



Zdravotně
sociální fakulta
Faculty of Health
and Social Studies

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

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zdravotně sociální fakulta
Katedra laboratorních metod a informačních systémů

Bakalářská práce

Koncentrace kobaltu v odpadních vodách a jeho odstraňování za využití umělého mokřadu

Vypracoval: Eliška Pivonková
Vedoucí práce: doc. RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Koncentrace kobaltu v odpadních vodách a jeho odstraňování za využití umělého mokřadu vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

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

V Českých Budějovicích:

Podpis student:

Poděkování:

Děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Janu Šímovi, Ph.D. za věnovaný čas, laskavou pomoc a podporu při zpracování bakalářské práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá monitorováním odpadní vody odebírané z kořenové čistírny odpadních vod v obci Slavošovice a sledováním účinnosti odstraňování kobaltu. Měření koncentrace kobaltu v odpadní vodě se provádělo metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. Vzorky byly odebírány v různých částech mokřadního systému v období března až září 2015. Ze získaných výsledků byla vypočtena účinnost odstraňování kobaltu z odpadní vody.

Kobalt (Co) zaujímá důležité místo jak v lidském organismu, tak v průmyslu. Na lidský organismus má zásadní vliv vázaný ve vitamínu B12, který je důležitý pro tvorbu červených krvinek a který podporuje významné syntetické reakce. Pro vodní organismy jsou sloučeniny kobaltu toxické. Jejich zdrojem mohou být odpadní vody z metalurgického průmyslu a povrchových úprav. Rozpustnost kobaltu je závislá na pH. Každý rok je přibližně 21 000 tun kobaltu transportováno řekami do oceánů a přibližně stejné množství je uloženo v sedimentech moří.

Pro určení účinnosti odstraňování byl kobalt stanovován celkem v 8 sadách vzorků odpadních vod, které byly odebírány v období března až září roku 2015 (10.3., 9.4., 11.5., 8.6., 2.7., 3.8., 26.8., 16.9.). Vzorky odpadní vody byly odebírány na různých místech nacházejících se v profilu umělého mokřadu - na přítoku, v nátokové zóně, 1 metr od nátokové zóny, 5 metrů od nátokové zóny, 10 metrů od nátokové zóny a na odtoku.

Koncentrace kobaltu byla stanovována metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji AAS iCE 3500 series (Thermo Scientific, Cambridge, Velká Británie). Byla provedena validace analytické metody s následujícími charakteristikami (výsledky v závorkách): mez detekce (0,161 $\mu\text{g/l}$), mez stanovitelnosti (0,537 $\mu\text{g/l}$), citlivost (0,00994 s.l/ μg), lineární dynamický rozsah (0,537-20,0 $\mu\text{g/l}$), korelační koeficient (0,9996), preciznost (1,42%), přesnost (103,25%) a charakteristická koncentrace (0,443 μg).

Analýzou vzorků bylo zjištěno, že kobalt je odstraňován z odpadní vody s účinností 24,5%. U studií citovaných v bakalářské práci se účinnost odstraňování kobaltu z vod pohybovala v rozmezí 0-25%. Kobalt je tedy řazen mezi prvky s nízkou účinností odstraňování.

Klíčová slova: kobalt, umělý mokřad, odpadní voda, atomová absorpční spektrometrie, validace analytické metody

Abstract

The presented bachelor's thesis discusses monitoring of wastewater in a vegetation wastewater treatment plant in the village Slavošovice, Czech Republic and an efficiency of cobalt removal from wastewater. Cobalt concentration in wastewater was determined using the atomic absorption spectrometry. The analyzed wastewater samples were taken from different parts of the constructed wetland's system in the period from March to September 2015. The obtained results enabled to calculate the efficiency of cobalt removal from wastewater.

Cobalt (Co) plays an important role in human body or in modern industry. It has a major impact on the human body through vitamin B12 that is crucial for the formation of red blood cells and support of synthetic reactions. The solubility of cobalt is pH dependent. Wastewater from a metallurgical industry is considered as a significant source of cobalt compounds that are toxic for aquatic organisms. Each year, approximately 21,000 tons of cobalt is transported into the oceans by rivers and about the same amount is deposited in ocean sediments.

In total eight sets of wastewater samples were collected from March to September 2015 (10th March, 09th April, 11th May, 8th June, 2nd July, 3rd August, 26th August, 16th September) to determine the efficiency of cobalt removal. Samples were taken at different places of the constructed wetland – its inflow, within the inlet zone and 1, 5 and 10 meters from the inlet zone and finally at runoff.

The cobalt concentration was determined by atomic absorption spectrometry method using the AAS iCE 3500 series device (Thermo Scientific, Cambridge, UK). The analytical method was validated with the following characteristics (results in parentheses): detection limit (0.161 µg/l), limit of quantification (0.537 µg/l), sensitivity (0.00994 s.l/µg), linear dynamic range (0,537 - 20,0 µg/l), the correlation coefficient (0.9996), precision (1.42 %), accuracy (103.25 %) and typical concentration (0.443 ppm).

Analysis of samples has revealed the efficiency of cobalt removal from waste water of 24.5%. In other studies referred in the thesis, authors reported the efficiency of cobalt removal ranging from 0 to 25 %. Cobalt is thus ranked among the elements with the low removal efficiency.

Keywords: cobalt, constructed wetland, wastewater, atomic absorption spectrometry, analytical method validation

1. ÚVOD	10
2. LITERÁRNÍ REŠERŠE	11
2.1 KOBALT.....	11
2.1.1 Výroba.....	11
2.1.2 Použití	12
2.1.3 Vliv kobaltu na lidský organismus	12
2.1.4 Vliv kobaltu na životní prostředí	13
2.1.5 Metabolismus kobaltu v lidském organismu	14
2.1.6 Vitamín B12.....	14
2.1.7 Zdroje vitamínu B12.....	15
2.1.8 Nedostatek B12 a léčba	16
2.2 UMĚLÉ MOKŘADY A JEJICH ROZDĚLENÍ.....	16
2.2.1 Rozdělení.....	17
2.2.2 Kořenové čistírny	18
3. METODIKA	21
3.1 KČOV SLAVOŠOVICE	21
3.2 ODBĚR VZORKŮ.....	22
3.3 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS)	23
3.4. POUŽITÉ LÁTKY	24
3.5 VALIDOVANÉ PARAMETRY METODY	25
4. VÝSLEDKY	27
4.1 KALIBRACE	27
4.2 ZJIŠTĚNÉ CHARAKTERISTIKY ANALYTICKÉ METODY	27
4.3 ÚČINNOST ODSTRAŇOVÁNÍ KOBALTU V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ A PRŮTOKU	28
4.4 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	30
5. DISKUZE	32
5.1 ODSTRAŇOVÁNÍ CHEMICKÝCH PRVKŮ Z ODPADNÍ VODY V KČOV	32
5.2 VLIV POUŽITÉ VEGETACE NA ODSTRAŇOVÁNÍ KOVŮ	35
5.3. POROVNÁNÍ KONCENTRACÍ Co S OSTATNÍMI KOVY.....	36
6. ZÁVĚR	38
7. POUŽITÉ ZDROJE	39

Seznam zkratek

KČOV – kořenová čistírna odpadních vod

AAS – atomová absorpční spektrometrie

EO – ekvivalentní obyvatel

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES – emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

1. Úvod

Kořenové čistírny odpadních vod jsou člověkem konstruované ekosystémy, vytvořené za účelem snížení celkové koncentrace nebezpečných odpadních látek z komunálních či průmyslových vod před vypouštěním do vodních toků. Jsou navrženy tak, aby napodobovaly přirozené mokřady využitím stejných biologických, chemických a fyzikálních procesů. Funkce takovýchto čistíren je mnohem snáze regulovatelná a kontrolovatelná. I když si v dnešní době kořenové čistírny poradí i s průmyslovými odpadními vodami, jsou využívány spíše pro čištění odpadních vod z domácností a malých obcí. Hlavní výhody využití kořenových čistíren jsou nízké provozní náklady, nenáročná obsluha, nenarušení přirozeného vzhledu krajiny, za jednu z nevýhod se považuje pokles účinnosti při nízkých teplotách z důvodu zpomalení biologických procesů. (1, 2)

Tato práce se zabývá monitorováním kobaltu v odpadní vodě odebírané v kořenové čistírně odpadních vod s horizontálním podpovrchovým vodním tokem v obci Slavošovice (15 km východně od Českých Budějovic). Odběry se prováděly v různých zónách umělého mokřadu celkem osmkrát, v období března až září 2015.

