
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ODBOURÁVÁNÍ ANIONICKÝCH A NEIONICKÝCH TENZIDŮ V UMĚLÉM MOKŘADU

JAN ŠÍMA

*Ústav chemie a biochemie, Přírodovědecká fakulta, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
sima@prf.jcu.cz*

Došlo 15.3.10, přepracováno 8.6.10, přijato 2.9.10.

Klíčová slova: úprava kvality odpadních vod, umělý mokřad, povrchově aktivní látky, chemická spotřeba kyslíku, extrakční spektrofotometrie

Úvod

Umělé mokřady pro čištění odpadních vod jsou člověkem konstruované ekosystémy, jež využívají stejných biologických, chemických a fyzikálních procesů, jaké probíhají v mokřadech přirozených. K úpravě kvality odpadní vody zde dochází zejména díky mikrobiální aktivitě a mechanickému zadržování kontaminantů. Intenzivnější využití umělých mokřadů v praxi se datuje do 80. let dvacátého století¹. Mezi jejich hlavní přednosti patří nízké provozní náklady, jednoduchost využívaného systému, provoz při malých nárocích na speciální vybavení a technologie, nenáročná obsluha a nehluknost. Nevýhodou čistíren odpadních vod na bázi umělých mokřadů je postupné zanášení systému, variabilní účinnost odstraňování dusíku a fosforu a relativně velké nároky na plochu. Umělé mokřady slouží nejenom k čištění odpadní vody z lidských sídlišť, menších obcí či průmyslových podniků^{2–5}, některé se staly též základem pro obnovu přirozené rovnováhy životního prostředí⁶. Mokřady sehrávají velmi významnou roli v procesu disipace sluneční energie⁷.

Tenzidy jsou povrchově aktivní sloučeniny schopné se již při nízké koncentraci hromadit na fázovém rozhraní, kde snižují svou přítomností povrchové napětí⁸. Anionické a neionické tenzidy patří mezi hlavní účinné složky čistících, mycích a pracích prostředků. Schopnost tenzidů odstraňovat z povrchů látky nepolárního charakteru může způsobovat odplavení hydrofobních ochranných sekretů z kůže, srsti a peří živočichů. Pěna tvořící se na hladině zhoršuje prosvětlení vodních vrstev a brání přirozené výměně plynů mezi vodou a atmosférou. Mikrobiální odbourávání tenzidů je spojeno se zvýšenou spotřebou kyslíku,

jehož se následně nemusí dostávat vodním organismům. Produkty rozkladu neionických tenzidů ze skupiny oxyethylenovaných alkylfenolů jsou pro vodní organismy toxické^{9,10}. Požadavek moderní společnosti disponovat systémy schopnými odbourávat tyto sloučeniny z odpadních vod i dostatečně citlivými a selektivními analytickými metodami umožňujícími jejich spolehlivé stanovení je tudíž evidentní.

Organické sloučeniny mohou být v umělých mokřadech odbourávány za aerobních, anoxických i anaerobních podmínek¹. Kyslík potřebný pro aerobní odbourávání je přiváděn difuzí přímo z atmosféry a současně je zaváděn do rhizosféry přes kořeny mokřadní vegetace. Základem biochemického odbourávání organických sloučenin za aerobních podmínek je jejich postupná oxidace na CO₂ a H₂O. Meziprodukty této oxidace mohou být alkoholy, aldehydy, ketony a karboxylové kyseliny. Za anoxických podmínek je koncentrace ve vodě rozpuštěného kyslíku blízká nule. V této oblasti dochází k procesům denitrifikace a anoxické oxidace. Konečným akceptorem elektronů je zde dusičnanový a dusitanový dusík, který se redukuje až na N₂. Současně dochází k oxidaci organické sloučeniny. Anaerobní odbourávání je proces, k němuž v mokřadech dochází v nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku¹¹. Organická sloučenina zde může být konečným akceptorem elektronů, dochází například k anaerobní acidogenezi, acetogenezi a methanogenezi. Odbourávání anionických tenzidů z odpadní vody za využití umělých mokřadů bylo doposud popsáno pouze v několika publikacích^{12–15}. Podobně nemnoho prací bylo věnováno schopnosti umělých mokřadů odbourávat neionické tenzidy (oxyethylenované alkylfenoly)^{16–18}.

Cílem této práce je detailní studium odbourávání anionických a neionických tenzidů v kořenové čistírně odpadních vod (KČOV) na bázi umělého mokřadu. Sledovány jsou účinnosti odbourávání anionických tenzidů v závislosti na teplotě (ovlivňující mikrobiální aktivitu), průtokové rychlosti upravované vody vegetačním polem a oxidačně-redukčním potenciálu měřeném ve vegetačním poli. Doplněna je informace o odbourávání organických sloučenin (CHSK_{Ct}) v umělém mokřadu. Důraz je rovněž kladen na optimalizaci a validaci metod extrakční spektrofotometrie využívaných ke stanovení tenzidů.

