



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

ODSTRANĚNÍ DUSIČNANŮ
ZE ZEMĚDĚLSKÝCH SMYVŮ

NITRATE REMOVAL FROM AGRICULTURAL RUNOFF

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Mgr. Kateřina Schrimpelová

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JITKA MALÁ, Ph.D.

BRNO 2019

ABSTRAKT

Narůstající koncentrace dusičnanů ve vodách se stává globálním problémem. Disertační práce je zaměřena na možnost využití technologie denitrifikačních bioreaktorů s organickou náplní v ČR pro snižování vnosu dusičnanů ze zemědělských ploch. V rámci práce byla provedena řada experimentů v laboratorních podmínkách – statické testy vyluhovatelnosti a kolonové experimenty zahrnující chemické rozborů odtékajících vod a ekotoxikologické biotesty. Testováno bylo 7 materiálů náplně běžně dostupných v ČR, odlišné parametry provozu, způsob a délka odstávek v bezdeštném období a možnost použití odtékajících vod na zavlažování. Práce se kromě vlivu na účinnost denitrifikace zabývala také možnostmi zmírnění negativního vlivu. Součástí práce je také posouzení celkového vlivu bioreaktorů na recipient a predikce vyluhování v následujících letech.

KLÍČOVÁ SLOVA

Denitrifikační bioreaktor, dusičnany, zemědělství, dřevní materiál, organické látky

ABSTRACT

The increasing concentration of nitrates in surface water and groundwater is becoming a global problem. The dissertation thesis is focused on the denitrifying bioreactors with organic fill material designed for the reduction of nitrate input from agricultural areas in the Czech Republic. A set of laboratory experiments was performed – static leaching tests and column tests, including chemical analyses of outflow water and ecotoxicological bioassays. Seven materials common in the Czech Republic, various process parameters, types and lengths of bioreactor shutdown in dry periods and the use of outflow water for irrigation were tested. The thesis deals with both denitrification efficiency and ways of reducing negative effects. An evaluation of the overall effect bioreactors is included along with a prediction regarding leaching over the following years.

KEYWORDS

Denitrifying bioreactor, nitrates, agriculture, wood-based material, organic substances

OBSAH

1.	ÚVOD	4
2.	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	5
2.1	Dusík ve vodách a denitrifikace.....	5
2.2	Denitrifikační bioreaktory s náplní na bázi dřeva.....	5
2.2.1	Forma bioreaktorů a průběh denitrifikace.....	6
2.2.2	Náplň bioreaktoru	7
2.2.3	Náběhová fáze a nežádoucí vyluhování látek z náplně.....	7
2.2.4	Odstavení v bezdeštném období	7
3.	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	8
4.	MATERIÁL A METODY	9
4.1	Testované materiály	9
4.2	Statické testy vyluhovatelnosti	9
4.3	Provoz denitrifikačních kolon.....	9
4.4	Stanovení fyzikálně-chemických parametrů.....	10
4.5	Ekotoxikologické biotesty	10
4.6	Sustainability index.....	11
4.7	Předpovědní model	11
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE	12
5.1	Výběr materiálu náplně.....	12
5.1.1	Vlastnosti a složení statického výluhu.....	12
5.1.2	Úprava materiálu náplně vysušením.....	14
5.2	Náběhová fáze provozu bioreaktoru	15
5.3	Odstávky bioreaktorů v bezdeštném období.....	17
5.4	Vliv provozních parametrů	20
5.4.1	Vliv délky HRT	20
5.4.2	Vliv teploty	21
5.5	Využití odtékajících vod pro zavlažování	22
5.6	Vliv denitrifikačních bioreaktorů na recipient.....	23
5.6.1	Hodnocení vlivu denitrifikačních bioreaktorů	23
5.6.2	Předpověď vyluhování látek u víceletého provozu bioreaktorů	23
6.	ZÁVĚR A PŘÍNOS PRO ROZVOJ VĚDNÍ DISCIPLÍNY	25
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	27
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	30

1. ÚVOD

Vlivem lidské činnosti koncentrace dusíku, zejména ve formě dusičnanů (NO_3^-), ve vodách roste, což může negativně ovlivnit ekosystém vodních těles a také využívání vody člověkem. Problémem je zejména eutrofizace vod, zapříčiňující výskyt vodního květu, a nutnost odstraňování dusičnanů při úpravě pitné vody. Kromě splaškových odpadních vod je významným zdrojem také zemědělství. Dusíkaté látky z důvodu nízké komplexační schopnosti snadno migrují do podzemních vod, či do povrchových vodních těles.

Možným řešením by mohla být technologie denitrifikačních bioreaktorů s organickou náplní, které jsou umístěny na okraji zemědělských ploch a odstraňují dusičnany před vtokem do vod povrchových. Tato technologie je zavedena do praxe v několika zahraničních zemích (např. USA, Kanada) a v řadě dalších probíhá výzkum (Dánsko, Irsko...). V ČR však není dosud využívána tato ani obdobná technologie pro snížení vnosu dusičnanů ze zemědělských smyvů.

Hlavní výhodou denitrifikačních bioreaktorů je zejména jednoduchost jejich zhotovení a provozování, protože se jedná o box nebo příkop naplněný organickým materiálem, přes který voda volně protéká. Z toho vyplývají i nízké pořizovací a provozní náklady a minimální údržba. Bioreaktory se při využití vhodné náplně vyznačují dlouhou životností v řádu let až desetiletí, kdy je zachována dostatečná účinnost denitrifikace. Využití denitrifikačních bioreaktorů se však potýká nedořešenými problémy. Významné je nadměrné vyluhování organických látek z náplně v počáteční fázi provozu, které mohou způsobit kyslíkový deficit v recipientu, nebo mít dokonce ekotoxický účinek.

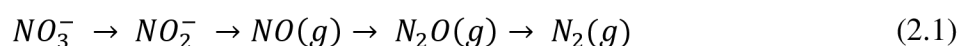
Obsahem práce je posouzení využití technologie denitrifikačních bioreaktorů pro odstraňování dusičnanů ze zemědělských smyvů v podmínkách ČR. V rámci práce je provedena řada experimentů v laboratorních podmínkách pro srovnání různých materiálů náplně běžně dostupných v ČR a parametrů provozu. Kromě zajištění vhodných podmínek pro denitrifikaci je také posuzováno zmírnění negativního vlivu bioreaktorů.

2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Dusík ve vodách a denitrifikace

Dusík je prvkem nezbytným pro tvorbu živé hmoty, který je běžně přítomen téměř ve všech typech přírodních vod. Jeho koncentrace ve vodách však vlivem antropogenní činnosti roste.

Dusík je v ekosystému transportován a podléhá přeměnám. Organický dusík, obsažený v odumřelé biomase, je za pomoci mikroorganismů přeměňován na dusík amoniakální a následně ten je následně nitrifikací přeměňován na další anorganické formy (dusitany a následně dusičnany). Dusičnany jsou z vodního prostředí odstraňovány denitrifikací. Jedná se o biochemický proces redukce dusičnanů a dusitanů na plynné formy dusíku, především N_2O a N_2 pomocí mikroorganismů dle následující rovnice:



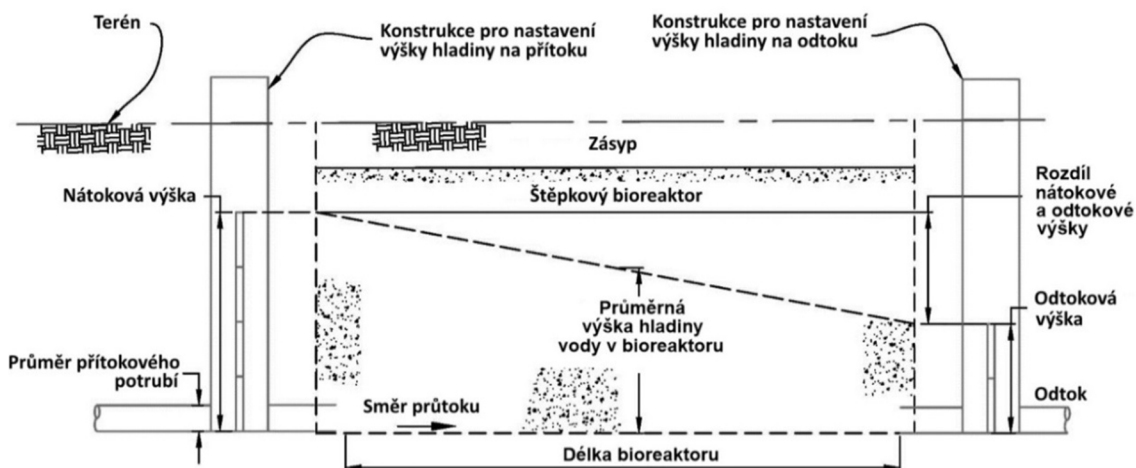
Průběh denitrifikace je závislý na přítomnosti substrátu (obvykle organického uhlíku), absenci rozpuštěného kyslíku, přítomnosti denitrifikačních bakterií, pH (optimálně 6-9), teplotě, ORP (+50 až -50 mV) a přítomností dalších živin. Při denitrifikaci dochází k uvolňování OH^- iontů a tím ke zvýšení alkality. (Pitter, 2015)

2.2 Denitrifikační bioreaktory s náplní na bázi dřeva

Možným řešením vysokých koncentrací dusičnanů ve vodách, které doposud není v ČR využíváno, je jeho odstraňování na odtoku ze zemědělských ploch pomocí denitrifikačních bioreaktorů s organickou náplní (Christianson *et al.*, 2012). Výzkum této technologie probíhá od 90. let 20. století (Blowes *et al.*, 1994). V rámci čištění odtoků ze zemědělských smyvů je tato technologie zavedena v několika státech USA, kde je zahrnuta do oficiální strategie snižování nutrientů (Illinois, Iowa & Minnesota nutrient reduction strategies). Denitrifikační bioreaktory mají řadu výhod, jako např. nízké pořizovací náklady a minimální údržba, a dosahují vysoké účinnosti, jsou schopny odstranit až 99% dusičnanů (Cameron & Schipper, 2010). Životnost bioreaktoru se může pohybovat v řádu let, bez nutnosti doplňování náplně (van Driel *et al.*, 2006; Moorman *et al.*, 2010; Long *et al.*, 2011).