Kobalt je prvek, který se přirozeně vyskytuje v životním prostředí jako součást ovzduší, vody, půdy, skal, těl rostlin a živočichů. Pro vodní prostředí je to toxická látka. Zdrojem mohou být odpadní vody z metalurgického průmyslu a povrchových úprav. V nekontaminovaných vzorcích čisté vody bývají koncentrace kobaltu obvykle nízké, sahající od 0,1 k 10 $\mu\text{g/l}$. (3, 4)

2. Literární rešerše

2.1 Kobalt

Kobalt (Co) je chemický prvek, který zaujímá důležité místo jak v lidském organismu, tak v průmyslu. Je to feromagnetický kov nacházející se v VIII. B skupině periodické soustavy prvků. Je to kov podobný železu o hustotě $8,8 \text{ g/cm}^3$. Je tvrdší a pevnější než ocel. V čistém stavu je kujný a tažný. Kobalt byl izolován švédským chemikem Georgem Brandtem v roce 1735. Kobalt byl detekován v egyptských soškách a korálcích perských náhrdelníků pocházejících z 3. tisíciletí př. n. l., byl používán jako barvivo při výrobě nádob. Název „kobalt“ pochází z německého slova „kobolt“, které bylo užíváno od 16. st. a označovalo rudy obsahující arsen a měď. (5, 6)

Kobalt nepatří mezi vzácné kovy, je rozptýlený v zemské kůře (0,001%), vyskytuje se společně s niklem, nejčastější však ve sloučeninách s arsenem. Mezi hlavní nerosty kobaltu patří smaltin (CoAs_2) a kobaltin (CoAsS). Ve vodě se nachází v kalech biologického čištění odpadních vod. (7)

2.1.1 Výroba

Výroba kobaltu bývá spojena s výrobou jiných v rudě obsažených kovů – niklu, mědi a olova. Látkami pro technickou přípravu jsou tzv. míšně při zpracování výše zmíněných rud. Z míšni obsahujících kov a oxidy se připravuje zejména oxid používaný k výrobě barev.

Výroba čistého kovového kobaltu spočívá v odstranění niklu a arsenu z rud kobaltu. Míšně se převedou na směs oxidů a arseničnanů nazývanou saflor. Dále dochází k vyluhování kyselinou sírovou, jejímž působením přechází do roztoku nikl, železo a kobalt, který se z roztoku oddělí působením chlornanu sodného. (5, 7)



2.1.2 Použití

Kobalt se využívá zejména v metalurgii pro výrobu ocelí rezistentních proti korozi. Slitiny chromu a kobaltu jsou využívány v lékařství k výrobě protéz a kovových implantátů, jelikož odolávají tělním tekutinám. Kobalt tvoří dvě dobře definované binární sloučeniny s kyslíkem: oxid kobaltnatý CoO a oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 . Ten obsahuje kobalt v obou oxidačních stavech a tvoří až 40 procent komerčního oxidu kobaltu používaného při výrobě keramiky, skla, smaltu a i při přípravě katalyzátorů a kobaltu jako kovového prášku. Jednou z nejdůležitějších solí kobaltu je síran (CoSO_4), který se používá při elektrolytickém pokovování či při přípravě sušícího činidla. Dále se kobalt využívá např. jako stabilizátor pěny v pivovarnictví, k výrobě barev, laků a inkoustů (4).

2.1.3 Vliv kobaltu na lidský organismus

Kobalt ve formě vitamínu B12 má zásadní vliv na lidský organismus, podporuje významné syntetické reakce v metabolismu a je také nezbytný pro tvorbu červených krvinek. Lidé mohou přijímat až několik miligramů kobaltu denně, aniž by to mělo negativní vliv na srdce. K největšímu přísunu kobaltu do lidského organismu dochází prostřednictvím jídla a nápojů. Stopy kobaltu jsou také přítomny v cementu a v různých přípravcích pro domácnost. V průmyslu pak dochází ke kontaktu především při výrobě kobaltového prášku. Je absorbován hlavně z plic a trávicího traktu. Kobalt není kumulativní toxin a je vylučován zejména močí, v menší míře stolicí. (8)

Kobalt souvisí s rozvojem různých respiračních a kardiovaskulárních onemocnění. Požití většího množství anorganických solí kobaltu s velkým množstvím alkoholu může představovat pro lidi zdravotní riziko. Je znám případ z šedesátých let minulého století, kdy malé množství kobaltu ve formě chloridu kobaltnatého přidané při výrobě piva jako pěnový stabilizátor způsobilo spolu s alkoholem úmrtí následkem kardiomyopatie spojené s velkým množstvím kobaltu v organismu. (9)

Kobalt stimuluje produkci červených krvinek. Kdysi se pomocí chloridu kobaltnatého léčily anémie. Např. při onemocnění srpkovitou anémií se užívaly dávky 3-4 mg Co/kg váhy člověka. To však mělo negativní vliv na funkci štítné žlázy, a tak se později od tohoto druhu léčby upustilo.

Zřejmě nejtěžší dopad na lidský organismus má inhalace aerosolu práškového kobaltu. Je již klinicky dokázáno, že kovové částice kobaltu ve spojení s jinými látkami (kovové karbidy) způsobují těžké onemocnění dýchacího ústrojí. U lidí pracujících s kobaltem vyvolává astma, může docházet i k patologickým změnám v plicní tkáni (především v kombinaci s diamantovým prachem). (10)

2.1.4 Vliv kobaltu na životní prostředí

Kobalt je prvek, který se přirozeně vyskytuje v životním prostředí jako součást ovzduší, vody, půdy, skal, těl rostlin a živočichů. Pro vodní prostředí je to toxická látka. Zdrojem mohou být odpadní vody z metalurgického průmyslu a povrchových úprav. (11)

Malé množství kobaltu se uvolňuje do ovzduší ze spalování uhlí, těžby a zpracování rud s obsahem kobaltu a během výroby. Může reagovat s jinými částicemi, nebo se adsorbovat na půdní částice. Většina skončí v půdách a sedimentech. (12)

Rozpustnost kobaltu je závislá na pH. V kyselých půdách je více pohyblivý, než v alkalických půdách. Každý rok je přibližně 21 000 tun kobaltu transportováno řekami do oceánů a přibližně stejné množství je uloženo v sedimentech moří. Přirozený transport není významně ovlivněn těžebnou činností a průmyslovým zpracováním.

V nekontaminovaných vzorcích čisté vody jsou koncentrace kobaltu obvykle nízké, sahající od 0,1 k 10 $\mu\text{g/l}$. Nicméně, ve vodách znečištěných řek byly pozorovány i koncentrace 4500 $\mu\text{g/l}$. V oceánech je koncentrace velmi nízká, řádově 0,002 $\mu\text{g/l}$. (13)

2.1.5 Metabolismus kobaltu v lidském organismu

Člověk přijímá s potravou kolem 20-40 µg/den. Většina kobaltu se získává požitím spolu se stravou, jen minimální množství ze vzduchu. Malé množství může být přijato také z implantátů a protéz nacházejících se v lidském organismu. Většina vnitřně užitého kobaltu je anorganická – vitamin B12 představuje jen velmi malé množství z celkového příjmu. Absorpce probíhá v tenkém střevě. Příjem anorganického kobaltu je spojen s příjmem železa. Chudokrevní pacienti reagující na léčbu železem také reagovali zvýšenou absorpcí kobaltu. Kobalt se pravděpodobně váže na transportní proteiny železa silněji než železo samotné.

I když anorganický kobalt je stále přítomen v orgánech a tělních tekutinách, jeho fyziologická role, je-li nějaká, není známa. Kobaltnaté ionty jsou vázány v albuminu, což má pravděpodobně vliv na transport proteinu. Pokusy in vitro se dokázalo, že kobalt může nahradit zinek, hořčík, a mangan v různých enzymech, aniž by se ovlivnila enzymová aktivita. (14)

2.1.6 Vitamín B12

Vitamín B12 je ve vodě rozpustný vitamín, který se přirozeně vyskytuje ve stravě, či potravinových doplňcích. B12 existuje v několika formách a obsahuje minerální kobalt, takže sloučeniny s aktivitou vitamínu B12 se souhrnně nazývají kobalaminy. Methylkobalamin a 5-deoxyadenosylkobalamin jsou formy vitamínu B12, které jsou aktivní v lidském metabolismu. Objeven byl Georgem Minotem a Williamem Murphym v roce 1926. B12 je důležitý pro správnou tvorbu červených krvinek a syntézu DNA. Působí jako kofaktor pro methionin syntázy. Methionin syntáza katalyzuje přeměnu homocysteinu na methionin.

B12, vázaný v bílkovinách potravin, se uvolní aktivitou kyseliny chlorovodíkové a žaludečních proteáz v žaludku. V případě potravinového doplňku je již ve volné formě a

tudíž nevyžaduje tento separační krok. Uvolněný vitamín se následně spojí s vnitřním faktorem – glykoproteinem vylučovaným buňkami žaludku.