Experimentální část

Umělý mokřad

Studovaným systémem byl umělý mokřad s horizontálním podpovrchovým tokem nacházející se v obci Slavošovice, 15 km východně od Českých Budějovic. Tato kořenová čistírna odpadních vod byla uvedena do

Tabulka I
Technické parametry KČOV v obci Slavošovice

Parametr	Hodnota
Délka vegetačního pole, m	17
Šířka vegetačního pole, m	22
Hloubka vegetačního pole, m	0,9
Počet vegetačních polí	2
Počet ekvivalentních obyvatel (EO) ^a	150
Počet obyvatel připojených na kanalizační síť	60 – 80
Plocha vegetačního pole na 1 EO, m ²	5
Hrúbost substrátového štěrku, cm	1 – 2
Hrúbost štěrku v nátokové a odtokové zóně, cm	5 – 10

^a Ekvivalentní obyvatel (EO) je definován produkcí znečištění 60 g BSK₅ (biochemická spotřeba kyslíku při odbourávání organického znečištění za 5 dnů v temnu a při teplotě 20 °C) za den

provozu v srpnu 2001. Systém se skládá z přívalového přepadu, fáze předčištění (česla, horizontální lapač písku, usazovací nádrž) a dvou vegetačních polí osazených rákosem obecným (*Phragmites australis* (CAV.), TRIN. ex. STEUDEL). Popisované studie byly prováděny v profilu jednoho vegetačního pole. Parametry umělého mokřadu jsou shrnuty v tabulce I.

Mechanicko-biologická ČOV

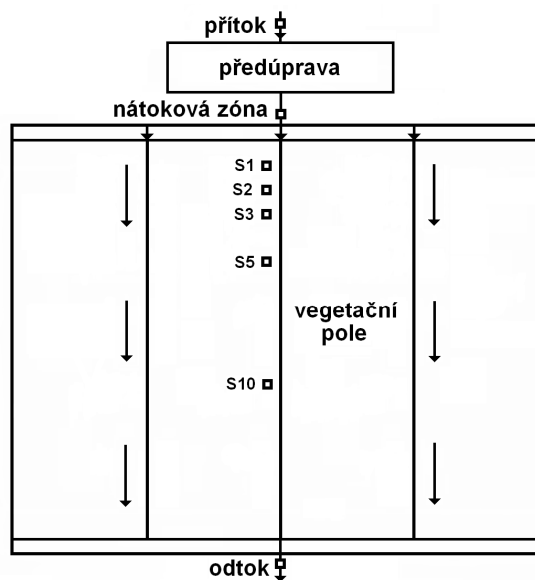
Srovnávací studie byla provedena na mechanicko-biologické čistírně odpadních vod v Táboře. Jde o areálovou čistírnu odpadních vod (AČOV) konstruovanou zejména pro odstraňování dusíku a fosforu. Čistírna je projektovaná pro 150 000 ekvivalentních obyvatel, v současné době je k ní připojených kolem 75 000 EO. Principem biologického čištění je zde aktivace. Hlavní technologické parametry aktivačního systému AČOV Tábor v období 2006 a 2007 byly následující: hydraulické zatížení 10 810 m³ d⁻¹, celkový objem aktivace 8160 m³, průměrná koncentrace biomasy 3,38 kg m⁻³, hydraulická doba zdržení 18,1 h, průměrná teplota 17,8 °C, stáří kalu při průměrné teplotě 14,1 d, dávka železité soli Prefloc (41 % roztok Fe₂(SO₄)₃) 460 l d⁻¹, produkce kalu 1956 kg d⁻¹, zatížení ČOV dle BSK₅ 69661 EO. Součástí technologie AČOV Tábor je denitrifikační stupeň s interní recirkulací kalu. Fosfor je odstraňován chemicky dávkováním síranu železitého. Objemy nádrží (uvedeny pro 1 provozní linku, součástí ČOV jsou 2 linky) v jednotlivých sekcích jsou následující: usazovací nádrž 980 m³, denitrifikace 980 m³, nitrifikace 3140 m³. Objem dosazovací nádrže činí 4896 m³.

Odběr vzorků

Odpadní voda upravovaná v KČOV Slavošovice byla odebrána na přítoku (PŘ), z nátokové zóny po předčištění (NZ), na odtoku (ODT) a z vybraných míst ležících v podélném řezu vedeném středem (S) vegetačního pole od nátoky k odtoku (obr. 1; číslem je vždy označena vzdálenost v m od NZ). Vzorky vody byly z vegetačního pole odebrány v hloubkách 50 a 10 cm. Následně byly filtrovány za použití analytického sítko (Retsch, Haan, SRN) o velikosti pórů 0,1 mm. Odpadní voda byla odebrána do plastových vzorkovnic; každá vzorkovnice byla zcela zaplněna vzorkem, aby mezi vodou a zátokou nezůstala vzduchová bublina. Vzorky byly analyzovány co nejdříve po jejich odběru (obvykle v den následující po odběru). Pokud bylo nutné přechovávat je déle než jeden den, byly uchovávány ve zmrazeném stavu. Vzorky pro stanovení anionických tenzidů byly konzervovány přidáním 1 ml CHCl₃ na 250 ml vody. Vzorky pro stanovení neionických tenzidů nebyly konzervovány pomocí chemického činidla, analyzovány však byly vždy nejpozději v den následující po jejich odběru. Vzorky z AČOV Tábor byly odebrány na přítoku a na odtoku a zpracovávány stejně jako vzorky z umělého mokřadu.