2.2.1 Forma bioreaktorů a průběh denitrifikace

Denitrifikační bioreaktory mají formu boxu, nebo příkopu vyplněného organickým materiálem. Odtok ze zemědělských ploch je do bioreaktoru sveden pomocí drenáže, nebo voda protéká na základě hydraulického gradientu. Bioreaktory jsou obvykle umístěny v místě vtoku podpovrchového odtoku do vod povrchových. (Schmidt & Clark, 2013) Schéma denitrifikačního lože je uvedeno na Obr. 2.1.



Obr. 2.1. Schéma denitrifikačního lože s použitím drenážního potrubí (Christianson, 2011, upraveno)

Hlavním procesem odbourávání dusičnanů je heterotrofní denitrifikace, při které jsou dusičnany přeměňovány na plynné formy dusíku, které následně unikají do atmosféry (Passeport *et al.*, 2013). Potřebné anoxické prostředí je zajištěno rozkladem organické náplně bioreaktoru. Organická náplň zajišťuje také dostatek organického uhlíku, který slouží jako donor elektronů pro denitrifikaci, substrát a nosič. (Schipper *et al.*, 2010)

V bioreaktorech nelimitovaných koncentrací dusičnanů je obvykle denitrifikační rychlost řízena dostupností organického uhlíku a roste s rostoucí teplotou a HRT (střední doba zdržení) (Cameron & Schipper, 2010). Při vyšší vstupní koncentraci $N-NO_3^-$ dochází k nárůstu denitrifikační účinnosti až do vyčerpání organického uhlíku (Malá *et al.*, 2017). Provozní parametry – HRT, vstupní koncentrace dusičnanů a teplota; jsou v reálných podmínkách velmi závislé na počasí a celkovému klimatu oblasti. Lze je však ovlivnit některými stavebními opatřeními, např. HRT lze ovlivnit návrhem rozměrů bioreaktoru, či vybudováním obtoku pro převedení větších průtoků. (Christianson *et al.*, 2012).

2.2.2 Náplň bioreaktoru

Jedním z nejdůležitějších faktorů řídících denitrifikaci je organický materiál náplně bioreaktoru, který by měl poskytovat dostatečnou koncentraci organického uhlíku a uvolňování by mělo být pozvolné a dlouhodobé. Výběr materiálu by měl být proveden také na základě ceny, hydraulické vodivosti, trvanlivosti a chemického složení. Pro denitrifikační bioreaktory jsou využívány náplně z různých materiálů. Jako nejvhodnější však se ukazují dřevní materiály (štěpka, kůra...) (Schipper *et al.*, 2010).

2.2.3 Náběhová fáze a nežádoucí vyluhování látek z náplně

Tato metoda se stále potýká s nedořešenými problémy. Nejvíce kritická je náběhová fáze bioreaktoru, kdy dochází k uvolňování vysokých koncentrací organického uhlíku a N-NH_4^+ z materiálu náplně. Z náplně mohou být také vyluhovány látky potenciálně toxické pro vodní organismy (Schmidt & Clark, 2013). Vysoké koncentrace organických látek mohou způsobit kyslíkový deficit v recipientu a látky s ekotoxickým účinkem mohou negativně ovlivnit biotu v recipientu, ale i přímo v bioreaktoru.

Při použití dřevní náplně, jako jsou piliny nebo štěpka, nejsou koncentrace tak vysoké, jako při použití labilních materiálů (Schipper *et al.*, 2010). Značné rozdíly se projeví i u různých druhů dřevin, a to jak u množství vyluhovaných, tak i jejich ekotoxicity (Svensson *et al.*, 2014). Intenzivní vyluhování lze také omezit změnou provozních podmínek (např. zkrácení HRT). Řešením může být i jiné využití odtékajících vod v prvních měsících provozu (Cameron & Schipper, 2010).

2.2.4 Odstavení v bezdeštném období

V suchém období s minimálními srážkami, nebo zcela bez srážek může docházet k zastavení průtoku vody bioreaktorem. Názory na provoz, zda bioreaktory udržovat stále zatopené i v období s nízkým průtokem, se různí. Dle článku Fenton *et al.* (2014) je doporučena stagnace vody v bioreaktoru, tedy provoz jako stále zatopeného, dle ústního sdělení Laury Christianson (Assistant Professor of Water Quality, University of Illinois), se naopak doporučuje bioreaktory během suchého období udržovat vypuštěné. I v další literatuře nejsou názory jednotné, nebo zde tato informace není uvedena a studie zabývající se srovnáním způsobů odstávky a jejich vlivem na provoz denitrifikačních bioreaktorů dosud nebyly publikovány.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je výzkum možností využití technologie denitrifikačních bioreaktorů pro odstraňování dusičnanů ze zemědělských smyvů v podmínkách ČR. V rámci práce bude provedena řada experimentů v laboratorních podmínkách pro srovnání různých materiálů náplně běžně dostupných v ČR a optimalizaci technologických parametrů bioreaktoru. Dále budou zkoumány možnosti zmírnění negativního vlivu bioreaktorů na vodní prostředí, např. výběrem materiálu náplně, provozními parametry, způsobem odstávek v bezdeštném období a použitím odtékajících vod na zavlažování.

4. MATERIÁL A METODY

4.1 Testované materiály

Testovány byly materiály použitelné jako náplň pro denitrifikační bioreaktory. Výběr jsem provedla na základě výsledků z literatury (Schipper *et al.* 2010; Robertson, 2010), které upřednostňují dřevní materiály. Vybrala jsem 7 materiálů běžně dostupných v ČR s nízkou pořizovací cenou. Testované materiály jsou popsány v Tab. 4.1.

Tab. 4.1. Testované materiály

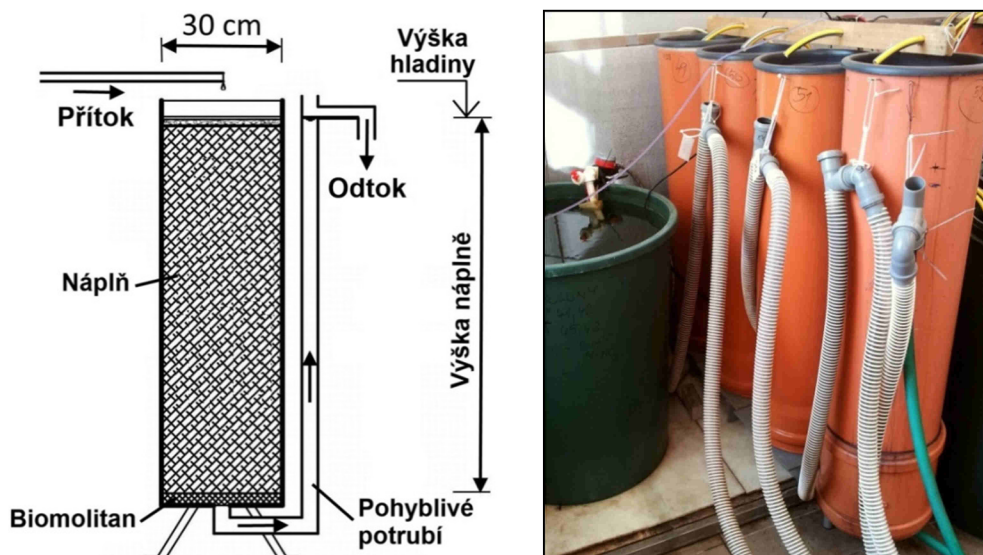
Označení	Popis	
Směs	Směs borovice s modřínem	Kůra
Dub	Dubová štěpka	Jádrové dřevo
Topol	Topolová štěpka	Jádrové dřevo
Buk	Buková štěpka	Jádrové dřevo
Akát	Akátová štěpka	Jádrové dřevo
Smrk	Smrková štěpka	Jádrové dřevo
Mulč	Borový mulč	Kůra, mulč

4.2 Statické testy vyluhovatelnosti

Statické testy vyluhovatelnosti jsem provedla 24 h vyluhováním testovaného materiálu na rotační třepačce. Pro vyluhování jsem použila deionizovanou vodu a poměr S/L (sušina/voda) byl 1/10. Materiály jsem před vyluhováním prosela na sítích pro zajištění obdobné velikostní frakce.

4.3 Provoz denitrifikačních kolon

Simulaci denitrifikačních bioreaktorů v laboratorním měřítku jsem prováděla na denitrifikačních kolonách (Obr. 4.1). Kolony byly naplněny testovanými materiály (výška náplně 70–100 cm) a protékány vodovodní vodou obohacenou dusičnany směrem odshora dolů (byly stále zatopeny vodou). Pomocí kolon jsem sledovala změnu fyzikálně-chemických parametrů vody po průtoku, zejména odstraňování N-NO_3^- a vyluhování látek z náplně.



Obr. 4.1. Schéma denitrifikační kolony a foto skutečných testovacích kolon

4.4 Stanovení fyzikálně-chemických parametrů

U statických testů jsem provedla stanovení fyzikálně-chemických parametrů výluhu. U kolonových testů jsem prováděla odběr odtoku a stanovení parametrů v pravidelných intervalech (1-2x týdně). Sledovanými parametry byla teplota, pH, elektrolytická konduktivita, N-ox, CHSK_{Cr} , BSK_5 , N-NO_2^- , N-NH_4^+ (celková koncentrace amoniakálního dusíku), TKN, DOC a celkový fosfor. Parametry jsem stanovila podle standardních postupů Ústavu chemie VUT v Brně za využití měřících přístrojů a laboratorních analýz. Z naměřených hodnot jsem dopočítala N-NO_3^- , organický dusík a celkový dusík.

Stanovení fenolických sloučenin bylo provedeno na zakázku v laboratořích Povodí Moravy, s. p. plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem (GC-MSD).

4.5 Ekotoxikologické biotesty

Pro stanovení ekotoxicity výluhů jsem provedla ekotoxikologické biotesty na hroznatce velké (*Daphnia magna*) dle ČSN EN ISO 6341, zelené řase *Raphidocelis subcapitata* dle ČSN EN ISO 8692, hořčici bílé (*Sinapis alba*) dle MŽP (2007) a ředkvi seté (*Raphanus sativus*) dle OECD (2006).

Výsledky ekotoxikologických biotestů jsem zařadila do tří kategorií – netoxický, mírně toxický a toxický. Celkovou ekotoxicitu výluhu jsem hodnotila na základě nejhoršího výsledku baterie testů.