Množství B12 v organismu se obvykle hodnotí dle hladiny v krevním séru či plazmě. Hodnoty nižší než 170 pg/ml signalizují nedostatek. Avšak existují důkazy, že koncentrace vitamínu v séru nemusí přesně odrážet intracelulární koncentraci. Nedostatek může také signalizovat zvýšená hladina homocysteinu v séru, tento ukazatel má však nízkou specifitu, jelikož zvýšenou hladinu homocysteinu mohou ovlivňovat i jiné faktory, jako nízká koncentrace vitamínu B6 nebo kyseliny listové. Doporučený denní příjem je 2,5 µg. (14, 15, 16)

2.1.7 Zdroje vitamínu B12

B12 se přirozeně vyskytuje v živočišných produktech. Není přítomen v rostlinných zdrojích, což bývá problém pro vegany, kteří musí vitamín přijímat v potravinových doplňcích.

Tabulka 1: Zdroje vitamínu B12 (čerstvá váha potravin) (15)

Zdroj	µg /100g
Škeble	98,9
Hovězí játra	83,1
Makrela	19,0
Hovězí maso	6,0
Mléko	0,5
Sýry	3,3
Vejce	2,0

2.1.8 Nedostatek B12 a léčba

Nedostatek B12 je poměrně běžný, celkově se týká 10-30% populace. Vyznačuje se megaloblastickou anémií, únavou, slabostí, zácpou, ztrátou chuti k jídlu a poklesem hmotnosti. Může také dojít k neurologickým změnám, mravenčení v konečcích prstů. Mezi další příznaky řadíme potíže s rovnováhou, depresi, zmatenost, špatnou paměť.

Nejčastěji se těžká deficiencie léčí injekcemi, jelikož tato metoda obchází potenciální překážky absorpce. Mohou být účinné i vysoké dávky perorálního užití vitamínu. Pokusy ukazují, že perorální podání 2 000 µg B12 denně může být stejně účinné jako intramuskulární podání. (17)

2.2 Umělé mokřady a jejich rozdělení

Umělý mokřad je uměle vytvořený komplex zvodnělého nebo mělce zaplaveného zemního lože, emerzní, submerzní nebo plovoucí vegetace, živočichů a vody, který napodobuje mokřady přirozené. Jedná se o přírodní způsob čištění vod. V některých evropských zemích jsou umělé mokřady využívány již od sedmdesátých let minulého století (18, 19).

Umělé mokřady byly navrženy především z následujících důvodů:

- Čištění odpadních vod a zlepšení kvality vody
- Protipovodňová ochranná zařízení
- Produkce potravin a vlákniny

Je to právě jejich schopnost čistit odpadní vody, která je činí stále více známé, zkoumané a aplikované v praxi. Umělé mokřady jsou konstruovány tak, aby k čištění vody využívaly procesy spojené s mokřadní vegetací, půdní systém a mikrobiální

společenstva. Procesy probíhající v umělých mokřadech jsou podobné procesům pozorovaným v přirozených mokřadech, jsou však lépe kontrolovatelné a regulovatelné. Pro svou funkci nepotřebují elektrickou energii a vyžadují minimální údržbu. (1, 20)

2.2.1 Rozdělení

Umělé mokřady mohou být rozdělovány dle různých parametrů, z nichž tři nejdůležitější jsou hydrologie, typ použité vegetace a režim průtoku vody. Dle typu užití vegetace lze mokřady rozdělovat do tří hlavních skupin (1, 18):

- Mokřady s plovoucími rostlinami
- Mokřady s ponořenými (submerzními) rostlinami
- Mokřady s vynořenými (emerzními) rostlinami

U mokřadů s plovoucími rostlinami je jako vegetace nejčastěji používán vodní hyacint, nebo okřehek. Lze rozlišit dva typy systémů využívající vodní hyacint:

- Dočišťovací systémy zaměřené na odstranění živin, které jsou zabudovány v biomase rostlin
- Kombinované sekundární a terciální čištění pro odstranění minerálního i organického znečištění, přičemž rozklad organického znečištění a mikrobiální transformace probíhají současně

Umělé mokřady, kde je použit vodní hyacint, snáší velké zatížení. Optimální hloubka se pohybuje v rozmezí 35 a 70 centimetrů. Růst hyacintu je značně ovlivněn teplotou, proto se mu hojně daří v tropech a subtropích, naopak při teplotách pod 10 °C je jeho růst výrazně omezen. Ne tak hojně využívaný okřehek roste i při teplotách pohybujících se kolem 0°C .

Submerzní rostliny přijímají živiny především skrz kořeny ze sedimentů, jsou však schopny asimilovat i živiny obsažené v odpadní vodě, ke svému životu potřebují dobře prokysličené vody. Tento typ mokřadů se používá především na dočišťování.

Systemy využívající emerzní rostliny patří mezi nejrozšířenější a lze je rozdělit do tří hlavních skupin:

- s povrchovým tokem
- s podpovrchovým horizontálním tokem
- s podpovrchovým vertikálním tokem

V České republice se nejčastěji používá typ s podpovrchovým průtokem vody, tzv. kořenová čistírna.

2.2.2 Kořenové čistírny

Původně se tyto čistírny používaly na splaškové vody z domácností a malých obcí, dnes jsou využívány i na čištění vod z rafinerií, textilních továren, papíren, v zemědělství jsou kořenové čistírny používány také na eliminaci fosforu, dusíku, ale i odstranění např. herbicidů. V České republice se vyskytuje asi 300 kořenových čistíren. Náklady na vybudování kořenových čistíren jsou vcelku shodné s konvenčními čistírnami, avšak provozní náklady jsou výrazně nižší z důvodů provozu bez nutnosti přívodu elektrické energie. (19)

K tomu, aby čištění v kořenových čistírnách odpadních vod (KČOV) proběhlo úspěšně, je potřebné dobré mechanické předčištění odpadních vod. V praxi se uplatňuje několik variant. Pro nejmenší zdroje znečištění je vhodné použít pouze septik, domovní anaerobní filtr, či obyčejnou sedimentační nádrž. Pro větší zdroje odpadních vod je výhodná kombinace česlí a šterbinové nádrže, je však potřeba pravidelně odčerpávat kal. Při čištění vod obsahujících zvýšené koncentrace tuků je vhodné využít lapák tuků.

K úpravě odpadní vody dochází při jejím průtoku vegetačním polem vyplněným štěrkem či jiným substrátem. Při průchodu vody je nutné dbát na dobrou propustnost substrátu. Úroveň vodní hladiny se nachází 5-10 cm pod povrchem štěrkového lože. Prostor osazený mokřadní vegetací se často nazývá rákosové pole s ohledem na nejčastěji využívaný vegetační druh. (21)

Velmi efektivního čištění se docílilo přes tzv. paralelní plochy, což je jeden z konfiguračních typů KČOV. Průtok je rovnoměrně rozdělován mezi jednotlivé plochy a v případě výpadku jedné plochy zůstává další plocha v provozu. Byl tak nahrazen jednodušší a levnější typ jedné plochy, kde docházelo k obtížné hydraulice při velkých průtocích. Dalším typem jsou plochy zapojené v sérii, kde se mohou využívat různé druhy substrátu, přičemž druhý stupeň může sloužit i jako dočištění.

Filtrační lože musí splňovat dvě důležité podmínky. Musí být dobře propustné, aby nedocházelo k ucpávání a povrchovému odtoku a musí umožnit růst mokřadní vegetace. Výhodné jsou zrnitější materiály, především tedy písek a štěrk. Hloubka lože musí být volena tak, aby rostliny prorůstaly celým profilem lože. Pro nejčastěji používané rostliny je hloubka lože ideálně mezi 0,6 – 0,8 m.