Instrumentace

Ke stanovení anionických a neionických tenzidů byl používán spektrometr Lambda 35 (PerkinElmer Instru-



Obr. 1. Schéma umělého mokřadu s vyznačenými místy odběru vzorků (□). Číselný index označuje vzdálenost (v m) od nátokové zóny. Odpadní voda je upravována při jejím průtoku (ve směru šipek) vegetačním polem vyplněným štěrkem. Vegetační pole je osazené rákosem obecným (*Phragmites australis*). Fáze předčištění zahrnuje česla, šterbinový lapač písku a usazovací nádrž

ments, Shelton, USA) vybavený kyvetami o optické délce 10 mm. Redoxní potenciál (E) byl měřen pomocí platinové indikační elektrody ve spojení s měřícím přístrojem Multi 340i (WTW, Weilheim, SRN). Deionizovaná destilovaná voda používaná k přípravě roztoků činidel a k ředění vzorků byla získána pomocí zařízení Milli-Q® Gradient A 10 (Millipore, Billerica, USA).

Činidla a reagensie

Všechny použité chemikálie byly o čistotě p.a. nebo vyšší. Roztoky činidel byly připravovány v deionizované destilované vodě. Koncentrace anionických tenzidů jsou v rámci této práce vyjadřovány v mg l^{-1} dodecylsiranu sodného. Jako standard sloužil dodecylsiran sodný (Penta, Chrudim, ČR) o koncentraci zásobního roztoku 100 mg l^{-1} . Triton® X-100 (oktylfenoldekaethylenglykolether, *t*-Okt- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{10}\text{OH}$, Merck, Darmstadt, SRN) byl použit jako standard neionických tenzidů. Koncentrace jeho zásobního roztoku činila 1000 mg l^{-1} .

Kyselý roztok methylenové modři využívaný při stanovení anionických tenzidů byl připraven z $0,35 \text{ g}$ činidla (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním v 500 ml deionizované vody, okyselením $6,5 \text{ ml}$ H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$, Penta, Chrudim, ČR) a doplněním na 1 dm^3 . Neutrální roztok tohoto činidla byl připraven z $0,35 \text{ g}$ methylenové modři rozpuštěním v deionizované vodě a doplněním na 1 dm^3 . Tetraboritanový tlumivý roztok ($\text{pH } 10$) byl připraven z $19,10 \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním a doplněním na 1 dm^3 . Tento roztok byl smíchán s roztokem NaOH ($0,10 \text{ mol l}^{-1}$) v poměru 3:2 (V/V). CHCl_3 (Merck, Darmstadt, SRN) sloužil jako extrakční činidlo. Extrakty byly sušeny bezvodým Na_2SO_4 (Penta, Chrudim, ČR).

Činidlem pro stanovení neionických tenzidů byl roztok ethylesteru 3',3'',5',5''-tetrabromfenolfaleinu (Fluka, Buchs, Švýcarsko) připravený z $0,0993 \text{ g}$ sloučeniny rozpuštěním v methanolu (Merck, Darmstadt, SRN) a doplněním na 100 ml . Dále byly používány roztoky EDTA ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$, Penta, Chrudim, ČR), Na_2SO_4 ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$, Penta, Chrudim, ČR) a KCl ($2,0 \text{ mol l}^{-1}$, Penta, Chrudim, ČR). Fosforečnanový tlumivý roztok ($1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH } 7,8$) byl připraven z Na_2HPO_4 (Sigma-Aldrich, Steinheim, SRN) a NaH_2PO_4 (Fluka, Buchs, Švýcarsko). 1,2-Dichlorbenzen (Sigma-Aldrich, Steinheim, SRN) sloužil jako extrakční činidlo.

Roztok tetrathiokyanatokobaltnatanu amonného využívaný při alternativním stanovení neionických tenzidů byl připravován ze 140 g $\text{Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Penta, Chrudim, ČR) a 310 g NH_4SCN (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním v minimálním objemu deionizované vody a doplněním na 500 ml . Jako extrakční činidlo byl v této metodě používán 1,2-dichlorethan (Fluka, Buchs, Švýcarsko).