4.6 Sustainability index

Vliv denitrifikačních bioreaktorů jsem posoudila podle metody Sustainability index (Fenton *et al.*, 2014). Jedná se o holistický přístup posouzení, který bere v úvahu pozitivní i negativní důsledky, kterým připisuje určitou váhu na základě platné legislativy v posuzovaném území. Sustainability index sem vypočítla dle rovnice:

$$SI = a \times B(1) + b \times B(2) + c \times B(3) \dots \quad (4.1)$$

kde SI (-) je sustainability index, a–c atd. (-) jsou váhy jednotlivých ukazatelů znečištění, $B(1)$ – $B(3)$ atd. (mg/(l·d)) jsou bilance vybraných ukazatelů znečištění a 1–3 jsou vybrané ukazatele znečištění. Jako ukazatele znečištění jsem zvolila koncentrace $N\text{-NO}_3^-$, $N\text{-NH}_4^+$ a CHSK_{Cr} (Bílková *et al.*, 2017). Váhy jsem vypočetla dle ročního průměru přípustného znečištění, daného Nařízením vlády č. 401/2015 Sb., které stanovuje hodnoty přípustného znečištění povrchových vod.

4.7 Předpovědní model

Výpočet exponenciálního modelu, který byl použit pro předpověď rychlosti vyluhování CHSK_{Cr} , byl převzat z článku Schmidt & Clark (2013). Rovnice modelu je následující:

$$r_{\text{CHSK}}(t) = r_{\text{CHSK}}(0) \cdot e^{-rt} + \theta \quad (4.2)$$

kde $r_{\text{CHSK}}(t)$ (mg/(l·d)) je rychlost vyluhování CHSK_{Cr} v čase t , $r_{\text{CHSK}}(0)$ (mg/(l·d)) je rychlost vyluhování CHSK_{Cr} v čase 0, r (-) je exponenciální rychlostní konstanta, t (d) je čas a θ (mg/(l·d)) je asymptotická rychlost.

Parametry rovnice modelu byly stanoveny následovně – za $r_{\text{CHSK}}(0)$ byla brána skutečná rychlost vyluhování při prvním měření; asymptotická rychlost θ byla vypočtena jako průměr r_{CHSK} tří posledních měření; rychlostní konstanta r byla stanovena pomocí funkce Řešitel v programu MS Excel.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

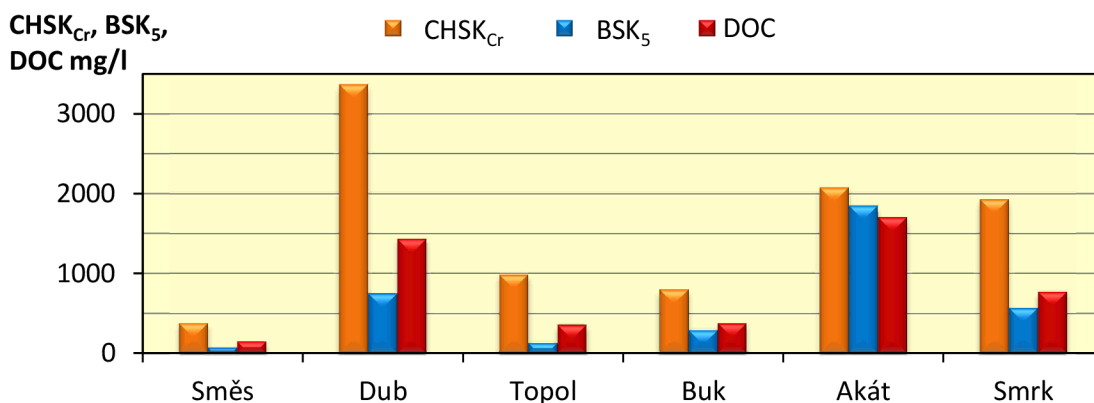
Dále jsou uvedeny pouze vybrané výsledky disertační práce.

5.1 Výběr materiálu náplně

V první fázi testování byly materiály srovnány na základě statického testu vyluhovatelnosti, který ukazuje pouze krátkodobé vyluhování látek. Pro vyluhování bylo vybráno 6 materiálů – směs kůry z borovice a modřínu a štěpky z jádrového dřeva dubu, topolu, buku, akátu a smrku.

5.1.1 Vlastnosti a složení statického výluhu

Obsah $CHSK_{Cr}$, BSK_5 a DOC ve výluhu (Obr. 5.1) byl u testovaných materiálů rozdílný. Největší vyluhovatelnost organických látek byla zjištěna u dubu ($CHSK_{Cr}$) a akátu (BSK_5 a DOC). Nejnížší hodnoty byly naměřeny u výluhu ze směsi borovice a modřínu.



Obr. 5.1. Parametry výluhů neupravených materiálů – $CHSK_{Cr}$, BSK_5 a DOC

Dále byly ve výluzích stanoveny koncentrace nízkomolekulárních monobazických fenolických sloučenin – fenol, *o*-, *m*- a *p*-kresol (methylfenol). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 5.1. Sledované fenolické sloučeniny byly zjištěny v relativně vysokém množství (stovky až tisíce ng/l) ve výluzích dubu a smrku. Obsah kresolů je očekáván zejména u jehličnanů, případně dubu (WHO, 1996), což se u dubu a smrku potvrdilo. Ve výluhu směsi kůry borovice s modřínem ale žádné fenolické látky zjištěny nebyly. Je však možné, že u fenolických látek došlo k rozkladu či volatilizaci.




Tab. 5.1. Koncentrace nízkomolekulárních monobazických fenolických sloučenin ve výluhách neupravených materiálů (mez detekce 100 ng/l)

		Směs	Dub	Topol	Buk	Akát	Smrk
fenol	ng/l	-	15 834	-	-	-	-
<i>o</i> -kresol	ng/l	-	-	-	-	-	1 358
<i>m</i> -kresol	ng/l	-	924	-	-	-	6 496
<i>p</i> -kresol	ng/l	-	780	-	708	-	6 032

Hodnoty inhibice výluhů jsou uvedeny v Tab. 5.2. Ukázalo se, že výluhy s nejvyšším obsahem organických látek (s výjimkou smrku) vykazovaly toxický účinek. U dubu toxicita souhlasila s vysokými koncentracemi organických látek i obsahem fenolických látek. Z akátu se sice vyluhovalo velké množství organických látek, ale žádné fenolické látky zjištěny nebyly. Toxický efekt však mohl být způsobena přítomností jiných fenolických sloučenin, než které byly stanoveny.

Tab. 5.2. Výsledky ekotoxikologických biotestů výluhů neupravených materiálů v % inhibice a celkové výsledky baterie testů

	Směs	Dub	Topol	Buk	Akát	Smrk
<i>Sinapis alba</i>	-4	62	13	29	94	20
<i>Daphnia magna</i>	0	100	40	10	100	5
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	-19	47	-53	45	27	17
Celkový výsledek baterie testů	netoxický	toxický	mírně toxický	mírně toxický	toxický	netoxický

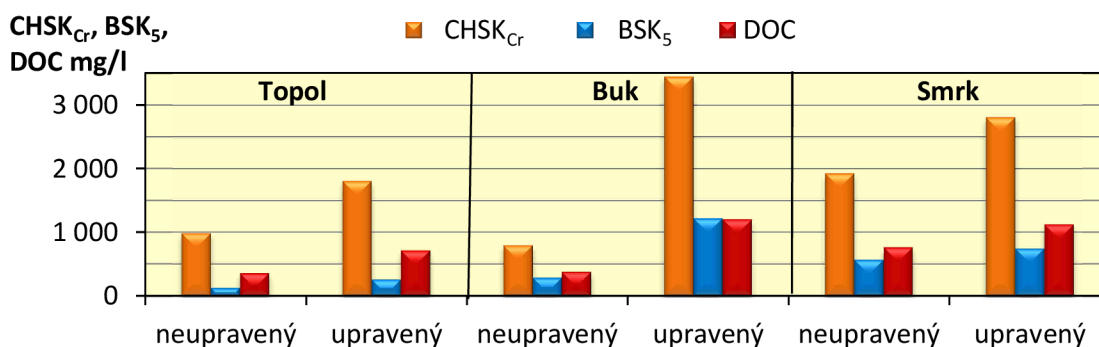
	netoxický	<i>Sinapis alba</i> and <i>Raphidocelis subcapitata</i> <30 %, <i>Daphnia magna</i> <10 %
	mírně toxický	<i>Sinapis alba</i> and <i>Raphidocelis subcapitata</i> 30–50 %, <i>Daphnia magna</i> 10–50 %
	toxický	<i>Sinapis alba</i> , <i>Raphidocelis subcapitata</i> , and <i>Daphnia magna</i> ≥50 %

Na základě obsahu vyluhovaných látek a ekotoxicity, se jako nejvhodnější materiál náplně denitrifikačních bioreaktorů jeví směs borovice s modřínem s nejnižším a nejvíce pozvolným vyluhováním. Je však možné, že vyluhování organických látek by nebylo dostatečné pro denitrifikaci. V tom případě by byl vhodnější některý s materiálů se středním vyluhováním, jako topol, buk a smrk. Dub a akát se jeví jako nevhodné z důvodu vysokého vyluhování látek a ekotoxicity výluhu. Při výběru náplně bioreaktoru by však měl být posuzován konkrétní použitý materiál.

5.1.2 Úprava materiálu náplně vysušením

U perspektivních materiálů (topolová, buková a smrková štěpka) byl zjišťován také vliv úpravy vysušením před vyluhováním. Cílem bylo zjistit, zda bude mít upravený materiál vhodnější parametry výluhu pro použití v denitrifikačních bioreaktorech.

Při srovnání neupravených a upravených materiálů (Obr. 5.2) je patrné, že u všech testovaných materiálů došlo ke zvýšení vyluhování úpravou materiálu vysušením.



Obr. 5.2. Parametry filtrovaných výluhů neupravených a upravených materiálů

Ekotoxicita u výluhů upravených materiálů (Tab. 5.3) byla ve všech případech obdobná, nebo vyšší než u materiálů neupravených. Nejvíce vzrostla z buku a smrku.