Vegetace v mokřadním systému by měla splňovat dvě základní funkce, a to zajištění dostatečného množství kyslíku tak, aby docházelo k aerobnímu odstraňování organických látek a udržování správné propustnosti. Kromě transportu kyslíku mají rostliny spoustu dalších důležitých funkcí (18):

- Poskytují podklad pro růst různých druhů bakterií
- Zateplují povrch kořenové čistírny – důležité v zimním období
- Kořeny vypouštějí ze svých kořenů látky, které mají baktericidní účinky
- Plní estetickou funkci

Mezi nejvhodnější a nejvíce využívané druhy patří:

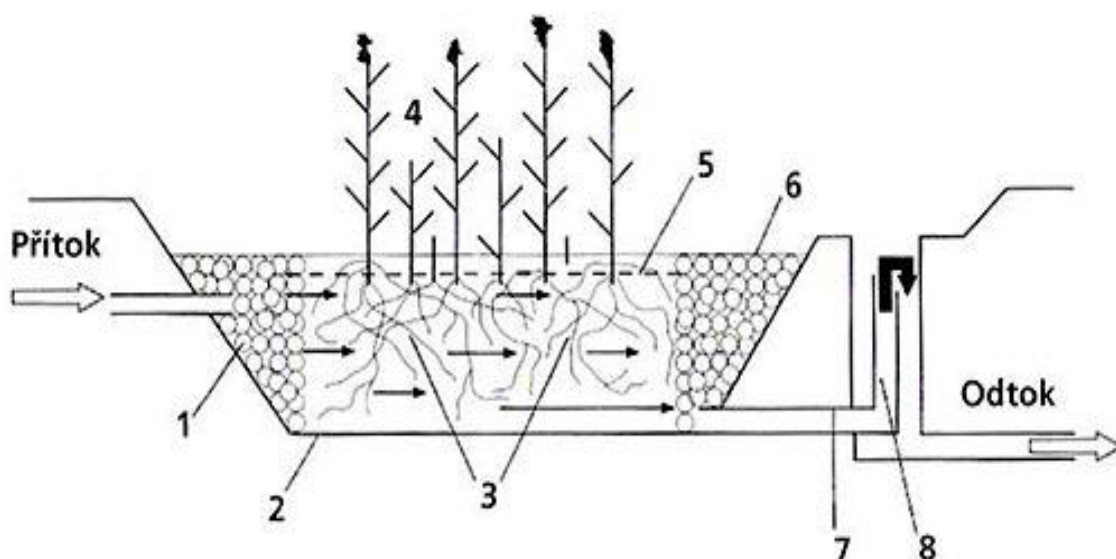
- rákos obecný (*Phragmites australis*)
- chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea*)
- zblochan vodní (*Glyceria maxima*)
- orobinec úzkolistý (*Typha angustifolia*)
- skřípínek jezerní (*Schoenoplectus lacustris*)

Nečistoty jsou odstraňovány řadou fyzikálních, chemických a biologických procesů. Nerozpuštěné látky jsou odstraněny v již zmiňovaném mechanickém předčištění pomocí sedimentace a filtrace. Rozpuštěné organické sloučeniny jsou odbourávány aerobně bakteriemi navázanými na rostlinách a povrchu sedimentu. Anaerobní procesy se rovněž mohou podílet na odbourávání organických látek. Hlavním mechanismem odstraňování dusíku je nitrifikace a denitrifikace. K odstranění fosforu dochází v důsledku adsorpčních reakcí s hliníkem, železem a vápníkem. Patogeny jsou v mokřadech odstraňovány při průchodu odpadních vod sedimentačním systémem a filtrací, mimoto jsou odstraňovány také díky schopnosti rostlin produkovat svými kořeny metabolity, které mají antibiotický efekt na bakterie. Některé patogeny jsou také eliminovány UV zářením. (22)

3. Metodika

3.1 KČOV Slavošovice

Vzorky odpadní vody byly odebírány z umělého mokřadu s horizontálním podpovrchovým tokem nacházejícího se v obci Slavošovice vzdálené 15 km od Českých Budějovic. Tato čistírna odpadních vod byla uvedena do provozu v létě 2001. K čištění zde dochází ve dvou vegetačních polích, kde je jako vegetace zvolen rákos obecný. Vegetační pole byla vybudována na lokalitě s jílovým podložím, což zamezuje průsaku odpadní vody do okolí. Délka a šířka vegetačních polí je 17x22 metrů, hloubka 0,9 m. Lože je vyplněno štěrkem o rozměrech 1-2 centimetry.



Obrázek 1: Typické uspořádání KČOV (18)

Schéma uspořádání: - 1. přívod odpadní vody, štěrkový filtr, 2. nepropustná bariéra – těsnící folie, 3. vegetační kořenové pole, 4. vegetace, 5. výška vodní hladiny v kořenovém loži nastavitelná v odtokové šachtě, 6. odtoková zóna, 7. sběrná nádrž, 8. regulace výšky hladiny

Odpadní voda je nejprve na česlech zbavena hrubých nečistot, poté protéká usazovací nádrží, kde dojde k jejímu předčištění. Následně je voda rozdělena do

vegetačních polí, kde dochází k samotnému čištění. Upravená voda ústí do potoka nacházejícího se poblíž kořenové čistírny.

Tabulka 2: Technické parametry KČOV v obci Slavošovice

Délka vegetačního pole (m)	17
Šířka vegetačního pole (m)	22
Hloubka vegetačního pole (m)	0,9
Sklon dna vegetačního pole (%)	1
Počet vegetačních polí	2
Počet ekvivalentních obyvatel (EO)	150
Plocha vegetačního pole na 1 EO (m ²)	5
Plocha vegetačního pole celkem (m ²)	748
Hrubost substrátového štěrku (cm)	1-2
Hrubost štěrku v nátokové a odtokové zóně (cm)	5-10
Průměrná doba zdržení vody (den)	9,8

3.2 Odběr vzorků

Odpadní voda byla odebírána z několika míst čistírny, a to na přítoku před předčištěním, v nátokové zóně po předčištění, dále ve vybraných místech vegetačního pole (1, 5 a 10 metrů vzdálených od nátokové zóny) a poslední vzorek byl odebírán na odtoku.

Bylo provedeno celkem 8 odběrů v období března až září 2015 (10.3., 9.4., 11.5., 8.6., 2.7., 3.8., 26.8., 16.9.) Voda byla odebírána do plastových vzorkovnic o objemu 250 ml z hloubky 50 cm pod povrchem štěrkového lože. Každý vzorek byl

zakonzervován 2 ml HNO₃ a uložen do lednice (4°C). Vzorky se v laboratoři nefiltrovaly.

3.3 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda, která využívá měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Je to poměrně mladá metoda umožňující stopovou prvkovou analýzu. Je využívána v několika variantách lišících se ve způsobu atomizace analytu, a to AAS s atomizací v plameni, AAS s generováním těkavých sloučenin a AAS s elektrotermickou atomizací, kterou jsme používali při našem měření. Detekční limity se v tomto uspořádání obvykle pohybují řádově v desetinách µg/l.

Spektrometr se skládá se čtyř částí:

- 1. Zdroj primárního záření** – obvyklými zdroji záření jsou katodové lampy, které jsou konstruovány pro většinu prvků. Bývají určeny pro jeden prvek, existují však i katody víceprvkové. Při našem měření byla použita výbojka s dutou katodou. Tyto lampy pracují v režimu nízkotlakého doutnavého výboje v inertním plynu (Ne). Duté katody jsou zhotovené z velmi čistého kovu, pro jehož stanovení je výbojka určena. (23)
- 2. Atomizátor** – systém, který účinně převádí prvky z kapalného stavu do atomárního plynného. Atomizaci je možné provádět v plameni, či elektrotermicky.
- 3. Monochromátor** – izoluje zvolenou vlnovou délku analytu od ostatních čar, emitovaných zdrojem záření. Současné spektrometry jsou vybaveny mřížkovými monochromátory, které svým rozsahem pokrývají spektrální oblast 180 – 900 nm. Stanovení kobaltu se provádí při vlnové délce 240,7 nm.
- 4. Detektor** – v AAS se jako detektory využívají fotonásobiče. Fotonásobiče převádějí optické záření na elektrický signál. Výhodou fotonásobiče je vysoká

citlivost. Skládají se z evakuované baňky, ve které se nachází anoda, fotokatoda citlivá na dopadající záření a série pomocných elektrod (dynod), které mají za úkol zesilovat elektrický proud.

Hlavní přínos ETA v AAS spočívá v možnosti stanovovat stopové a ultrastopové množství analytu (až 10^{-12} g). Při AAS s elektrotermickou atomizací se vzorek v kapalném skupenství zavádí pomocí automatického dávkovače do speciální kyvety vyrobené nejčastěji z grafitu (lze využít i jiných materiálů, např. wolfram či molybden). Celá atomizace probíhá v ochranné atmosféře argonu kvůli zabránění přístupu kyslíku do atomizátoru. (23, 24, 25)

Po nástřiku vzorku do kyvety dochází ke zvyšování teploty v několika krocích:

- **Fáze sušení** – dochází k odpaření rozpouštědla a vzorek se vysuší při teplotě 100°C po dobu 40 sekund
- **Fáze termické úpravy** – dochází k odstranění největší části matrice vzorku (1100 °C, 20 sekund)
- **Fáze atomizace** – dochází ke vzniku plynných atomů sledovaného analytu a k absorpci primárního záření. Optimální teplota se určuje z atomizační křivky. V našem případě činila 2 500°C
- **Fáze vypalování** – dochází k odstranění zbytků ze vzorku při teplotě 2 700°C

K našemu měření jsme využili spektrometr Thermo Scientific iCE 3 500 a jeho příslušenství.

