuje možnost snížení nákladů, jelikož navyšuje účinnost procesu srážení o 91 % a snižuje potřebu přidávání dalších chemických látek. Struvit získaný srážením se dá využít jako minerální hnojivo, ze kterého se pomalu uvolňují živiny a je kvalitnější než komerční hnojiva s výjimkou komplexního NPK hnojiva. Je také doporučen pro přidání na seznam hnojiv použitelných v ekologickém zemědělství, avšak aby bylo využití možné, musí být schválen Nařízením komise (ES) 2003/2003, respektive nařízením (EU) 463/2013 jako hnojivo, které je možno uvést na trh.

Stripování zprostředkovává odstranění dusíku z odpadních vod proudem plynu, který se mísí s čištěnou odpadní vodou. Je možné tohoto procesu využít při anaerobní digesci, je-li fugát díky příliš vysokému obsahu dusíku nevhodný k použití při hnojení z důvodu překročení limitů stanovených nitrátovou směrnicí. Stripováním se nadbytečný dusík odstraní. V anaerobní digesci je stripování použito také kvůli jejímu zefektivnění – odstraňováním amoniaku redukuje inhibiční efekt na bakterie způsobující fermentaci, který amoniak má.

Stripováním získaný amoniak je také možno jímat do silné kyseliny, čímž vznikne amonná sůl využitelná v konvenčním zemědělství jako minerální hnojivo.

Zeolity, jakožto minerály s vysokou sorpční schopností, mohou být v čištění odpadních vod také využity k odstraňování nutrientů. Vyskytují se buď ve formě přírodní, nebo syntetické, získané z popílku z tepelných elektráren. Díky sorpčním vlastnostem může být využit jako nosič nutrientů, hnojiv případně jiných látek, které jsou ze zeolitu pozvolna uvolňovány. Je však potřeba zamezit sorpci těžkých kovů, které by mohly způsobit kontaminaci půdy. Jelikož je zeolit přírodní minerál, jeho použití v ekologickém zemědělství se jeví jako logické, avšak nebyly nalezeny zprávy o jeho reálném používání.

8 Seznam použité literatury

Abdel.Raouf, N., Al-Homaidan, N. N., Ibraheem, I. B. M. 2012. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 19. 257-275.

Abusafa, A., Yücel, H. 2002. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*. 28 (2). 103-116.

Adl, S. M., Simpson, A. G. B., Lane, C. E., Lukeš, J., Bass, D., Bowser, S. S., Brown, M. W., Burki, F., Dunthorn, M., Hampl, V., Heiss, A., Hoppenrath, M., Lara, E., Le Gall, L., Lynn, D. H., McManus, H., Mitchell, E. A. D., Mozley-Stanridge, S. E., Parfrey, L. W., Pawlowski, J., Reuckert, S., Shadwick, L., Choch, C. L., Smirnov, A., Spiegel, F. W. 2012. The Revised Classification of Eukaryotes. *Journal of Eukaryotic Microbiology*. 59 (5). 429-493.

Ali, M.I. 2007. Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. *Chemical Engineering Research and Design*. 85 (3). 344-356.

Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, B. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*. 37. 4855-4862.

Ansari, F. A., Shrivastav, A., Gupta, S. K., Rawat, I., Guldhe, A., Bux, F. 2015. Lipid extracted algae as a source for protein and reduced sugar: A step closer to the biorefinery. *Bioresource Technology*. 179. 559-564.

Bansiwal, A. K., Rayalu, S. S., Labhasetwar, N. K., Juwarkar, A. A., Devotta, S. 2006. Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54. 4773-4779.

Barták, M., Šarapatka, B., Kocourek, F. 1996. Speciální agroekologie. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Ostrava. 179 s. ISBN: 80-7078-353-2.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. 1997. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results. *Water research*. 31 (11). 2925-2929.

Bonmatí, A., Flotats, X. 2003. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*. 23. 261-272.

Bridger, G. L., Starostka, R. W., Salutsky, M. L. 1962. Micronutrient sources - Metal ammonium phosphates as fertilizers. *Journal of agricultural and food chemistry*. 10 (3). 181-188.

Brune, D. E., Lundquist, T. J., Benemann, J. R. 2009. Microalgal Biomass for Greenhouse Gas Reductions; Potential for Replacement of Fossil-Fuels and Animal Feeds. *Journal of Environmental Engineering*. 135. 1136-1144.