Tab. 5.3. Výsledky ekotoxikologických biotestů výluhu neupravených a upravených materiálů v % inhibice a celkové výsledky baterie testů

	Topol		Buk		Smrk	
	neupravený	upravený	neupravený	upravený	neupravený	upravený
<i>Sinapis alba</i>	13	-11	29	69	20	69
<i>Daphnia magna</i>	40	25	10	100	5	95
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	-53	-5	45	53	17	26
Celkový výsledek baterie testů	mírně toxický	mírně toxický	mírně toxický	toxický	netoxický	toxický

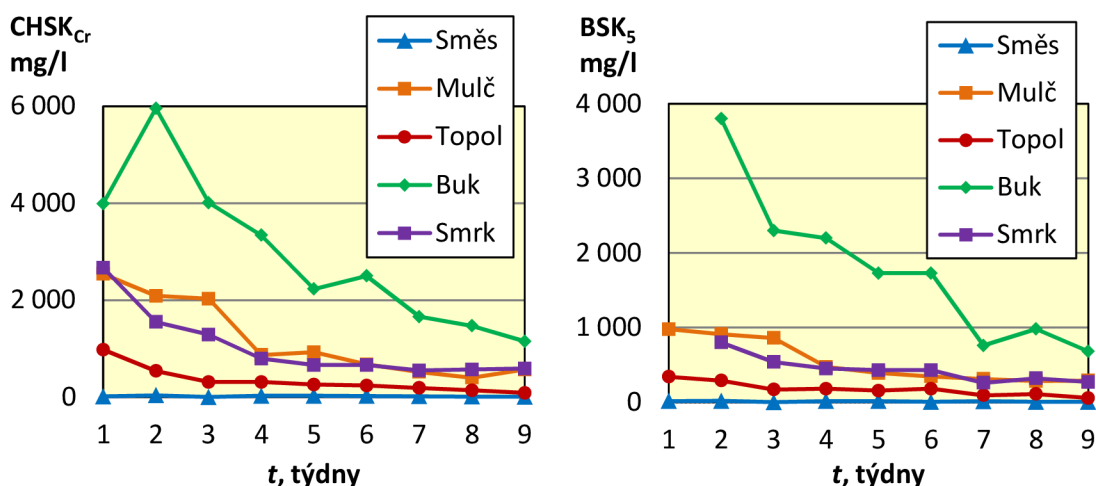
	netoxický	<i>Sinapis alba</i> and <i>Raphidocelis subcapitata</i> <30 %, <i>Daphnia magna</i> <10 %
	mírně toxický	<i>Sinapis alba</i> and <i>Raphidocelis subcapitata</i> 30–50 %, <i>Daphnia magna</i> 10–50 %
	toxický	<i>Sinapis alba</i> , <i>Raphidocelis subcapitata</i> , and <i>Daphnia magna</i> ≥50 %

Materiály upravené vysušením u většiny sledovaných parametrů vykazují jejich zhoršení. Došlo zejména k vyššímu vyluhování organických látek a zvýšení ekotoxicity, které je nežádoucí. Úprava materiálů vysušením před použitím se tedy nejeví jako perspektivní.

5.2 Náběhová fáze provozu bioreaktoru

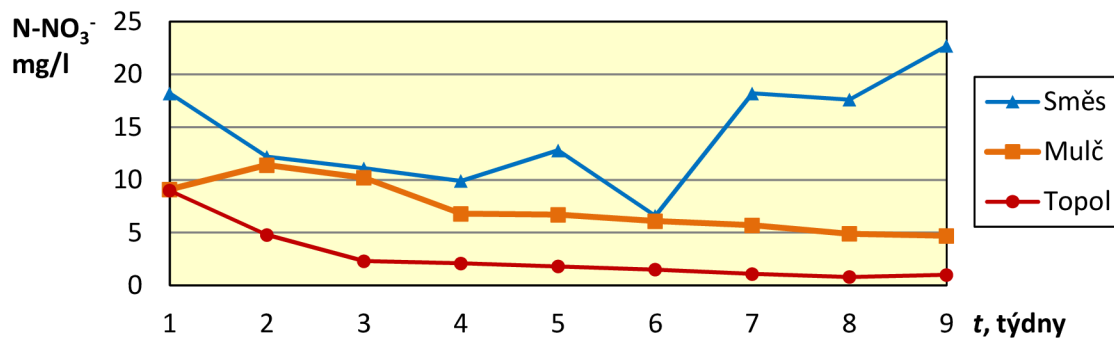
V rámci testování náběhové fáze byly zprovozněny denitrifikační kolony simulující skutečné bioreaktory v laboratorních podmínkách naplněné různými materiály (směs borovice s modřínem, mulč a topolová, buková a smrková štěpka). Kolony byly najížděny postupně, proto se od sebe některé parametry provozu značně liší a jsou jen omezeně srovnatelné.

Koncentrace $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 na odtoku v závislosti na čase (Obr. 5.3) se snižují, až dochází k jejich ustálení na relativně nízkých hodnotách. Mulč, topol a smrk měly velmi podobný průběh vyluhování s ustálením hodnot zhruba po 3–4 týdnech provozu. Krajními případy byla směs borovice a modřínem a buková štěpka, kdy směs vykazovala nejnížší, téměř zanedbatelné, vyluhování a buk naopak nejvyšší.

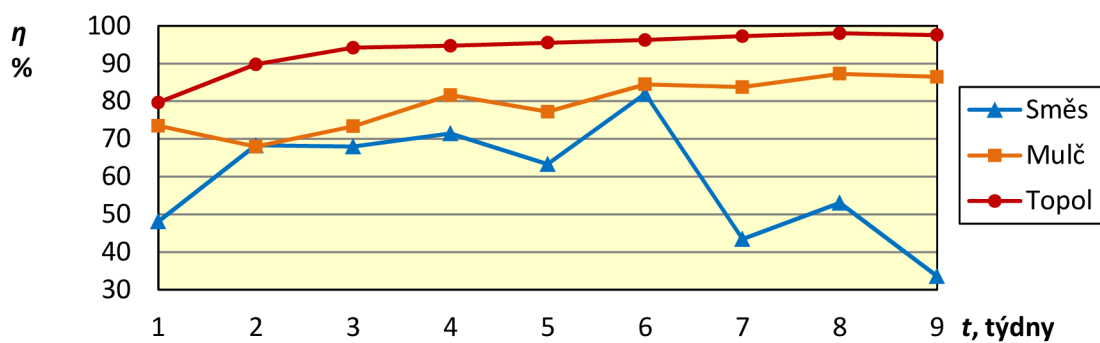


Obr. 5.3. Vývoj $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 na odtoku z kolon v náběhové fázi

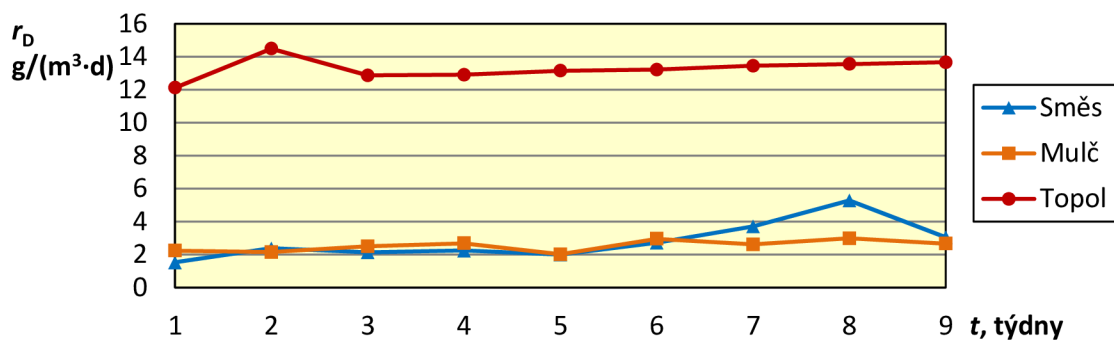
Během náběhové fáze byl u kolon patrný pokles koncentrace $N-NO_3^-$ na odtoku a nárůst účinnosti denitrifikace a denitrifikační rychlosti (Obr. 5.4 až 5.6). Koncentrace $N-NO_3^-$ byly v 9. týdnu sníženy až pod 5 mg/l u mulče (vstupní koncentrace 35 mg/l) a pod 1 mg/l u topolu (vstupní koncentrace 42 mg/l). U směsi je patrný vliv zkrácení HRT v 6. týdnu (ze 7,5 d na 2,6 d), které způsobilo zvyšování koncentrací na odtoku. Denitrifikaci zřejmě omezil nedostatek organických látek způsobený malým vyluhováním z náplně. Nejvyšší účinnosti denitrifikace (až 97,5 %) a denitrifikační rychlosti (až $14,5 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$) dosahoval topol s nejvyšší vstupní koncentrací $N-NO_3^-$ a nejkratší HRT. Denitrifikační rychlost se obvykle v denitrifikačních bioreaktorech pohybuje mezi 2 a $10 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (Robertson, 2010).



Obr. 5.4. Vývoj $N-NO_3^-$ na odtoku z kolon v náběhové fázi



Obr. 5.5. Vývoj účinnosti denitrifikace v náběhové fázi

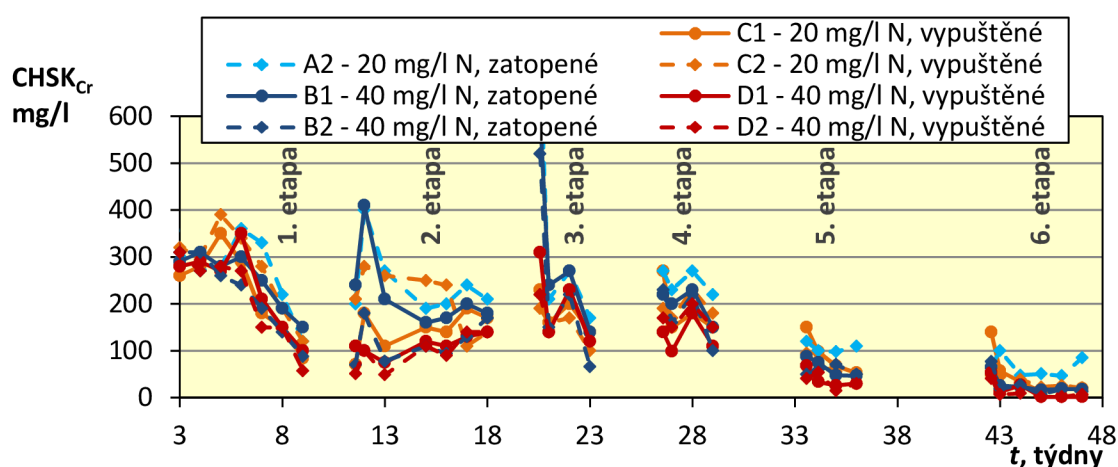


Obr. 5.6. Vývoj denitrifikační rychlosti v náběhové fázi

5.3 Odstávky bioreaktorů v bezdeštném období

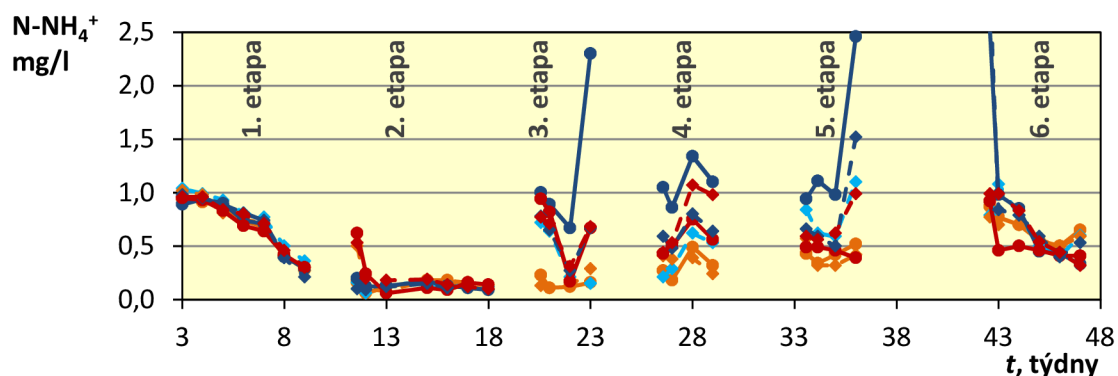
Způsoby odstávek denitrifikačních bioreaktorů (mokré a suché odstávky) byly testovány na kolonách naplněných topolovou štěpkou a provozovaných současně. Celkem bylo provedeno 5 odstávek o délce 2, 2, 3, 4 a 6 týdnů (6 etap provozu kolon).