3.4. Použité látky

Před vlastním měřením bylo nutno metodu optimalizovat a validovat. Pro změřeni kalibrační závislosti byl použit roztok standardu o koncentraci 20 µg/l připravený ze

zásobního standardního roztoku ASTASOL (Analytika, Praha, Česká republika). Pro určení přesnosti a preciznosti analytické metody sloužil certifikovaný referenční materiál SPS-WW2 Wastewater (Spectrapure standards, Oslo, Norsko). Pro ředění roztoků byla používána deionizovaná voda. Kalibrační závislost byla proměřována před každou sadou vzorků odpadní vody.

3.5 Validované parametry metody

Mez detekce představuje nejmenší množství látky, které jsme schopni postřehnout, avšak nemůžeme je spolehlivě změřit. Je definována jako naměřená průměrná hodnota koncentrace slepého vzorku + trojnásobek směrodatné odchylky opakovaného stanovení slepého vzorku. Vyjadřuje tedy nejnížší naměřenou hodnotu, kterou lze spolehlivě odlišit od náhodného šumu, čili lze kvalitativně konstatovat přítomnost stanovované látky v analyzovaném vzorku. (26)

Při určování meze detekce se postupuje tak, že se za podmínek dané analytické metody změří desetkrát za sebou signál blanku a vypočítá se odhad standardní směrodatné odchylky v tomto souboru měření.

Mez stanovitelnosti je nejmenší možná koncentrace daného analytu, kterou můžeme stanovit s přijatelnou přesností.

Citlivost je součinem konstrukčních vlastností měřicího zařízení a pro analyt specifických vlastností. Závisí tedy na rozměru výstupního signálu (elektrického signálu) a rozměru vstupního signálu (množství analytu). Je dána směrnici kalibrační závislosti.

Lineární dynamický rozsah se stanovuje analýzou určitého počtu vzorků s odlišnou koncentrací analytu a vypočtením regrese výsledků. Představuje interval koncentrací, kde je závislost signálu na množství analytu lineární.

Korelační koeficient vyjadřuje míru vzájemného vztahu mezi dvěma veličinami, pokud jedna není závislá na druhé.

Preciznost je těsnost souhlasu (shody) mezi nezávislými výsledky zkoušky získanými za předem stanovených podmínek. **Opakovatelnost** je preciznost měření za podmínek opakovatelnosti, tj. stejná laboratoř, stejná metoda, stejné reagentie, stejné zařízení, stejný operátor, během krátkého časového intervalu.

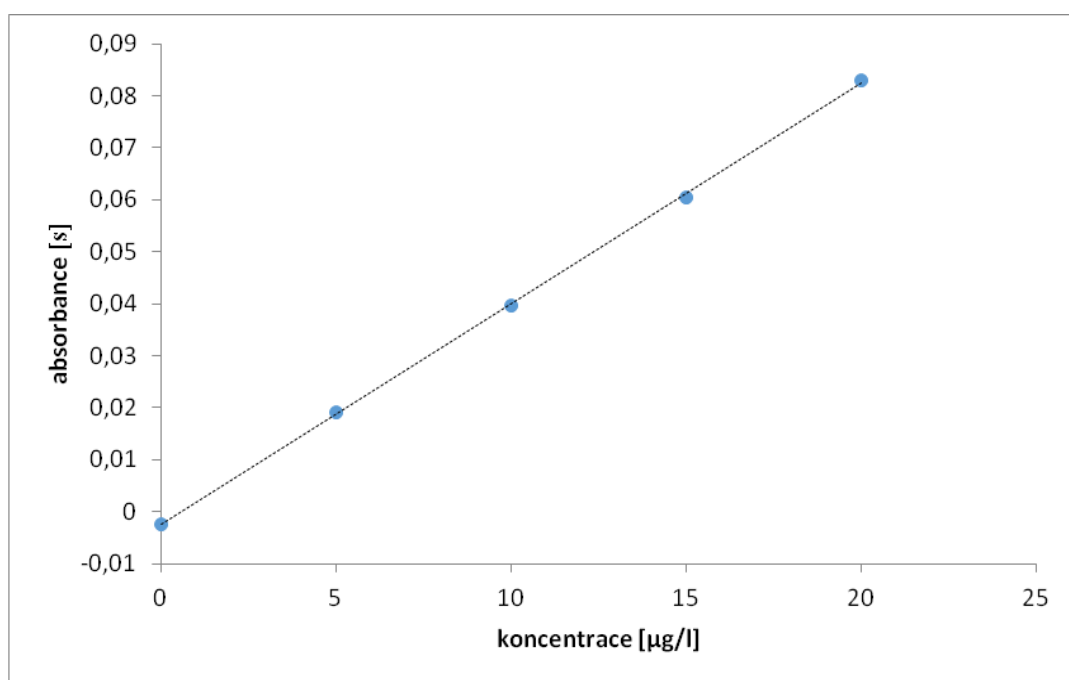
Přesnost (do roku 2009 označovaná jako správnost) je mírou těsnosti shody získané hodnoty a skutečné hodnoty obsahu analytu (26, 27, 28)

4. Výsledky

4.1 Kalibrace

Kalibrace byla získána proměřením kalibračních roztoků o jednotlivých koncentracích (přípravených z výše uvedeného analytického standardu). Koncentrace byly zvoleny tak, aby jimi vymezený interval zahrnoval hodnoty očekávané ve vzorcích odpadní vody.

Z níže uvedeného grafu vyplývá, že v daném intervalu koncentrací je závislost signálu na koncentraci Co lineární.



Obrázek 2: Kalibrační graf

4.2 Zjištěné charakteristiky analytické metody

Před vlastním měřením kobaltu bylo nutné nejprve zoptimalizovat a validovat metodu. Byly určeny tyto základní charakteristiky: mez detekce, mez stanovitelnosti,

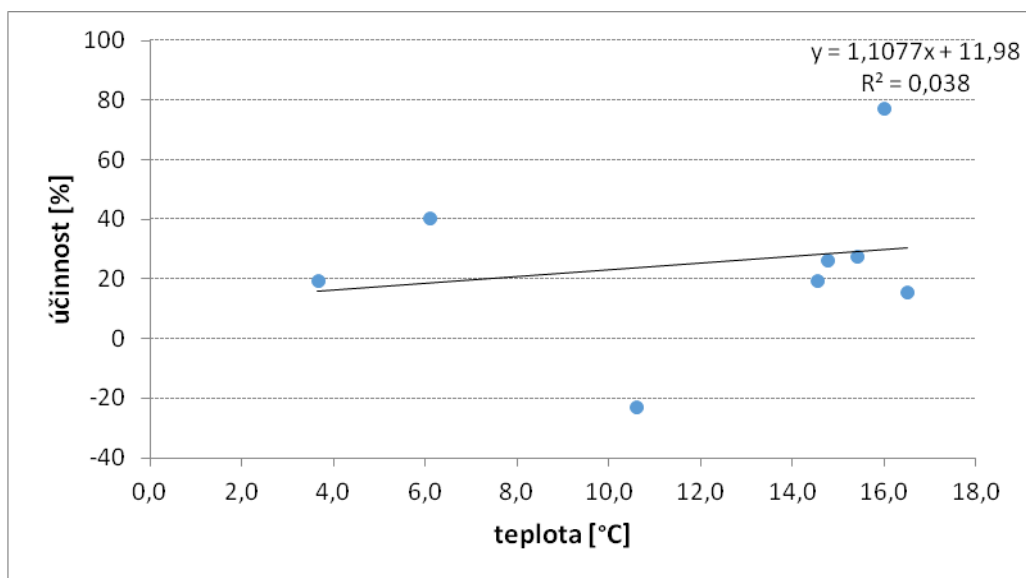
citlivost, lineární dynamický rozsah, korelační koeficient, preciznost – opakovatelnost, přesnost a charakteristická koncentrace. Naměřené hodnoty jsou uvedené v tabulce č. 3