Analytické metody

Anionické tenzidy byly stanovovány metodou extrakční spektrofotometrie založenou na jejich reakci

s methylenovou modří (kationickým barvivem) a následné extrakci vznikajícího iontového páru do CHCl_3 (cit.^{19,20}). Vzorek ($50,0 \text{ ml}$; vhodně zředěný) byl převeden do 100 ml dělicí nálevky a bylo přidáno $5,00 \text{ ml}$ tetraboritanového tlumivého roztoku. Poté bylo přidáno $2,50 \text{ ml}$ neutrálního roztoku methylenové modři a $5,00 \text{ ml}$ CHCl_3 . Do druhé dělicí nálevky bylo odměřeno $50,0 \text{ ml}$ deionizované vody a přidáno $2,50 \text{ ml}$ kyselého roztoku methylenové modři. Směs v první dělicí nálevce byla protřepávána po dobu 1 min . Oddělená chloroformová fáze byla převedena do druhé dělicí nálevky. Extrakce v první dělicí nálevce byla dvakrát opakována. Poté byla směs v druhé dělicí nálevce protřepávána po dobu 1 min . Oddělená chloroformová fáze byla převedena do odměrné baňky (25 ml). Do druhé dělicí nálevky byl odpipetován CHCl_3 ($5,00 \text{ ml}$) a směs byla protřepávána opět 1 min , následně byla chloroformová fáze převedena do odměrné baňky. Tento postup byl ještě jednou opakován. Extrakt v odměrné baňce byl doplněn CHCl_3 na $25,0 \text{ ml}$ a byl sušen přidavkem $0,50 \text{ g}$ Na_2SO_4 . Poté byla změřena jeho absorbance při 650 nm .

Neionické tenzidy byly stanovovány metodou extrakční spektrofotometrie s ethylesterem 3',3'',5',5''-tetrabromfenolfaleinu²¹. Vzorek (200 ml ; vhodně zředěný) byl převeden do dělicí nálevky (250 ml) a byl přidán $1,00 \text{ ml}$ roztoku EDTA ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$), $1,00 \text{ ml}$ Na_2SO_4 ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$) a $5,00 \text{ ml}$ 1,2-dichlorbenzen. Směs byla protřepávána po dobu 10 min . Organická fáze byla po dalších 10 min převedena do druhé dělicí nálevky (50 ml) a byl přidán $1,00 \text{ ml}$ fosforečnanového tlumiče, $2,00 \text{ ml}$ roztoku KCl ($2,0 \text{ mol l}^{-1}$), $0,70 \text{ ml}$ roztoku činidla a $4,30 \text{ ml}$ deionizované vody. Směs byla protřepávána 15 min . Absorbance organické fáze byla měřena při 620 nm .

Alternativní metoda stanovení neionických tenzidů byla založena na jejich reakci s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným a následné extrakci modře zbarveného produktu do 1,2-dichlorethanu^{19,20}. Do dělicí nálevky (100 ml) bylo odměřeno $20,0 \text{ ml}$ roztoku činidla a $50,0 \text{ ml}$ vzorku. Směs byla protřepávána po dobu 1 min a po dalších 5 min byly přidány $3,00 \text{ ml}$ 1,2-dichlorethanu. Obsah dělicí nálevky byl opět protřepáván 1 min a poté byl ponechán do oddělení obou vrstev. Dichlorethanová vrstva byla převedena do odměrné baňky (10 ml) a extrakce byla dvakrát opakována. Extrakt byl v odměrné baňce doplněn po značku, vysušen přidavkem $0,20 \text{ g}$ Na_2SO_4 a jeho absorbance byla změřena při 620 nm .

Při stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) byly vzorky 2 hodiny zahřívány s roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v prostředí H_2SO_4 (cit.²⁰). Jako katalyzátor sloužil Ag_2SO_4 , HgSO_4 byl přidán za účelem odstranění interferenčního vlivu chloridů. Pokles koncentrace $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ byl změřen spektrofotometricky při 420 nm a oxidovatelné sloučeniny byly sumárně vyjádřeny v ekvivalentním množství kyslíku v miligramech na 1 litr vody.

Výsledky a diskuse

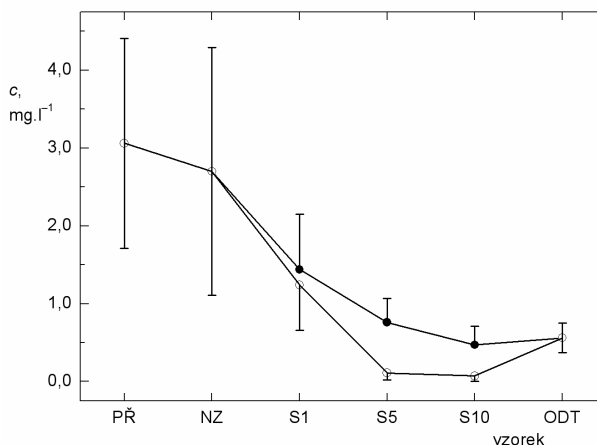
Optimalizace a validace analytických metod

Metody využívané ke stanovení anionických a neionických tenzidů byly optimalizovány a zvalidovány. Jejich charakteristiky jsou shrnuty v tabulce II. Pro stanovení neionických tenzidů ve vzorcích odpadní vody byla s ohledem na citlivost zvolena a následně využívána výhradně metoda s ethylesterem 3',3'',5',5''-tetrabromfenoltaleinu. Pro tuto metodu jsou typické velmi nízké meze detekce a stanovitelnosti. U všech analytických metod byla určena preciznost (vyjádřena jako opakovatelnost) a přesnost (zjištěna pomocí vzorků s přidavkem analytu). Hodnoty těchto charakteristik potvrzují, že používané metody extrakční spektrofotometrie jsou vhodné pro stanovení tenzidů ve vzorcích odpadních vod.