Koncentrace $CHSK_{Cr}$ na odtoku (Obr. 5.7) byly u všech kolon vzájemně velmi podobné. Všechny kolony vykazovaly po odstávce vyšší hodnoty na odtoku a poté se hodnoty snižovaly a ustalovaly. K ustálení koncentrací na odtoku došlo po 3 až 4 týdnech po odstávkách (patrné zejména u 2., 5. a 6. etapy.). Mírný nárůst $CHSK_{Cr}$ na odtoku v 2. až 4. etapě byl způsoben zvýšením teploty (viz kapitola 5.4.2).



Obr. 5.7. Vývoj $CHSK_{Cr}$ na odtoku z kolon mezi odstávkami

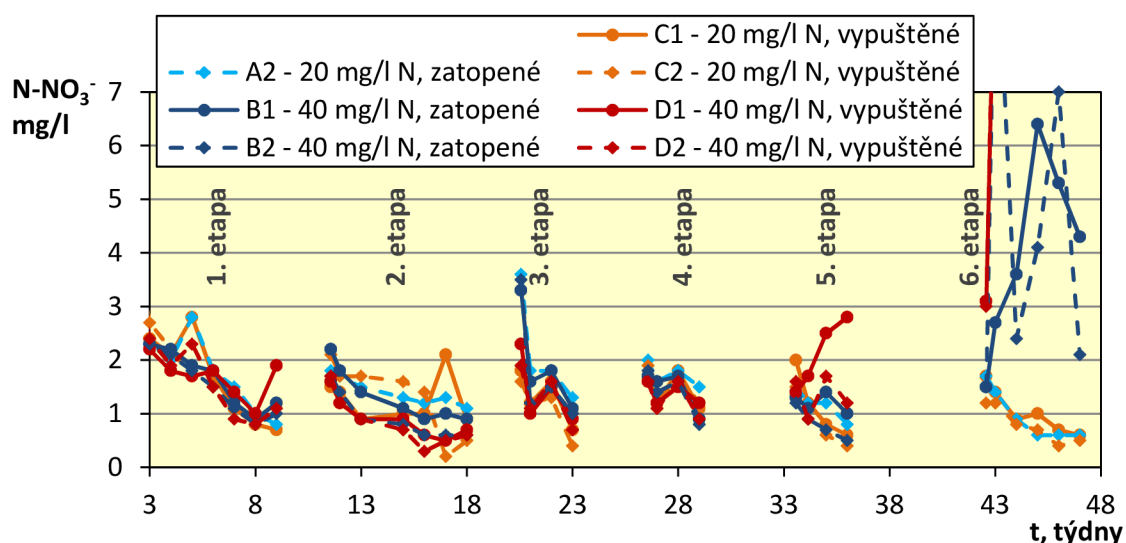
Koncentrace $N-NH_4^+$ na odtoku z kolon (Obr. 5.8) byly v prvních dvou etapách u téměř shodné, od 3. etapy ale docházelo k nárůstu. Nárůst byl nejspíše způsoben částečnou redukcí NO_3^- na NH_4^+ (Pitter, 2015). Podobný efekt pozorovali u kolon Gibert et al. (2008), kteří nárůst NH_4^+ připisují disimilační nitrátové redukcí, která je v prostředí bohatém na organické látky konkurenčním procesem pro denitrifikaci.



Obr. 5.8. Vývoj $N-NH_4^+$ na odtoku z kolon mezi odstávkami

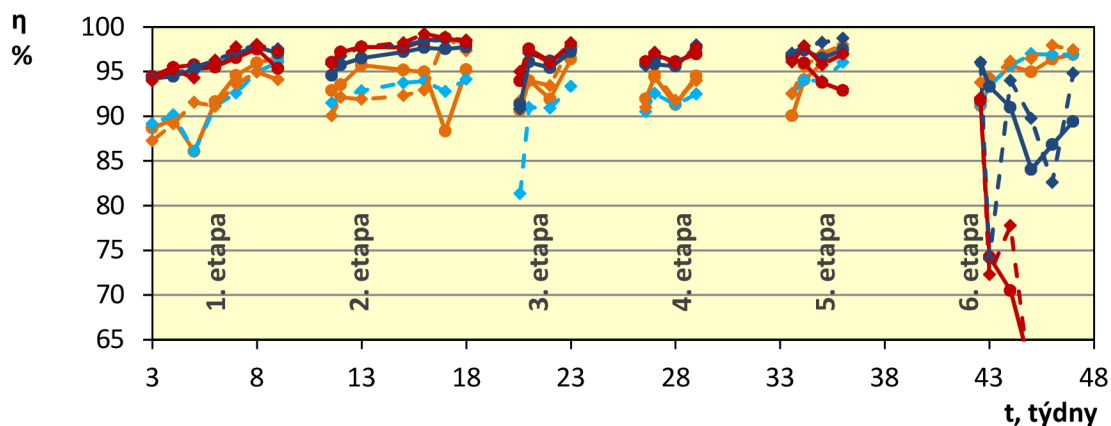
Rozbor vody stagnující v zatopených kolonách během odstávky ukazoval, že obsah organických látek ve stagnující vodě významně převyšoval hodnoty naměřené na odtoku po zprovoznění. Objem vody stagnující v koloně je však malý, v porovnání s běžným průtokem. Dle výsledků bylo zjištěno, že vyluhování látek během odstávky nezvyšuje celkové množství vyluhovaných látek, které by se uvolnilo, kdyby k odstávce nedošlo, naopak množství je nižší.

Koncentrace $N-NO_3^-$ na odtoku z kolon (Obr. 5.9) se po každé odstávce mírně zvýšila a poté se opět snižovala na zhruba stejnou ustálenou hodnotu. Odlišná byla 6. etapa, kdy byly koncentrace u kolon B a D vysoké a značně rozkolísané.



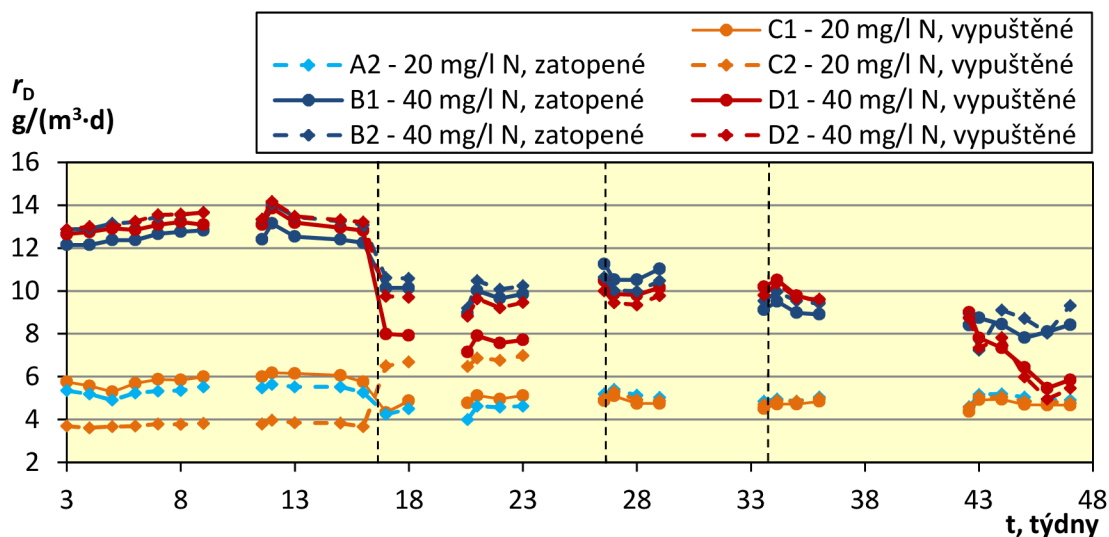
Obr. 5.9. Vývoj $N-NO_3^-$ na odtoku z kolon mezi odstávkami

Analogicky vychází i účinnost denitrifikace (Obr. 5.10), která je vždy po odstávce nižší a postupně se zvyšuje k ustáleným hodnotám. U účinnosti jsou však vyšší hodnoty u kolon s vyšší koncentrací $N-NO_3^-$ na přítoku.



Obr. 5.10. Vývoj účinnosti denitrifikace mezi odstávkami

Denitrifikační rychlost (Obr. 5.11) vyšla výrazně vyšší u kolon s vyšší vstupní koncentrací N-NO_3^- (kolony B a D). Denitrifikační rychlost také vycházela mírně vyšší u kolon s kratší HRT, protože má největší návaznost na průtok daných kolon (HRT se lišila pouze mírně, v rozmezí 1,33–2,44 d; u dalších parametrů se vliv HRT neprojevil).



Obr. 5.11. Vývoj denitrifikační rychlosti mezi odstávkami a změny průtoku (čárkovaně)

U kolon D a B (kolony s vyšší vstupní koncentrací N-NO_3^-) je patrné narušení procesu denitrifikace v 6. etapě po nejdélejší odstávce o délce 6 týdnů. Kromě délky odstávek mohlo stabilitu denitrifikace ovlivnit také stáří kolony. Na rozdíl od několikaletého provozu reálných denitrifikačních bioreaktorů, denitrifikační kolony našich rozměrů mají obvykle životnost zhruba jeden rok, jak bylo zjištěno v předešlých experimentech.