Tabulka 3: Validační charakteristiky užitých metod

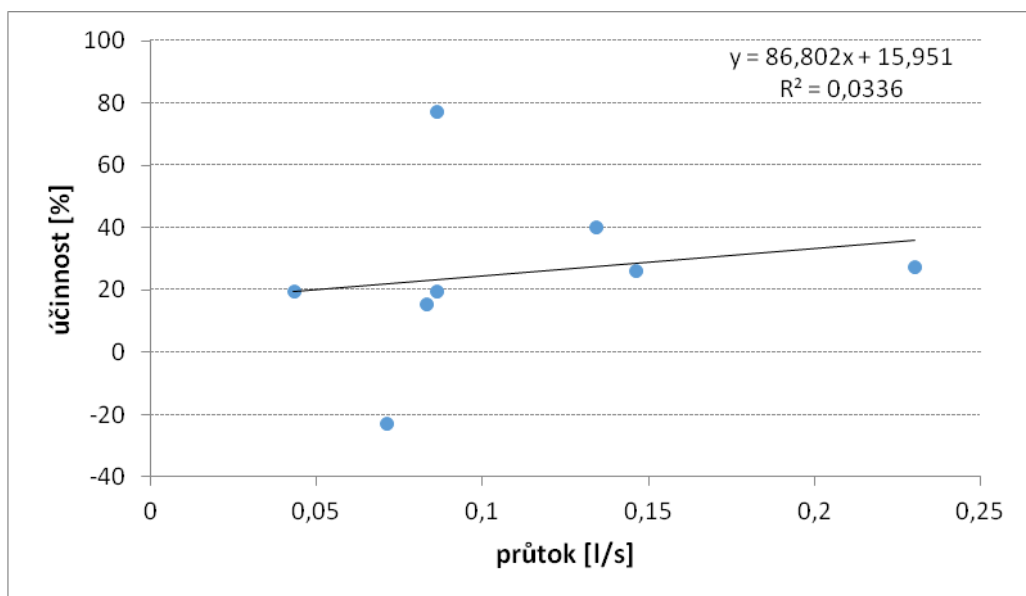
Charakteristiky metody	Získané hodnoty
Mez detekce [$\mu\text{g/l}$]	0,161
Mez stanovitelnosti [$\mu\text{g/l}$]	0,537
Citlivost [$\text{s.l}/\mu\text{g}$]	0,00994
Lineární dynamický rozsah [$\mu\text{g/l}$]	0,537 – 20,0
Korelační koeficient	0,9996
Přesnost – opakovatelnost [%]	1,42
Správnost – CRM [%]	103,25
Charakteristická koncentrace [$\mu\text{g/l}$]	0,443

4.3 Účinnost odstraňování kobaltu v závislosti na teplotě a průtoku

Dle naměřených koncentrací na přítoku a odtoku jsme schopni určit, s jakou účinností dochází k odstraňování kobaltu z odpadní vody v KČOV Slavošovice. Závislost výsledné účinnosti odstraňování analytu na teplotě vody znázorňuje graf na obrázku 3. Vliv intenzity průtoku na účinnost odstraňování je znázorněn na obrázku 4. Průměrná účinnost odstraňování kobaltu v období od března do září 2015 nám vyšla **24,5%**. Účinnost odstraňování je vyjádřena jako poměr průměrné koncentrace na přítoku a odtoku a je vyjádřena v procentech.



Obrázek 3: Závislost účinnosti odstraňování na T



Obrázek 4: Závislost účinnosti odstraňování na průtoku vody

4.4 Vyhodnocení měření

V následující tabulce jsou uvedeny naměřené koncentrace kobaltu v různých částech umělého mokřadu.

Tabulka č. 4: Výsledné koncentrace Co

c (µg/l)/datum	10.3.	9.4.	11.5.	8.6.	2.7.	3.8.	26.8.	16.9.
Přítok	0,70	1,17	1,12	1,36	1,03	0,58	0,48	0,99
Nátok	0,63	0,50	0,90	0,61	0,96	0,59	0,21	0,51
S1	0,83	0,41	0,72	0,78	0,43	0,48	0,82	0,54
S5	0,72	1,30	0,74	1,08	0,23	0,38	1,10	0,27
S10	0,41	0,82	0,79	0,72	0,41	0,70	0,70	0,88
Odtok	0,56	0,70	1,37	1,00	0,74	0,49	0,11	0,79

S1 - voda odebraná 1 m od nátokové zóny, S5 - voda odebraná 5 m od nátokové zóny, S10 - voda odebraná 10 m od nátokové zóny

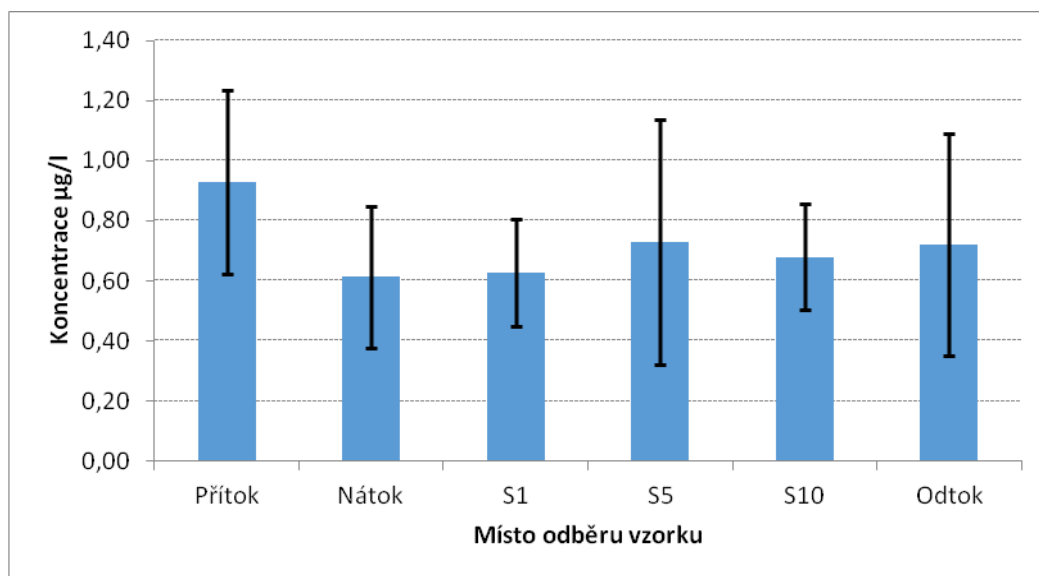
Následující tabulka č. 5 uvádí teploty vody a průtok vody ve dnech odebrání vzorků.

Tabulka č. 5: Teplota vody a průtok

	10.3.	9.4.	11.5.	8.6.	2.7.	3.8.	26.8.	16.9.
průtok (l/s)	0,043	0,134	0,071	0,146	0,23	0,083	0,086	0,086
teplota T1 (°C)	3,8	6,1	11,2	15,3	15,9	17,3	16,8	15,1
teplota T10 (°C)	3,5	6,1	10,0	14,2	14,9	15,7	15,2	14,0

T1 - teplota vody v místě 1 m od nátokové zóny, T10 - teplota vody v místě 10 m od nátokové zóny

V následujícím grafu jsou znázorněny zjištěné průměrné koncentrace kobaltu v jednotlivých částech umělého mokřadu.



Obrázek 5: Průměrné koncentrace Co

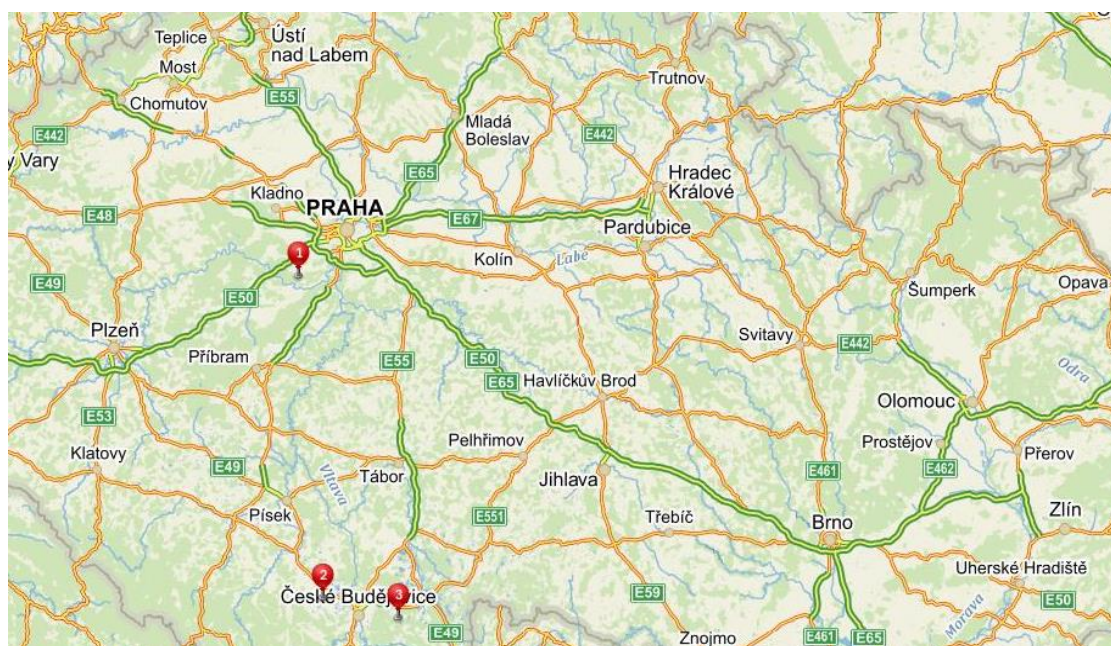
Z průměrných hodnot koncentrací kobaltu na přítoku a v nátokové zóně KČOV lze vyzorovat, že k největší účinnosti odstraňování docházelo ve fázi předčištění, zřejmě v důsledku srážení obtížně rozpustného sulfidu za anaerobních podmínek. Lze se tedy domnívat, že část čistírny mezi přítokem a nátokovou zónou (usazovací nádrž) má klíčový vliv na účinné odstraňování kobaltu.