Odbourávání anionických tenzidů v umělém mokřadu

Odbourávání anionických tenzidů v podélném profilu vegetačního pole umělého mokřadu bylo podrobně studováno v průběhu roku 2008. Vzorky byly odebírány desetkrát na přítoku, z nátokové zóny, na odtoku a v místech vzdálených 1, 5 a 10 m od NZ v hloubkách 10 a 50 cm. Průměrné koncentrace anionických tenzidů v jednotlivých místech odběru vzorků jsou znázorněny na obr. 2. Z obrázku je patrné, že část anionických tenzidů (5–10 %) je odbourána již ve fázi předčištění. Nejintenzivnější odbourávání anionických tenzidů bylo pozorováno na začátku vegetačního pole (1 m od NZ). Zde bylo odbouráno téměř 50 % anionických tenzidů. Odbourávání tenzidů je rychlejší v hloubce 10 cm, což souvisí s aerací vegetačního pole, jež byla prokázána např. speciální analýzou oxidačních forem železa a síry v intersticiální vodě^{22–24}. V prokysličené zóně vegetačního pole může docházet

k aerobnímu odbourávání organických sloučenin. Anaerobní odbourávání však nelze v umělém mokřadu vyloučit, lze naopak očekávat, že v celkovém objemu vegetačního pole bude (s ohledem na jeho hloubku) převládat (kyslík může být do vegetačního pole zaváděn prostřednictvím mokřadní vegetace pouze do hloubky jeho prokořenění – přibližně 20 cm).



Obr. 2. Odbourávání anionických tenzidů v umělém mokřadu. Vzorky byly odebírány v podélném řezu vedeném středem vegetačního pole od nátoky k odtoku z hloubky 50 cm (●) a 10 cm (○) desetkrát v roce 2008. PR – přítok, NZ – nátoková zóna, ODT – odtok, S – místo odběru vzorku ležící ve středovém podélném řezu vedeném vegetačním polem, číselný index značí vzdálenost (v m) od NZ. Koncentrace anionických tenzidů (c) vyjádřeny jako koncentrace dodecylsiranu sodného

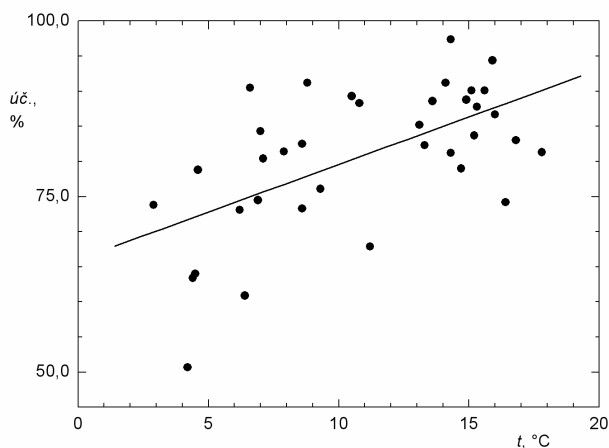
Tabulka II
Charakteristiky analytických metod

Charakteristika	Metoda		
	anionické tenzidy ^a	neionické tenzidy ^b	neionické tenzidy ^c
Citlivost, l mg ⁻¹	0,602	3,189	7,02 · 10 ⁻³
LOD ^d , mg l ⁻¹	0,011	1,1 · 10 ⁻³	0,11
LOQ ^e , mg l ⁻¹	0,034	5,7 · 10 ⁻³	0,38
LDR ^f , mg l ⁻¹	0,034 – 3,0	5,7 · 10 ⁻³ – 0,50	0,38 – 200
Korelační koeficient	0,999982	0,999946	0,999927
Preciznost, %	3,57	5,34	3,46
Přesnost, %	98,61	98,72	101,28

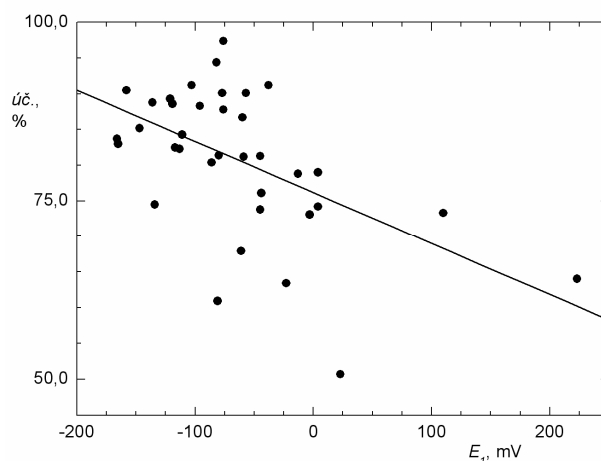
^a Metoda extrakční spektrofotometrie s methylenovou modří, ^b metoda extrakční spektrofotometrie s ethylesterem 3',3'',5',5''-tetrabromfenoltaleinu, ^c metoda extrakční spektrofotometrie s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným, ^d LOD – mez detekce, ^e LOQ – mez stanovitelnosti, ^f LDR – lineární dynamický rozsah, standard anionických tenzidů – dodecylsírán sodný, standard neionických tenzidů – Triton[®] X-100 (*t*-Okt-C₆H₄-(OCH₂CH₂)₁₀OH)