Caporgno, M. P., Taleb, A., Olkiewicz, M., Font, J., Pruvost, J., Legrand, J., Bengoa, C. 2015. Microalgae cultivation in urban wastewater: Nutrient removal and biomass production for biodiesel and methane. *Algal Research*. 10. 232-239.

Cavalier-Smith, T. 1998. A revised six-kingdom system of life. *Biological Reviews*. 73. 203-266.

Collet, P. Hélias, A., Lardon, L., Ras, M., Goy, R., Steyer, J. 2011. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. *Bioresource Technology*. 102. (1). 207-214.

Cordell, D., Drangert, J., White, S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*. 19 (2). 292-305.

Česko. Nařízení vlády č. 262/2012 o stanovení zranitelných oblastí a akčním programu. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2012. Částka 89. s. 3370-3417. Dostupné z: <http://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=262&r=2012>.

De la Noüe, J., Basseres, A. 1989. Biotreatment of anaerobically digested swine manure with microalgae. *Biological Wastes*. 29 (1). 17-31.

De la Noüe, J., De Pauw, N. 1988. The potential of microalgal biotechnology: A review of production and uses of microalgae. *Biotechnology Advances*. 6. 725-770.

Doyle, J. D., Philp, R., Churchley, J., Parsons, S. A. 2000. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Safety and Environmental Protection*. 78 (6). 480-488.

Expert Group for Technical Advice on Organic Production. Final Report on Organic Fertilizers And Soil Conditioners (II). European Commission. 19th February 2016 [cit. 2016-03-19]. Dostupné také z < http://ec.europa.eu/agriculture/organic/eu-policy/expert-advice/documents/final-reports/final-report-egtop-on-fertilizers-2_en.pdf>.

Faturíková, D., Kříž, L., Wittlingerová, Z. 2011. Těkavé organické látky ve vodách. In: Tureková, I., Bagol, K. (eds.). *Integrovaní bezpečnost' 2011*. AlumniPress. Trnava. s. 22-32. ISBN: 978-80-8096-154-4.

Gnansounou, E., Raman, J. K. 2016. Life cycle assessment of algae biodiesel and its co-products. *Applied Energy*. 161. 300-308.

Gupta, S. K., Ansari, F. A., Shrivastav, A., Sahoo, N. K., Rawat, I., Bux, F. 2016. Dual role of *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus obliquus* for comprehensive wastewater treatment and biomass production for bio-fuels. *Journal of Cleaner Production*. 115. 255-264.

Gray, N. F. 2004. *Biology of Wastewater Treatment*. Oxford University Press. Oxford. p. 1444. ISBN: 978-1-78326-118-5. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=Ae23CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=biology+of+wastewater+treatment&ots=pwQPaIct6w&sig=PSdmuceWMJtuinGOEpokyC4YxU8&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

Hamsík, A., Šantavý, F. 1962. *Biochemie*. Státní zdravotnické nakladatelství. Praha. 672 s.

Hashimoto, A. G. 1986. Ammonia Inhibition of Methanogenesis from Cattle Wastes. *Agricultural Wastes*. 17. 241-261.

Hennig, W. 1965. In: Macháček, T., Mikešová, K., Turjanicová, L., Hampl, V. *Proměny vyšší systematiky eukaryot a její odraz ve středoškolské biologii*. Živa. 2016 (1). 27-30. Dostupný z: <http://ziva.avcr.cz/2016-1/promeny-vyssi-systematiky-eukaryot-a-jeji-odraz-ve-stredoskolske-biologii.html>.

- Huang, H., Yang, J., Li, D. 2014. Recovery and removal of ammonia-nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product. *Bioresource Technology*. 172. 253-259.
- Huang, H., Xu, Ch., Zhang, W. 2011. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresource Technology*. 102 (3). 2523-2528.
- Christi, Y. 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. 25 (3). 294-306.
- Chu, L., Wang, J., Wang, B. 2011. Effect of gamma irradiation on activities and physicochemical characteristics of sewage sludge. *Biochemical Engineering Journal*. 54 (1). 34-39.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., Grigoropoulou, H. P. 2002. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Research*. 36. 2784-2792.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. 1992. Glossary for chemists of terms used in biotechnology. *Pure and Applied Chemistry*. 64 (1). 143-168.
- Jasinski, S. M. 1999. Phosphate Rock. *Minerals Yearbook* [online]. 1999 [9. 4. 2016]. Dostupné z: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/540499.pdf.
- Jasinski, S. M. 2006. Phosphate Rock. *Minerals Yearbook* [online]. 2007 [9. 4. 2016]. Dostupné z: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/myb1-2006-phosp.pdf.
- Kim, T., Nam, Y., Lim, S. J. 2014. Effects of ionizing radiation on struvite crystallization of livestock wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*. 97. 332-336.
- Kligerman, D. C., Bouwer, E. J. 2016. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 52. 1834-1846.
- Knud-Hansen, Ch. F., McElwee, K., Baker, J., Clair, D. 1998. Pond Fertilization: Ecological Approach and Practical Application. Oregon State University. Corvallis. p. 135.