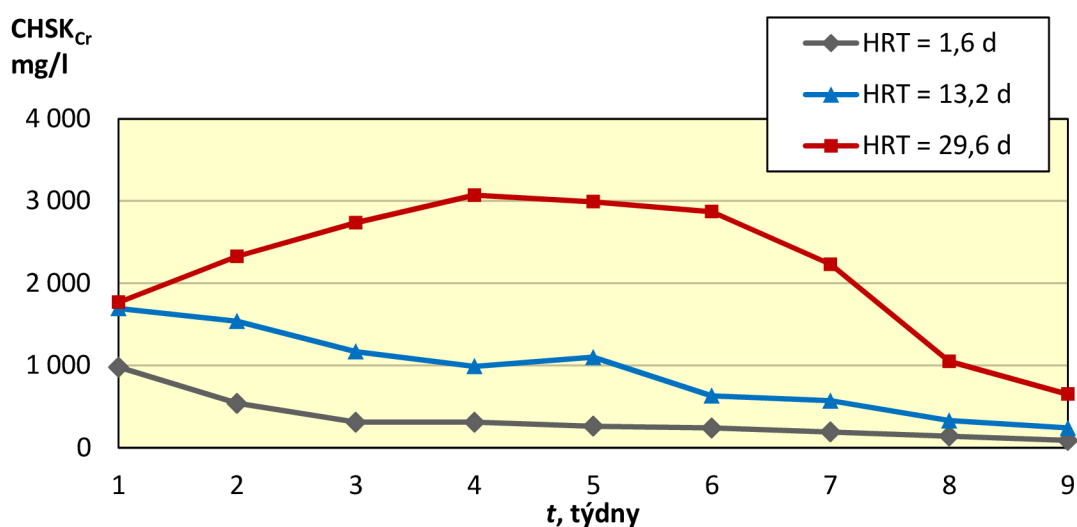
Dle sledovaných parametrů nebyl patrný rozdíl mezi testovanými způsoby odstávky (zatopené nebo vypuštěné bioreaktory během odstávky) ani její délkou. Pro podrobnější zjištění vlivu délek odstávek by bylo dobré provést další sadu experimentů se shodnými kolonami stejného stáří, kde by byl eliminován vliv stáří kolony.

5.4 Vliv provozních parametrů

5.4.1 Vliv délky HRT

Vliv délky HRT byl testován na třech kolonách naplněných topolovou štěpkou. Testovány byly HRT o délkách 1,6, 13,2 a 29,6 d. Výsledky uvedené dále ukazují náběhovou fázi o délce 9 týdnů.

Koncentrace $CHSK_{Cr}$ na odtoku kolon s různě dlouhou HRT (Obr. 5.12) ukazují významný vliv délky HRT na vyluhování organických látek. U kolon s krátkou HRT (a tedy velkým průtokem) je vyluhování v náběhové fázi výrazně nižší než u kolon s dlouhou HRT. Na konci náběhové fáze se rozdíl zmenšují. U HRT 29,6 d je patrný nejprve nárůst koncentrace vyluhovaných látek a po 4 až 5 týdnech její snižování. To bylo nejspíše způsobeno tím, že HRT byla delší než interval mezi odběry, takže skutečná HRT byla dosažena až po 29,6 d (zhruba 4 týdnech).



Obr. 5.12. Vývoj $CHSK_{Cr}$ na odtoku z kolon s různou HRT

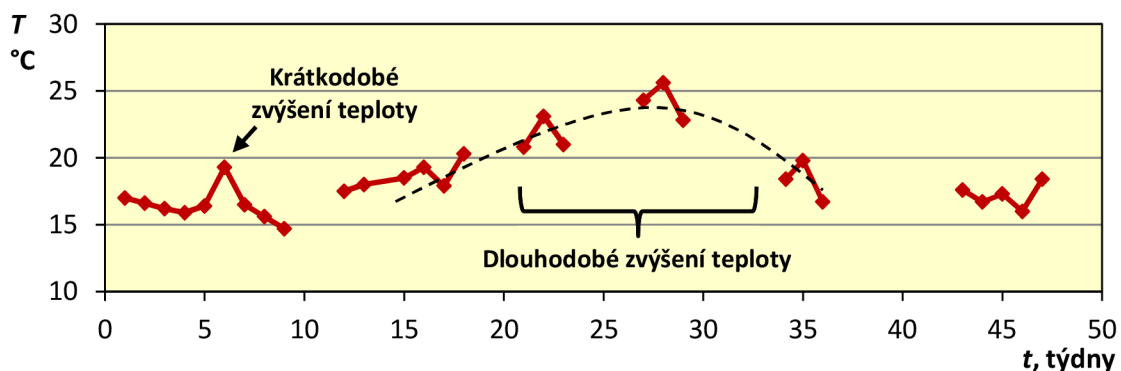
Celkové vyluhování $CHSK_{Cr}$ za prvních 9 týdnů provozu (Tab. 5.4) ukazuje, že u kolony s nejkratší HRT bylo celkové vyluhování největší, i přestože na odtoku byly jejich koncentrace nejnižší (viz výše).

Tab. 5.4. Celkové vyluhování $CHSK_{Cr}$ za 9 týdnů

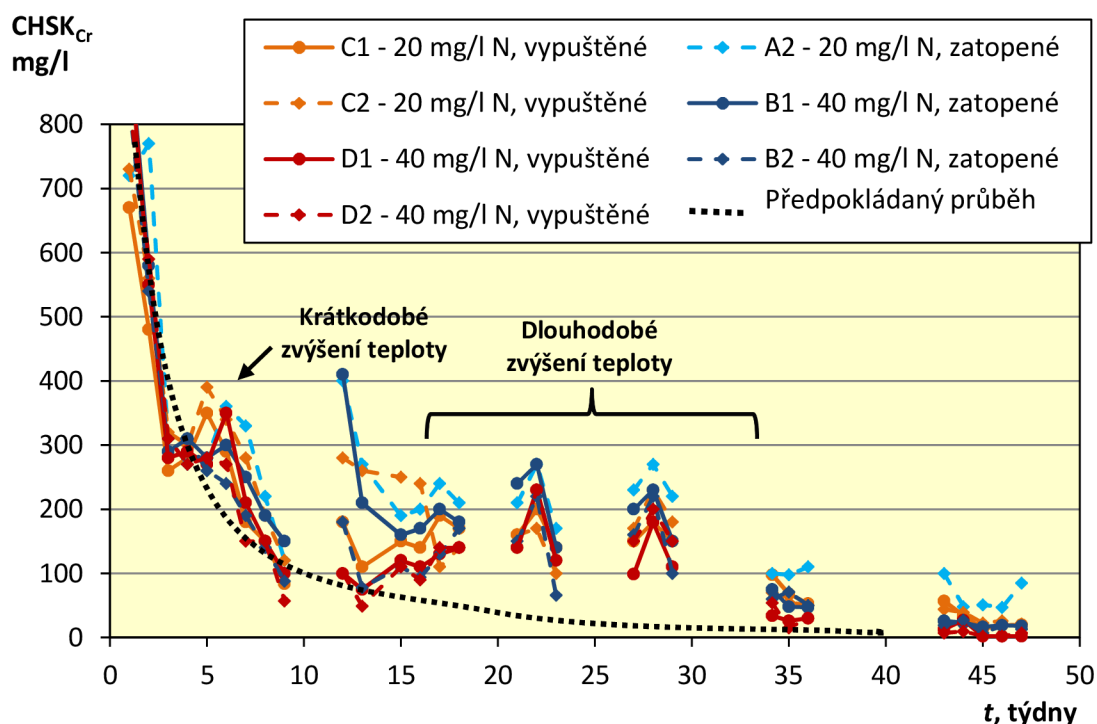
	HRT 1,6 d	HRT 13,2 d	HRT 29,6 d
Vyluhování $CHSK_{Cr}$ za 9 týdnů, g/m^3	7 334	3 361	3 553

5.4.2 Vliv teploty

Vliv teploty byl pozorován na kolonách uvedených v kapitole 5.3. Dle výsledků průběh teploty během provozu kolon (Obr. 5.13) znatelně ovlivňuje koncentraci CHSK_{Cr} na odtoku z (Obr. 5.14). Největší vliv se projevil mezi 15. a 35. týdnem provozu kdy došlo k pozvolnému zvýšení teploty (o 5–10 °C), které mělo za následek zvýšení CHSK_{Cr} (o zhruba 100–250 mg/l). Ke krátkodobému zvýšení teploty (o 3° C) došlo v 6. týdnu provozu, kdy je také patrné zvýšení CHSK_{Cr} na odtoku.



Obr. 5.13. Průběh teploty během provozu kolon



Obr. 5.14. Vývoj CHSK_{Cr} na odtoku z kolon během změny teploty




5.5 Využití odtékajících vod pro zavlažování

Pro zjištění možnosti použití vod z bioreaktoru na zavlažování odvodňované plochy, a tím zamezení odtoku vysokých koncentrací vyluhovaných látek do recipientu, byl testován vliv dlouhodobější expozice ředkve seté (*Raphanus sativus*). Testovány byly statické 24h výluhy i voda odtékající z kolon. Pro statické výluhy byla použita směs kůry borovice s modřínem a topolová štěpka (délka testu 5 týdnů) a také byl testován odtok z kolon naplněných směsí kůry borovice s modřínem (délka testu 4 týdny).

Dle výsledků biotestu (Tab. 5.5) je patrné, že závlaha neměla významný vliv na klíčivost ani růst rostlin. Podíl klíčivosti byl u výluhů i kontrol nad 94 % (kromě směsi) a inhibice výtěžku biomasy byla u všech testovaných vzorků velmi nízká a výluhy byly hodnoceny jako netoxické. Nebyl pozorován ani vizuální rozdíl mezi testovanými vzorky a kontrolami během růstu ani ve vzhledu kořenového systému. Výluhy směsi borovice s modřínem a topolové štěpky nebyly toxické ani v předchozích biotestech, v testovaných výluzích ani nebyly zjištěny žádné ze stanovovaných fenolických sloučenin (viz kapitola 5.1.1).