Účinnost odbourávání anionických tensidů

Účinnost odbourávání anionických tensidů byla určována na základě jejich koncentrací stanovených ve vzorcích odebraných na přítoku a na odtoku v letech 2007 až 2009. Celkem bylo provedeno 36 odběrů vzorků. Byla sledována závislost účinnosti odbourávání na teplotě intersticiální vody měřené 1 m od NZ v hloubce 10 cm (ve středovém podélném řezu vedeném vegetačním polem), na průtokové rychlosti upravované vody (přítok), na redoxním potenciálu (vztáženém ke standardní vodíkové elektrodě) měřeném ve vzdálenosti 1 m od NZ (E_I) v hloubce 10 cm (ve středovém řezu) a na rozdílu redoxního potenciálu měřeného ve vzdálenostech 10 a 1 m od NZ (E_{I0} , E_I) v hloubce 10 cm (ve středovém řezu). Závislost účinnosti odbourávání anionických tensidů na teplotě vody je znázorněna na obr. 3. Je evidentní, že se vzrůstající teplotou roste účinnost odbourávání, což lze vysvětlit větší mikrobiální aktivitou. Korelační koeficient této závislosti činí 0,58713. Oproti tomu korelační koeficient získaný pro závislost účinnosti odbourávání na průtoku upravované vody má hodnotu $-0,49673$. Je tudíž patrné, že se vzrůstající průtokovou rychlostí upravované vody klesá účinnost odbourávání anionických tensidů. Závislost účinnosti odbourávání anionických tensidů na redoxním potenciálu (E_I) je znázorněna na obr. 4. Hodnoty redoxního potenciálu byly měřeny 1 m od NZ, protože převážná část kontaminantů je z odpadní vody v umělém mokřadu odbourána na začátku jeho vegetačního pole. Korelační koeficient uvedené závislosti činí $-0,53529$. Je tudíž patrné, že se vzrůstající hodnotou E_I má účinnost klesající tendenci. Tento závěr může být na první pohled překvapivý, avšak lze jej



Obr. 3. Závislost účinnosti odbourávání anionických tensidů na teplotě upravované vody. Celkem 36 odběrů vzorků v letech 2007–2009. Teplota vody byla měřena 1 m od nátokové zóny v hloubce 10 cm (ve středovém podélném řezu vedeném vegetačním polem). Účinnost odbourávání anionických tensidů ($úč.$) byla určována na základě jejich koncentrací změřených na přítoku a na odtoku. Uvedena přímka lineární regrese; korelační koeficient $r = 0,59$



Obr. 4. Závislost účinnosti odbourávání anionických tensidů na redoxním potenciálu upravované vody. Celkem 36 odběrů vzorků v letech 2007–2009. Redoxní potenciál (E_I) byl měřen 1 m od nátokové zóny v hloubce 10 cm (ve středovém podélném řezu vedeném vegetačním polem). Účinnost odbourávání anionických tensidů ($úč.$) byla určována na základě jejich koncentrací změřených na přítoku a na odtoku. Uvedena přímka lineární regrese; korelační koeficient $r = -0,54$

vysvětlit na základě skutečnosti, že nejvyšší hodnoty redoxního potenciálu (v dané konstantní hloubce) byly změřeny vždy v období srážek, kdy byly současně zaznamenány nejvyšší průtoky upravované vody systémem, a tudíž i nejmenší zdržení vody v mokřadu mající za následek nejkratší čas pro procesy odbourávání. Zjištěné hodnoty E_I leží v intervalu od -170 mV do $+220$ mV. V podélném profilu vegetačního pole umělého mokřadu dochází k nárůstu redoxního potenciálu, hodnoty E_{I0} (měřené ve vzdálenosti 10 m od NZ) byly v průměru o 96 mV vyšší ve srovnání s E_I . Předchozí studie^{22,25} navíc ukazují, že v celkovém profilu (různé hloubky a vzdálenosti od NZ) vegetačního pole umělého mokřadu se redoxní potenciál pohybuje v intervalu výrazně širším (přibližně od -400 do $+500$ mV). Lze tedy konstatovat, že tensidy zde mohou být odbourávány za podmínek aerobních, anoxických i anaerobních. Korelační koeficient pro závislost účinnosti na rozdílu redoxního potenciálu ($E_{I0} - E_I$) měl hodnotu pouze 0,27366. Průměrná účinnost odbourávání anionických tensidů v roce 2008 byla 81,7 %.