Dostupné z: http://pdacrsp.oregonstate.edu/pubs/fertguide_PDF/PondFertilization-Knud-Hansen.pdf.

Lam, M. K., Lee, K. T. 2012. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnology Advances*. 30 (3). 673-690.

Lau, P. S., Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. 1996. Wastewater Nutrients Removal by *Chlorella vulgaris*: Optimization Through Acclimation. *Environmental Technology*. 17 (2). 183-189.

Lavoie, A., De la Noüe, J. 1985. Hyperconcentrated cultures of *Scenedesmus obliquus*. A new approach for wastewater biological tertiary treatment? *Water Research*. 19 (11). 1437-1442.

Lhotský, O., Zápotocký, L., Šváb, M., Hudcová, T. 2013. Srážení struvitu pro recyklaci nutrietů z odpadních vod: vliv pH a kinetika procesu v modelových systémech. *Wasteforum*. 2013 (2). 120-127.

Limoli, A., Langone, M., Andreottola, G. 2016. Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *Journal of Environmental Management*. 176. 1-10.

Li, X. Z., Zhao, Q. L. 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering*. 20 (3). 171-181.

Liu, J., Danneels, B., Vanormelingen, P., Vyverman, W. 2016. Nutrient removal from horticultural wastewater by benthic filamentous algae *Klebsormidium* sp., *Stigeoclonium* spp. and their communities: From laboratory flask to outdoor Algal Turf Scrubber (ATS). *Water Research*. 92. 61-68.

Ma, F. Hanna, M. A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 71 (1). 1-15.

Malý, J., Hlavínek, P. 1996. Čištění průmyslových odpadních vod. Noel 2000. Brno. 255 s. ISBN: 80-86020-05-3.

Mata, T. M., Martins, A. A., Caetano, N. S. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (1). 217-232.

Maurer, M., Pronk, W., Latsen, T. A. 2006. Treatment processes for source-separated urine. *Water Research*. 40 (17). 3151-3166.

Mennaa, F. Z., Arbib, Z., Perales, J. A., 2015. Urban wastewater treatment by seven species of microalgae and an algal bloom: Biomass production, N and P removal kinetics and harvestability. *Water Research*. 83. 42-51.

Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A. E. 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*. 35 (14). 3357-3366.

Millán, G., Agosto, F., Vázquez, M., Botto, L., Lombardi, L., Juan, L. 2008. Use of clinoptiloptite as a Carrier for nitrogen fertilizers in soil of the Pampean region of Argentina. *Ciencia e investigación agraria*. 35 (3). 293-302.

Mimura, H., Yokota, K., Akiba, K., Onodera, Y. 2001. Alkali Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash and Their Uptake Properties of Cesium Ion. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 38 (9). 766-772.

Ministerstvo zemědělství České republiky. Vyhláška MZe č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva Příl. 1. Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/100050345.html>.

Mulbry, W. Westhead, E. K., Pizarro, C. Sikora, L. 2005. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer. *Bioresource Technology*. 96. 451-458.

Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J. 2002. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing*. 64 (1). 1-17.

- O'Farrell, T. P., Bishop, D. F., Cassel, A. F. 1973. Nitrogen Removal By Ammonia Stripping.
- Nováček, F. 2009. *Fytochemické základy botaniky*. Fontána. Olomouc. 284 s. ISBN: 978-80-7336-457-1.
- Ogata, F. Iwata, Y. Kawasaki, N. 2015. Properties of novel absorbent produced by hydrothermal treatment of waste fly ash in alkaline solution and its capability for adsorption of tungsten from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (1). 333-338.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., Schroeder, E. D. 1998. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*. 32 (12). 3607-3614.
- Oswald, W. J., 1988. Micro-algae and wastewater treatment. In: Borowitzka, M. A., Borowitzka, L. J. (ed). *Micro-algal Biotechnology*. Cambridge University Press. 305-328.
- Ouki, S. K., Kavannagh, M. 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research*. 15. 383-394.
- Perez-Garcia, O., Escalante, F. M. E., de-Bashan, L. E., Bashan, Y. 2011. Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products. *Water Research*. 45. 11-36.
- Pitter, P. 2009. *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 568 s. ISBN: 978-80-7080-701-9.
- Pulz, O. 2001. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 57 (3). 287-293.
- Rahman, M. M., Salleh M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., Ra, C. S. 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*. 7 (1). 139-155.
- Rai, L. C., Gaur, J. P., Kumar, H. D. 2008. Phycology and heavy-metal pollution. *Biological Reviews*. 56 (2). 99-151.