Tab. 5.5. Výsledky ekotoxikologických biotestů výluhů a odtoku z kolon na *Raphanus sativus* – procento vyklíčených rostlin po 7 dnech a inhibice výtěžku biomasy

	Materiál	Podíl vyklíčených rostlin po 7 dnech, %	Inhibice, %
Statické testy	Kontrola	96	-
	Směs	97	-8,8
	Topol	97	-5,1
Odtok z kolon	Kontrola	94	-
	Směs	85	7,9

	netoxický	inhibice <30 %
	mírně toxický	inhibice 30–50 %
	toxický	inhibice ≥50 %

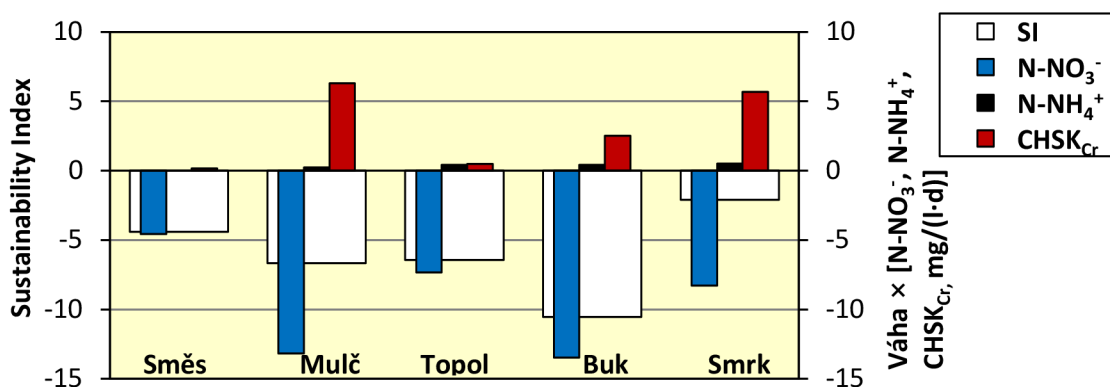
Na výsledek biotestu na *Raphanus sativus* vliv výběr materiálu, kdy byly testovány materiály, které v předešlých biotestech vykazovaly nejnižší ekotoxicitu. Výsledky však ukazují, že použití odtoku z kolon na závlahu v náběhové fázi je možné, a to i v období klíčení rostlin, kdy je jejich citlivost nejvyšší. Tato problematika by však vyžadovala větší množství testů s různými druhy rostlin i materiálů náplně.

5.6 Vliv denitrifikačních bioreaktorů na recipient

5.6.1 Hodnocení vlivu denitrifikačních bioreaktorů

Pro vyhodnocení komplexního vlivu denitrifikačních bioreaktorů byly použity výsledky z provozu kolon s různými materiály náplně (viz kapitola 5.2). Zahrnuty však byly i výsledky s dalšího provozu kolon (vybrány etapy provozu s nejpříznivějším SI).

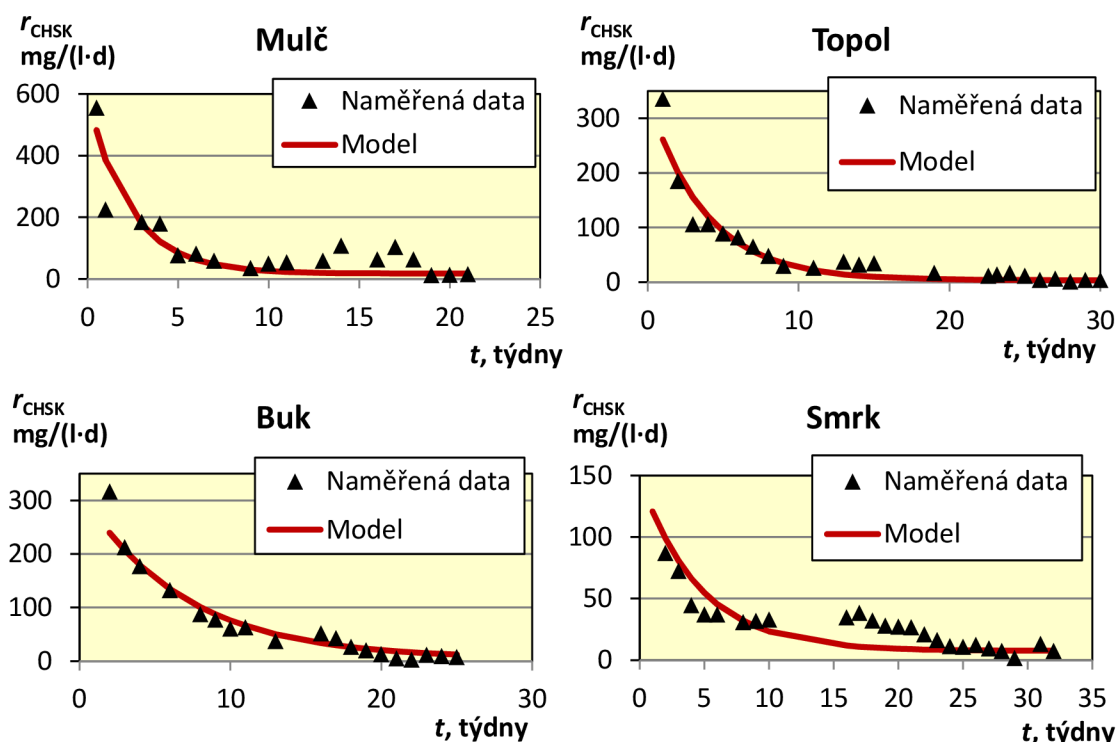
Z parametru SI s parametrů použitých pro výpočet (Obr. 5.15) je patrné, že i přes vyšší vyluhování látek z náplně (kladné hodnoty) může být díky vyššímu odstranění N-NO_3^- (záporné hodnoty) celkový vliv na recipient pozitivní (záporné hodnoty SI). Vybrané výsledky jsou sice pouze příkladem, parametr SI se však jeví jako dobře využitelný pro denitrifikační bioreaktory, zejména při testování různých náplní a provozních parametrů.



Obr. 5.15. Průměrné součiny váhy a hmotnostní bilance vybraných ukazatelů a výsledný parametr SI u etap s nejpříznivějšími výsledky

5.6.2 Předpověď vyluhování látek u víceletého provozu bioreaktorů

Pro předpověď vyluhování látek v dlouhodobém časovém horizontu byla použita data z kolon s různým materiálem náplně (viz kapitola 5.2). Na základě koncentrací CHSK_{Cr} na odtoku byl sestrojen exponenciální model odpovídající průběhu vyluhování (Obr. 5.16), podle něž byla vytvořena předpověď množství vyluhovaných látek v budoucích letech. Model se téměř shodoval s naměřenými hodnotami, závislost mezi naměřenými hodnotami a výsledky modelu byla statisticky významná na hladině spolehlivosti 99 % (s výjimkou směsi – lineární průběh na velmi nízkých hodnotách). Největší odchylky (mulč a smrk) byly způsobeny změnou průtoku během provozu.



Obr. 5.16. Rychlosti vyluhování $CHSK_{Cr}$ v čase

Tab. 5.6 uvádí odhad celkového množství $CHSK_{Cr}$, které by bylo uvolněno z 1 m^3 náplně bioreaktoru po 1 a po 10 letech provozu a rychlost vyluhování $CHSK_{Cr}$. Z výsledků je patrné, že počáteční vyluhování v 1. roce nemusí odpovídat vyluhování v následujících letech. Snižuje se také rychlost vyluhování, která je dle modelu v 2. a dalším roce už dále podobná.

Tab. 5.6. Celkové vyluhování $CHSK_{Cr}$ uvolněné z 1 m^3 náplně po 1 a po 10 letech a změna rychlosti vyluhování $CHSK_{Cr}$ v závislosti na použitém materiálu náplně

	t	Směs	Mulč	Topol	Buk	Smrk
Celkové vyluhování $CHSK_{Cr}$, kg/m^3	1 rok	0,805	15,8	10,2	16,6	7,54
	10 let	8,05	74,7	21,6	31,9	32,1
r_{CHSK} , $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{rok})$	1. rok	0,81	15,83	10,17	16,57	7,54
	Další roky	0,81	8,40	3,05	4,68	3,69

Současně s délkou provozu dochází ke snižování negativního vlivu bioreaktorů a současně je dlouhodobě zachována schopnost denitrifikace (van Driel *et al.*, 2006). Pozitivní přínos u dlouhodobého používání u denitrifikačních bioreaktorů tedy převyšuje negativa.

6. ZÁVĚR A PŘÍNOS PRO ROZVOJ VĚDNÍ DISCIPLÍNY

Disertační práce se zabývá využitím denitrifikačních bioreaktorů pro odstraňování NO_3^- na odtoku ze zemědělských ploch v ČR. V rámci práce bylo zkoumáno chování denitrifikačních bioreaktorů v laboratorních podmínkách a byly posuzovány možnosti zvýšení efektivity odstraňování NO_3^- a zmírnění negativního vlivu na recipient. Zjišťován byl vliv materiálu náplně, vliv změny provozních parametrů, vliv způsobu odstávek v bezdeštném období a možnost použití odtékajících vod na zavlažování.

V rámci výběru materiálu náplně byly testovány materiály běžně dostupné v našich podmínkách, které byly zkoušeny pomocí statických testů vyluhovatelnosti a při provozu denitrifikačních kolon. Tyto testy se sice zcela neshodují s reálnými denitrifikačními bioreaktory, ale poskytují vhodný nástroj pro jejich výzkum v kontrolovaných laboratorních podmínkách.

Statické testy vyluhovatelnosti poskytly podrobný přehled kvality výluhu různých druhů dřevních materiálů. Kromě chemického složení výluhu, zahrnujícího i nízkomolekulární monobazické fenolické sloučeniny, byla stanovena ekotoxicita těchto výluhů na 3 testovacích organismech. Materiál náplně se ukázal jako jeden ze zásadních faktorů pro funkci bioreaktoru, tedy pro zajištění denitrifikace a dosažení pozvolného vyluhování a eliminaci toxických látek ve výluhu. Např. bylo zjištěno, že dubová a akátová štěpka jsou jako náplň bioreaktoru nevhodné z důvodu extrémního počátečního vyluhování a ekotoxicity výluhu. Výsledky statických výluhů jsou jedinečné z důvodu komplexnosti, protože testy náplní na relevantních organismech byly v tomto kontextu publikovány jen zcela výjimečně a bez příslušného chemického složení výluhu. Jedinečné je také posouzení úpravy materiálu vysušením a využití vod na zavlažování odvodňované oblasti.