Odbourávání anionických tensidů v mechanicko-biologické ČOV

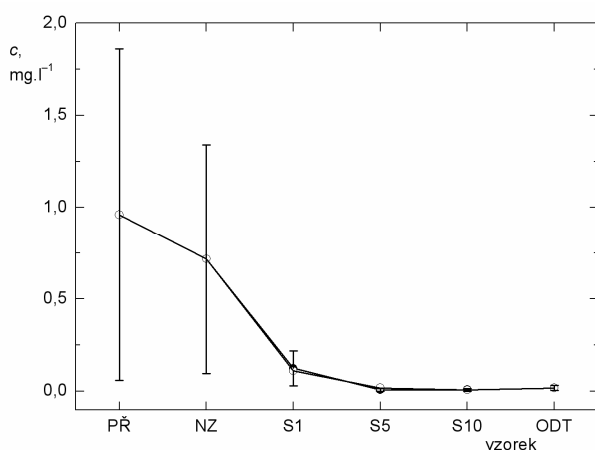
Odpadní voda byla odebrána sedmkrát v průběhu roku 2008 na přítoku a na odtoku z AČOV Tábor. Anionické tensidy byly stanovovány obdobně jako v případě KČOV Slavošovice. Zatímco jejich koncentrace na přítoku (průměrná hodnota $3,28 \text{ mg l}^{-1}$) byly srovnatelné s koncentracemi na přítoku do KČOV, koncentrace na odtoku byly nižší. Průměrná účinnost odbourávání anio-

nických tenzidů činila 97,3 %. Tradiční ČOV jsou projektovány na stabilní vysokou účinnost odbourávání sloučenin dusíku, fosforu i organického znečištění. Vysoká účinnost odbourávání tenzidů je zde tudíž pochopitelná.

Z vegetačního pole KČOV se v důsledku evapotranspirace odpaří značný objem vody⁷. Zejména v letním období je v důsledku toho objem vody vytékající z umělého mokřadu výrazně nižší než objem vody do mokřadu přitékající. Při určení účinnosti odbourávání tenzidů založeném na koncentracích změřených na přítoku a na odtoku vycházejí její hodnoty nižší než by byly získány na základě absolutních množství anionických tenzidů do umělého mokřadu vstupujících a z něj vystupujících.

Odbourávání neionických tenzidů v umělém mokřadu

Vzorky pro stanovení neionických tenzidů byly z KČOV Slavošovice odebírány jedenáctkrát v průběhu roku 2009. Byly odebírány ze stejných míst jako vzorky pro stanovení anionických tenzidů. Po zředění vzorků deionizovanou vodou byly neionické tenzidy stanovovány metodou s ethylesterem 3',3'',5',5''-tetrabromfenolftaleinu. Jejich odbourávání v umělém mokřadu je patrné z obr. 5. Nezanedbatelné množství neionických tenzidů (25,2 %) je odbouráno již ve fázi předčištění. Jejich hlavní podíl (61,9 % pro hloubku 50 cm) je následně odbourán na začátku vegetačního pole (1 m od NZ). Odbourávání neionických tenzidů je rychlejší a účinnější než odbourávání tenzidů anionických. Průměrná účinnost odbourávání neionických tenzidů v roce 2009 činila 98,1 %. Vliv hloubky odběru vzorků a tudíž i aerace vegetačního pole prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace byl v tomto případě



Obr. 5. Odbourávání neionických tenzidů v umělém mokřadu. Vzorky byly odebírány v podélném řezu vedeném středem vegetačního pole od nátoky k odtoku z hloubky 50 (●) a 10 cm (○) jedenáctkrát v roce 2009. Význam symbolů PŘ, NZ, ODT, S a číselného indexu stejný jako u obr. 2. Koncentrace neionických tenzidů vyjádřeny jako Triton® X-100

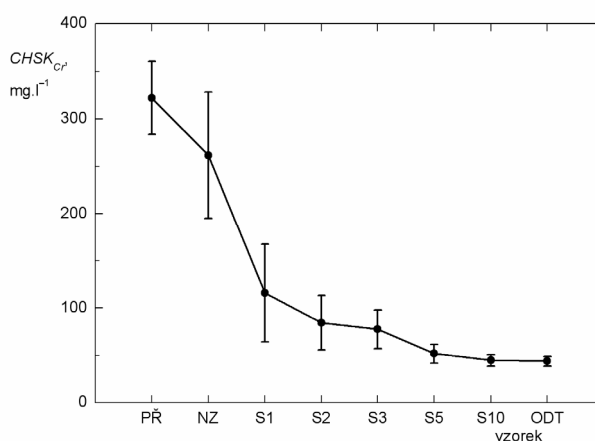
zanedbatelný. Uvedená hodnota účinnosti odbourávání neionických tenzidů vypovídá o jejich odbourávání na produkty, které nejsou detegovatelné v rámci použité analytické metody. Současně je ale potřeba vzít v úvahu, že celkové odbourávání neionických tenzidů závisí na struktuře hydrofobní části molekuly.