Reháková, M., Čuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J., Gaval'ová, Z. 2004. Agricultural and agrochemici use sof natural zeolite od the clinoptilotite type. *Current Opinion is Solid State and Materials Science*. 8 (6). 397-404.

Ronteltap, M., Maurer, M., Gujer, W. 2007. The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water research*. 41 (9). 1859-1868.

Rothlisberger-Lewis, K. L., Foster, J. L., Hons, F. M. 2016. Soil carbon and nitrogen dynamics as affected by lipid-extracted algae application. *Geoderma*. 262. 140-146.

Ryu, H., Lim, Ch., Kang, M., Lee, S. 2012. Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage. *Journal of Hazardous Materials*. 221-222. 248-255.

Shu, L., Schneider, P., Jagetheesan, V., Johnson, J. 2006. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*. 97 (17). 2211-2216.

Smil, V. 2000. Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*. 25. 53-88.

Stumm, W., Morgan, J. J. 1996. *Aquatic chemistry*. Wiley. New York. 1022 s. ISBN: 0471511846.

Šarapatka, B., Urban, J., Čížková, S., Dukát, V., Hejduk, S., Hrabalová, A., Hradil, R., Juršík, J., Leibl, M., Mátlová, V., Moudrý, J., Plíšek, B., Pokorný, E., Rozsypal, R., Sedlo, J., Škeřík, J., Šonková, R., Trávníček, P., Vaněk, D., Zídek, T. 2006. *Ekologické zemědělství v praxi. PRO-BIO Svaz ekologických zemědělců. Šumperk*. 502 s. ISBN: 978-80-903583-0-0.

Tebbutt, T. H. Y. 1998. *Principles of Water Quality Control*. Butterworth-Heinemann. Oxford. p. 288. ISBN: 0-7506-3658-0. Dostupné z:
https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=J25QfcD5eF8C&oi=fnd&pg=PP2&dq=principles+of+water+quality+control&ots=xwoA9PE7dm&sig=Nh9FuImMFTaXgixPzEK8jufddBY&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

Travieso, L., Benitez, F., Dupeiron, R. 1992. In: Abdel-Raouf, N., Al-Homaidan, A. A., Ibraheem, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. Sauri Journal of Biological Sciences. 19. 257-275.

Uysal, A., Yilmazel, Y. D., Demirer, G. N. 2010. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. Journal of Hazardous Materials. 181 (1-3). 248-254.

Vaněk, V., Balík, J., Černý, J., Pavlík, M., Pavlíková, D., Tlustoš, P., Valtera, J. 2012. Výživa zahradních rostlin. Nakladatelství Academia. Praha. 568 s. ISBN: 978-80-200-2147-2.

Vavříková, E., Vinšová, J. 2009. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. Chemické Listy. 103. 56-65.

Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., Banks, C. J. 2011. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. Chemical Engineering Journal. 178. 138-145.

Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T. 2006. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. Journal of Colloid and Interface Science. 294 (2). 255-264.

Zhang, L., Lee, Y., Jahng, D. 2012. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. Journal of Hazardous Materials. 199-200. 36-42.

Zhang, H., Li, A., Zhang, W., Shuang, Ch. 2016. Combination of Na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonie-nitrogen content municipal effluent. Journal of Colloid and Interface Science. 468. 128-135.

Zhou, W. 2014. Potential Applications of Microalgae in Wastewater Treatments. In: Liu, J., Sun, Z., Gerken, H. (ed.). Recent Advances in Microalgal Biotechnology. OMICS Group eBooks. Foster City. p. 1-9. Dostupné z: <http://www.esciencecentral.org/ebooks/recent-advances-in-microalgal-biotechnology/pdf/potential-applications-of-microalgae-in-wastewater-treatments.pdf>.