5. Diskuze

5.1 Odstraňování chemických prvků z odpadní vody v KČOV

V období mezi březnem 2006 a červnem 2008 byly v České republice měřeny koncentrace stopových prvků ve třech kořenových čistírnách navržených pro čištění obecních odpadních vod. (29) Výsledky ukazují velmi rozmanité hodnoty účinnosti odstraňování mezi měřenými prvky.

Vzorky byly odebírány z KČOV Mořina, Břehov a Slavošovice. Každá ze jmenovaných čistíren se lišila konstrukcí i technickými parametry. Na následujícím obrázku jsou znázorněné lokality, v tabulce jsou pak uvedeny hlavní charakteristiky zmíněných čistíren.



Obrázek 6: Lokace jednotlivých čistíren

1 - KČOV Mořina, 2 - KČOV Břehov, 3 - KČOV Slavošovice

Tabulka č. 6: Charakteristika jednotlivých čistíren

Parametry	KČOV Mořina	KČOV Břehov	KČOV Slavošovice
Zahájení provozu	7/2000	10/2003	7/2001
Typ kanalizace	separátní	kombinovaná	kombinovaná
Předčištění	lapák písku, štěrbinová usazovací nádrž	lapák písku, septik	lapák písku, štěrbinová usazovací nádrž
Vegetační pole (m²)	3520	504	748
Počet loží	4	2	2
Typ těsnění	PVC	PVC	jíl
Průměrný tok (m³/den)	108	16	34
Filtrační materiál (mm)	drcený kámen (4-8)	drcený kámen (4-8)	šterk (10-20)
Typ vegetace	rákos	rákos	rákos

Vzorky vody byly ve výše zmiňovaném období odebírány každý měsíc na přítoku a na odtoku. Následně byly mineralizovány kyselinou chlorovodíkovou a kyselinou dusičnou. Pro všechna měření byla provedena standardní kontrola kvality – pro vyhodnocení přesnosti byl použit standard SPS-WW1 (referenční materiál pro měření prvků v odpadních vodách). K měření byla využita analytická metoda ICP-MS a přístroj Plasma Mass Spectrometer PQ-ExCell (VG-Thermo Elemental).

Nejvyšší účinnost odstraňování byla zaznamenána u hliníku (průměrně 90% účinnost). Vysoká účinnost byla také naměřena u zinku (78%). Mezi 50-75% ležely

hodnoty účinnosti mědi, molybdenu, chromu, barya a železa. Mezi 25-50% účinnosti odstraňování kadmia, rtuti, stříbra a niklu.

Kobalt se nacházel mezi prvky s nízkou účinností (0-25%) spolu lithiem, vanadem a stronciem. Výsledky měření koncentrace kobaltu jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka č. 7: Výsledky měření koncentrace kobaltu

	KČOV Břehov	KČOV Mořina	KČOV Slavošovice
Přítok (µg/l)	2,46	1,31	1,22
Odtok (µg/l)	1,87	1,30	1,22
Účinnost (%)	24	0,76	0

Uvolňování stopových prvků v přírodních či umělých mokřadech je ovlivněno mnoha faktory. Za redukčních podmínek reaguje mnoho stopových prvků, včetně těžkých kovů, se sirovodíkem za vzniku obtížně rozpustných sulfidů. Tyto sloučeniny jsou velmi stabilní a v anaerobních podmínkách prakticky nerozpustné. Avšak za oxidačních podmínek, při oxidaci sulfidu na síran, se mohou kovy uvolnit do vody. Tato situace nastává v důsledku přivádění kyslíku z rostlinných kořenů do zamokřené půdy. Za anaerobních podmínek mohou kovové oxidy přecházet z vyššího na nižší oxidační stav, přičemž má tento děj dopad na rozpustnost.

U KČOV Břehov byla výsledná průměrná účinnost odstraňování kobaltu 24%, což se dobře shoduje s našimi naměřenými hodnotami pro KČOV Slavošovice (**24,5%**).

Účinnost odstraňování Co v dalších dvou studovaných čistírnách byla zanedbatelná. Průměr naměřených hodnot pro kobalt činil 8,3%. V citovaném článku se uvádí, že doposud neproběhly obdobné analýzy a výsledky tudíž nelze porovnat. (29)

Pro KČOV Slavošovice vyšla nulová účinnost odstraňování kobaltu. Důvodem může být, že toto měření probíhalo v letech 2006 až 2008. Během osmi let se mohlo ve vegetačním poli vytvořit značné množství sedimentů, které se nyní mohou podílet na účinnějším zadržování kobaltu, tudíž na jeho odstraňování z upravované vody.

5.2 Vliv použité vegetace na odstraňování kovů

V letech 2002-2003 probíhal experiment v severní Itálii (30), jehož cílem bylo zjistit, jaký vliv má volba vegetace pro kořenovou čistírnu na účinnosti odstraňování kovů z odpadních vod. Byly měřeny koncentrace mj. hliníku, niklu, mědi, manganu, **kobaltu** a arsenu.

K experimentu byl použit umělý mokřad s rákosem a umělý mokřad, kde bylo vegetační pole osázené orobincem.

Autoři práce zjistili, že zvolená vegetace hraje důležitou roli v čistícím procesu. Funguje jako katalyzátor pro čistící reakce a podporuje chemické a biologické procesy probíhající v mokřadech. Schopnost mokřadních rostlin absorbovat do kořenů škodliviny a nečistoty je základem pro úspěšné fungování KČOV.

Analyzovaly se jednotlivé části rostlin – listy, stonky, oddenky a kořeny. Ke 400 mg suché biomasy rostlin se přidalo 5 ml kyseliny dusičné, 1 ml peroxidu vodíku a vše se doplnilo na 25 ml deionizovanou vodou. Byla použita metoda ICP/OES za využití přístroje Spectro Ciros CCD.

V některých vzorcích se koncentrace kobaltu pohybovaly pod mezí detekce (0,14 mg/kg) spolu s arsenem, kadmíem, niklem a olovem.

Závěry práce ukázaly, že většina těžkých kovů se kumuluje v sedimentu, který hraje klíčovou roli v čistícím procesu. Přesun znečišťujících látek do nadzemní části rostliny nebyl vždy signifikantní.

Největší množství kobaltu se kumulovalo v kořenech rostlin, u rákosu se jednalo (pro suchou biomasu) o hodnoty 0,82 mg/kg pro rok 2002 a 3,62 mg/kg pro rok 2003 a u orobince 0,86 mg/kg za rok 2002 a 1,03 mg/kg za rok 2003. Hodnoty u ostatních částí rostlin byly pod mezí detekce.

5.3. Porovnání koncentrací Co s ostatními kovy

Koncentrace olova se v odpadních vodách pohybuje většinou pod 20 µg/l, vyšší koncentrace se mohou vyskytovat v městských odtocích a důlních vodách. V těchto případech může koncentrace dosáhnout hodnoty až kolem 1 mg/l. Olovo tvoří obtížně rozpustné sulfidy, uhličitany, sírany a chloridy.

Kadmium se v odpadních vodách vyskytuje ve velmi malých koncentracích, obvykle pod 1 µg/l. Vyšší koncentrace bychom našli v podzemních vodách. Tvoří nerozpustné sulfidy (CdS).

Koncentrace niklu se v odpadních vodách pohybuje obvykle pod hranicí 20 µg/l, vyšší hodnoty můžeme nalézt například u vod, kde dochází k průsakům ze skládek. V anaerobních podmínkách nikl tvoří sulfidy (NiS) či uhličitany (NiCO₃).