Na denitrifikačních kolonách byl kromě vlivu materiálu zjišťován také vliv provozních parametrů na průběh náběhové fáze bioreaktoru. Náběhová fáze, stejně jako předcházející statické testy, poukazuje na rozdílnosti jednotlivých materiálů ve vyluhování látek z náplně i účinnosti denitrifikace. Jako nejvhodnější materiál se ukázala topolová štěpka s přiměřeným vyluhováním organických látek a vysokou denitrifikační účinností. Výsledky však byly ovlivněny také odlišnými provozními parametry a u kolon s různými materiály. Projevil se také výrazný vliv HRT a teploty.

Při dlouhodobém provozu kolon naplněných shodným materiálem byl sledován vliv odstávek bioreaktoru v bezdeštném období. Testovány byly suché a mokré odstávky o různých délkách a jejich vliv na kvalitu odtoku, které jsou spolu s rozbořením vody stagnující v koloně během odstávky také jedinečnou součástí práce, protože obdobný experiment dosud nebyl publikován. Rozdíl v chování kolon na základě způsobu a délky odstávky však nebyl pozorován, vypadá to tedy, že je možné kolony odstavovat oběma způsoby. K narušení provozu došlo až u šestitýdenní odstávky (pouze u některých kolon), zhroucení však mohlo být způsobeno i stářím kolony. Zajímavostí bylo i pozorování nárůstu koncentrace N-NH_4^+ s délkou provozu kolon, kterými se jiné výzkumy zabývají pouze okrajově.

Součástí práce je posouzení vlivu bioreaktorů na recipient a předpověď vyluhování v následujících letech. Posouzení zahrnuje pozitivní vliv denitrifikačních bioreaktorů ve formě odstraňování dusičnanů a negativní vliv uvolňování nežádoucích látek. Ukazuje se tedy, že s rostoucí dobou provozu více převažuje pozitivní vliv bioreaktorů, protože klesá množství vyluhovaných látek a bioreaktor je možné provozovat v řádu let se stále dobrou účinností denitrifikace. Negativem v náběhové fázi v prvních týdnech provozu je vyluhování organických látek z náplně, z nichž některé mohou být toxické. Tento negativní vliv je však možné snížit (pomocí výběru materiálu náplně, změnou provozních parametrů návrhem vhodných rozměrů bioreaktoru nebo spuštěním v zimním období), nebo eliminovat (např. použitím odtoku na zavlažování) pomocí opatření, která byla ověřována v této práci.

Přínosem práce je zaměření výzkumu na použití denitrifikačních bioreaktorů v ČR, zejména výběrem místních materiálů náplně. Práce obsahuje rešerši poznatků o denitrifikačních bioreaktorech a jedinečné vlastní experimentální výsledky, zejména fyzikálně-chemické složení statických výluhů s ekotoxikologickými biotesty a vliv způsobu odstávek na provoz bioreaktoru, a zhodnocuje i vliv bioreaktorů na recipient.

Zavedení denitrifikačních bioreaktorů do praxe v ČR by bylo mohlo pomoci zlepšení kvality povrchových i podzemních vod, protože obdobná technologie pro snižování dusičnanů na odtoku ze zemědělských ploch dosud není v ČR využívána. Pro zavedení této technologie by bylo nezbytné vyvinutí vlastních postupů pro návrh a provozování a limitů pro vypouštění.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- BÍLKOVÁ, Z.; HRICH, K.; KRIŠKA-DUNAJSKÝ, M.; SCHRIMPELOVÁ, K. & MALÁ, J. (2017): *Holistický přístup k hodnocení denitrifikačních bioreaktorů*. In: Sborník přednášek a posterových sdělení z 12. bienální konference a výstavy VODA 2017, Tribun EU, s.r.o.. Brno. ISBN 978-80-263-1322-9.
- BLOWES, D. W.; ROBERTSON, W. D.; PTACEK, C. J. & MERKLEY, C. (1994): *Removal of agricultural nitrate from tile-drainage effluent water using in-line bioreactors*. Journal of Contaminant Hydrology 15, 207–221.
- CAMERON, S. G & SCHIPPER, L. A. (2010): *Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds*. Ecological Engineering 36, 1588–1595.
- ČSN EN ISO 6341 (757751): *Kvalita vod – Zkouška inhibice pohyblivosti Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) – Zkouška akutní toxicity*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- ČSN EN ISO 8692 (757740): *Kvalita vod – Zkouška inhibice růstu sladkovodních řas*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- FENTON, O.; HEALY, M. G.; BRENNAN, F.; JAHANGIR, M. M. R.; LANIGAN, G. J.; RICHARDS, K. G.; THORNTON, S.F. & IBRAHIM, T.G. (2014): *Permeable reactive interceptors: blocking diffuse nutrient and greenhouse gases losses in key areas of the farming landscape*. Journal of Agricultural Science 152, 71–81.
- GIBERT, O.; POMIERNY, S.; ROWE, I. & KALIN, R. M. (2008): *Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in denitrification permeable reactive barrier (PRB)*. Bioresource Technology 99, 7587–7596.
- CHRISTIANSON L.E. (2011): *Design and performance of denitrification bioreactors for agricultural drainage*. PhD diss. Iowa State University.
- CHRISTIANSON, L. E.; BHANDARI, A. & HELMERS, M. J. (2012): *A practice-oriented review of woodchip bioreactors for subsurface agricultural drainage*. Applied Engineering in Agriculture 28, 861–874.

- Illinois nutrient reduction strategy: *Illinois Nutrient Loss Reduction Strategy Implementation*. [online] Illinois Environmental Protection Agency. [cit. 3. 8. 2017] Dostupné z: <http://www.epa.illinois.gov/topics/water-quality/watershed-management/excess-nutrients/nutrient-loss-reduction-strategy/>
- Iowa nutrient reduction strategy: *Iowa Nutrient Reduction Strategy*. [online] Iowa State University. [cit. 3. 8. 2017] Dostupné z: <http://www.nutrientstrategy.iastate.edu/>
- LONG, L. M.; SCHIPPER, L. A.; BRUESEWITZ, D. A. (2011): *Long-term nitrate removal in a denitrification wall*. Agriculture, Ecosystems and Environment 140, 514–520.
- MALÁ, J.; BÍLKOVÁ, Z.; HRICH, K.; SCHRIMPELOVÁ, K.; KRIŠKA, M. & ŠEREŠ, M. (2017): *Sustainability of denitrifying bioreactors with various fill media*. Plant Soil Environment 63(10), 442–448.
- Minnesota nutrient reduction strategy: *Nutrient reduction strategy*. [online] Minnesota Pollution Control Agency. [cit. 3. 8. 2017] Dostupné z: <https://www.pca.state.mn.us/water/nutrient-reduction-strategy>
- MOORMAN, T. B.; PARKIN, T. B.; KASPAR, T. C. & JAYNES, D. B. (2010): *Denitrification activity, wood loss, and N₂O emissions over 9 years from a wood chip bioreactor*. Ecological Engineering 36, 1567–1574.
- MŽP (2007): *Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů*. In: Věstník MŽP, ročník XVII, částka 4/2007.
- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., *o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. In: Sběrka zákonů České republiky, ročník 2015, částka 166, ze dne 14. prosince 2015.
- OECD (2006): Test No. 208: *Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*. In: OECD Guidelines for the testing of chemicals [online]. Paris: OECD Publishing [cit. 11. 8. 2018]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070066-en>.

- PASSEPORT, E.; VIDON, P.; FORSHAY, K. J.; HARRIS, L.; KAUSHAL, S. S.; KELLOGG, D. Q.; LAZAR, J.; MAYER, P. & STANDER, E.K. (2013): *Ecological engineering practices for the reduction of excess nitrogen in human-influenced landscapes: A guide for watershed managers*. Environmental Management 51, 392–413.
- PITTER, P. (2015): Hydrochemie, 5. vyd. VŠCHT v Praze, Praha. ISBN 978-80-7080-928-0.
- ROBERTSON, W. D. (2010): *Nitrate removal rates in woodchip media of varying age*. Ecological Engineering 36, 1581–1587.
- SCHIPPER, L. A.; ROBERTSON, W. D.; GOLD, A. J.; JAYNES, D. B. & CAMERON, S. G. (2010): *Denitrifying bioreactors – An approach for reducing nitrate loads to receiving waters*. Ecological Engineering 36, 1532–1543.
- SCHMIDT, C. A. & CLARK, M. W. (2013): *Deciphering and modelling the physicochemical drivers of denitrification rates in bioreactors*. Ecological Engineering 60, 276–288.
- SCHRIMPELOVÁ, K.; MALÁ, J.; BÍLKOVÁ, Z. & HRICH, K. (2018a): *Organic substances in woodchip aqueous leachates and their ecotoxicity*. In: SGEM Conference Proceedings, STEF92 Technology Ltd., 51 Alexander Malinov Blvd., 1712. Sofie, Bulharsko. ISSN 1314-2704. ISBN 978-619-7408-46-1.
- SVENSSON, H.; MARQUES, M., KACZALA, F. & HOGGLAND, W. (2014): *Leaching patterns from wood of different tree species and environmental implications related to wood storage areas*. Water and Environment Journal 28(2), 277–284.
- VAN DRIEL, P. W.; ROBERTSON, W. D. & MERKLEY, L. C. (2006): *Denitrification of agricultural drainage using wood-based reactors*. Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers 49(2), 565-573.
- WHO (1996): *Health and Safety Guide No. 100: Cresols health and safety guide*. [online] International Programme on Chemical Safety. World Health Organization [cit. 20. 3. 2018]. Dostupné z: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/38142/9241511001_eng.pdf

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

B	... zatížení
BSK_X	... biochemická spotřeba kyslíku po X dnech
DOC	... rozpuštěný organický uhlík
HRT	... střední doba zdržení (Hydraulic Retention Time)
$CHSK_{Cr}$... chemická spotřeba kyslíku (oxidace dichromanem draselným)
$N-NH_4^+$... celkový amoniakální dusík (součet $N-NH_4^+$ a $N-NH_3$)
$N-NO_2^-$... dusitanový dusík
$N-NO_3^-$... dusičnanový dusík
N-ox	... oxidované formy dusíku ($N-NO_2^- + N-NO_3^-$)
η	... účinnost denitrifikace
ORP	... oxidačně-redukční potenciál
r	... exponenciální rychlostní konstanta vyluhování
R^2	... koeficient determinace
r_D	... specifická rychlost denitrifikace
r_{CHSK}	... rychlost vyluhování $CHSK_{Cr}$
t	... čas
T	... teplota
TKN	... Kjeldahlův dusík
TOC	... celkový organický uhlík
θ	... asymptotická rychlost vyluhování