Měď se ve vodách vyskytuje v rozpětí mezi 10 až 50 µg/l, avšak v podzemních vodách mohou její koncentrace stoupnout až na 5 mg/l. V anaerobních podmínkách měď tvoří sulfidy (CuS, Cu₂S), hydroxidy (Cu(OH)₂) a uhličitany (CuCO₃). (31)

V roce 2014 proběhlo měření koncentrace mědi v odpadních vodách přímo v KČOV Slavošovice. Naměřené hodnoty se na přítoku pohybovaly od 11,9 µg/l do 48,5 µg/l a na odtoku od 1,0 µg/l do 21,5 µg/l. Docházelo tedy k podstatně vyšší účinnosti odstraňování (81,9%), než tomu bylo u kobaltu. (32)

Koncentrace zinku v odpadních vodách se pohybují mezi 50 a 200 µg/l. Za anaerobních podmínek opět tvoří velmi nerozpustné sulfidy, zatímco za aerobních

podmínek se spojuje s oxidy železa a manganu; může být tedy spolusrážen v povlaku hydratovaných oxidů železa na povrchu kořenů mokřadních rostlin.

Oproti tomu chrom se v odpadních vodách obvykle vyskytuje pouze v nízkých koncentracích (1-10 $\mu\text{g/l}$), avšak v průmyslových odpadních vodách mohou jeho koncentrace přesáhnout i 100 $\mu\text{g/l}$.

Při našem měření byla průměrná koncentrace kobaltu v odpadní vodě na přítoku 0,92 $\mu\text{g/l}$, přičemž hodnota přípustného znečištění povrchových vod je 7 $\mu\text{g/l}$. (30) Limit nebyl překročen při žádném měření.

Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v květnu a červnu (průměrně 0,94 $\mu\text{g/l}$ a 0,93 $\mu\text{g/l}$). Nejnižší koncentrace naopak v srpnu, kdy během dvou měření koncentrace průměrně činily pouhých 0,54 $\mu\text{g/l}$ a 0,57 $\mu\text{g/l}$. V nátokové zóně a ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny byly dlouhodobě jedny z nejnižších koncentrací (0,61 $\mu\text{g/l}$ u nátoků a 0,63 $\mu\text{g/l}$ na S1), tedy o desetinu nižší než na odtoku (0,72 $\mu\text{g/l}$).

Vliv teploty a průtoku vody na účinnost odstraňování Co byl rovněž minimální. U grafů znázorňujících závislost účinnosti na teplotě a průtoku vody nám vyšly korelační koeficienty 0,038 a 0,0336, jedná se tedy o velmi slabou korelaci, teplota a průtok vody tedy nemají vliv na účinnost.

6. Závěr

Tato práce se zabývala odstraňováním kobaltu z odpadních vod za využití umělého mokřadu. Měla ověřit, jak efektivně dochází k odstraňování tohoto prvku z odpadní vody v KČOV v obci Slavošovice.

Vzorky byly odebírány v období od března do září 2015; celkem bylo odebráno osm sad vzorků z různých částí mokřadního systému. K měření bylo využito atomové absorpční spektrometrie, díky které jsme dokázali změřit i velice nízké koncentrace kobaltu pohybující se kolem 0,5 µg/l. Metoda byla řádně optimalizována a validována.

Průměrná koncentrace Co na přítoku činila 0,93 µg/l, na odtoku pak 0,72 µg/l. Nejvyšší koncentrace byly zaznamenány v měsících dubnu, květnu a červnu, kdy průměrná hodnota na přítoku činila 1,22 µg/l. Z naměřených hodnot vyplynulo, že nejvyšší účinnost odstraňování byla zaznamenána ve fázi předčištění, mezi přítokem a nátokovou zónou. Průměrná účinnost odstraňování kobaltu byla spočítána na 24,5%. Kobalt je hodnocen jako prvek s malou účinností odstraňování (0-25%). To bylo prokázáno i v našem měření.

7. Použité zdroje

1. VYMAZAL J.: *Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review*. Ecological Engineering, 2014, vol. 73, s. 724-751.
2. VYMAZAL J.: *Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review*. Ecological Engineering, 2013, vol. 61, Part B, s. 582-592,
3. HESLOP, R a K JONES. *Anorganická chemie: Průvodce pro pokročilé studium*. 1.vyd. Praha: SNTL, 1982.
4. online, <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/123235/cobalt>>, staženo dne 31.3.2016
5. GREENWOOD, N., N., EARNSHAW, A.: *Chemie prvků 2 díl*, 1. vydání, Informatorium, Praha 1993, p.1375-1415 ISBN 80-85427-38-9
6. OKÁČ, Arnošt, *Analytická chemie kvalitativní*. 1.vyd. Praha: ČAV, 1956
7. REMY, H.: *Anorganická chemie 2*, SNTL, Praha, 1971, p. 304
8. CÁMARA-MARTOS F.: *Cobalt: Toxicology*, Encyclopedia of Food and Health, 2015, s. 172-178
9. LAUWERYS R.: *Health risks associated with cobalt exposure – an overview*, Science of The Total Environment, 1994, vol. 150, s. 1-6
10. LISON D., R. LAUWERYS: *Experimental research into the pathogenesis od cobalt lung disease*, European Respiratory Journal, 1996, vol. 9, s. 1024-1028
11. online, <<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Kobalt.pdf>>, staženo dne 8.3.2016
12. online, <<http://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm>>, staženo dne 15.3.2016
13. DOMINGO, Jose L., *Cobalt in the Environment and Its Toxicological Implications*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, vol. 108, s. 105-132,

14. CLARKSON, Thomas; Ernest MERIAN, *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim: VCH, 1991, 23, 1438 s. ISBN 3-527-26521.
15. online, <<http://ods.od.nih.gov/factsheets/vitaminb12.aspx>>, staženo dne 1.3.2016
16. BERG, Jeremy M, John L. TYMOCZKO, Gregory J GATTO a Lubert STRYER. *Biochemistry*. Eighth edition. New York: W.H. Freeman & Company, a Macmillan Education Imprint, 2015. ISBN 1464126100. 506-509
17. BARBORIK M., J. DUSEK.: *Cardiomyopathy accompanying industrial cobalt exposure*, British Heart Journal, 1972, vol. 34, s. 113-116
18. VYMAZAL, Jan. Čištění odpadních vod v kořenových čistírnách. Třeboň: ENVI, 1995.
19. online, <<http://ekolist.cz/cz/publicistika/nazory-a-komentare/jan-vymazal-korenove-cistirny-maji-vyrazne-nizsi-naklady-na-provoz>>, staženo dne 15.3.2016
20. ŠÍMA, Jan, HOLCOVÁ V., DUŠEK J. a DIÁKOVÁ K.: *Analytické přístupy ke studiu redoxních vlastností umělého mokřadu*: Chemické listy, 2006, vol 100, s. 911-918. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_10_911-918.pdf
21. SUNDARAVADIVEL M, Vigneswaran S: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001, vol. 31, s. 351-409.
22. MOSHIRI, Gerald A. *Constructed wetlands for water quality improvement*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. ISBN 0873715500.
23. NĚMCOVÁ, I., ČERMÁKOVÁ L., RYCHLOVSKÝ P.: *Spektrometrické analytické metody I.*, Praha 2004, ISBN 80-246-0776
24. ČERNOHORSKÝ T., JANDERA P.: *Atomová spektrometrie*, Univerzita Pardubice, Pardubice 1997, ISBN 80 7194-114
25. PAVELKA, J.: *Využití atomové absorpční spektrometrie v potravinářské a zemědělské praxi*, VÚPP, Praha 1990, ISBN 80-85120-09-7

26. DOŠKAŘOVÁ, Š. *Zajištění kvality analytických výsledků: Sborník přednášek ze seminářů 19.-21.3.2001 a 11.-13.3.2002 v Komorní Lhotce*. Český Těšín: 2 THETA, 2002. ISBN 80-86380-11-4.
27. ŠEVČÍK, Jiří Georg Kamil. *Metodologie měření v analytické chemii*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1996. ISBN 80-7184-271-0.
28. KŘÍŽEK, Martin a Jan ŠÍMA. *Analytická chemie*. 1. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2015. ISBN 978-80-7394-486-5.
29. VYMAZAL, J.: *Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech Republic*, Environmental Pollution, 2009, vol. 157, s. 1186 – 1194
30. MORARI, F., Dal Ferro, N., Cocco, E. *Municipal Wastewater Treatment with Phragmites australis L. and Typha latifolia L. for Irrigation Reuse. Boron and Heavy Metals*. 2015, Water Air Soil Pollut 226, s. 56.
31. VYMAZAL, J.: *Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of Phragmites australis in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: A review*, 2016, Chemical Engineering Journal, vol. 290, s. 232-242
32. POMIJOVÁ, Z.: *Odstraňování mědi z odpadních vod za využití umělých mokřadů*. České Budějovice, 2015. Diplomová práce. Jihočeská univerzita.