Odbourávání organických sloučenin (CHSK_{Cr})

Vzorky pro stanovení CHSK_{Cr} byly v profilu umělého mokřadu odebírány v průběhu roku 2006 z hloubky 60 cm. Odbourávání organických sloučenin (CHSK_{Cr}) v umělém mokřadu je znázorněno na obr. 6. Z tohoto grafu je zřejmý obdobný trend odbourávání, jaký byl pozorován pro anionické a neionické tenzidy. Část organických kontaminantů je odbourána již ve fázi předčištění (18,7 %), avšak hlavní podíl CHSK_{Cr} (45,3 %) je z odpadní vody odstraněn na začátku vegetačního pole (1 m od NZ). Průměrná celková účinnost odbourávání organických sloučenin (CHSK_{Cr}) činila 86,4 %. KČOV na bázi umělého mokřadu může být využita pro efektivní odstraňování organického znečištění z odpadní vody.

Závěr

Metody extrakční spektrofotometrie mohou být s úspěchem použity při studiu odbourávání povrchově aktivních látek v kořenové čistírně odpadních vod. Jde o metody precizní i přesné a současně charakterizované dostatečně nízkými mezemi detekce a stanovitelnosti vzhledem ke koncentracím stanovovaných kontaminantů



Obr. 6. Odbourávání organických sloučenin (CHSK_{Cr}) v umělém mokřadu. Vzorky byly odebírány v podélném řezu vedeném středem vegetačního pole od nátoky k odtoku z hloubky 60 cm od jara do zimy 2006. Význam symbolů PŘ, NZ, ODT, S a číselného indexu stejný jako u obr. 2

v upravované vodě. Umělý mokřad s horizontálním pod-povrchovým tokem může sloužit jako vhodný alternativní způsob čištění odpadních vod z malých obcí či individuálních sídel. Anionické tenzidy jsou zde odbourávány s průměrnou účinností 81,7 %, odbourávání neionických tenzidů je charakterizováno účinností vyšší (98,1 %). Tyto hodnoty korespondují s účinností odbourávání organických sloučenin (CHSK_{C_T}), která činila 86,4 %. Na odbourávání anionických tenzidů v umělém mokřadu má vliv zejména teplota upravované vody, což souvisí s účastí mikroorganismů na procesech odbourávání a s nárůstem jejich aktivity se vzrůstající teplotou. Příznivý vliv aerace vegetačního pole prostřednictvím mokřadní vegetace byl prokázán v případě anionických tenzidů. Tato studie dokumentuje nepostradatelnou úlohu moderní analytické chemie nejen při kontrole procesů probíhajících při čištění odpadní vody v umělém mokřadu, ale i při péči o životní prostředí v nejobecnějším smyslu.

Práce vznikla s podporou výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky MSM 6007665801. Autor děkuje paní Ing. Kateřině Tebichové (ČEVAK a.s.) za mnoho cenných informací o AČOV Tábor.

LITERATURA

- Vymazal J., Brix H., Cooper P. F., Green M. B., Haberl R.: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden 1998.
- Hammer D. A. (ed.): *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Chelsea 1989.
- Cooper P. F., Findlater B. C. (ed.): *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*. Pergamon Press, Oxford 1990.
- Moshiri G. A. (ed.): *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton 1993.
- Kadlec R. H., Knight R. L.: *Treatment Wetlands*. Lewis Publishers, Boca Raton 1996.
- Bastian R. K. (ed.): *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment and Wildlife Habitat*. United States Environmental Protection Agency, Washington 1993.
- Holcová V., Šíma J., Edwards K., Semančíková E., Dušek J., Šantrůčková H.: *Int. J. Sustain. Dev. World Ecol.* 16, 362 (2009).
- Šmidrkal J.: *Chem. Listy* 93, 421 (1999).
- Field J. A., Reed R. L.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 3544 (1996).
- Blackburn M. A., Kirby S. J., Waldock M. J.: *Mar. Pollut. Bull.* 38, 109 (1999).
- Cooper P. F., Job G. D., Green M. B., Shutes R. B. E.: *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. WRC Publications, Medmenham 1996.
- Inaba K.: *Water Res.* 26, 893 (1992).
- Barber L. B., Leenheer J. A., Noyes T. I., Stiles E. A.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 4805 (2001).
- Huang Y., LaTorre A., Barceló D., García J., Aguirre P., Mujeriego R., Bayona J. M.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 2657 (2004).
- Duarte I. C. S., Oliveira L. L., Buzzini A. P., Adorno M. A. T., Varesche M. B. A.: *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 1360 (2006).
- Belmont M. A., Metcalfe C. D.: *Ecol. Eng.* 21, 233 (2003).
- Belmont M. A., Ikonou M., Metcalfe C. D.: *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 29 (2006).
- Sacco C., Pizzo A. M., Tiscione E., Burrini D., Meseri L., Lepri L., Del Bubba M.: *Water Environ. Res.* 78, 754 (2006).
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1989.
- Eatone A. D., Closcheri L. S., Greenberg A. E.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA AWWA WEF, American Public Health Association, Washington 1995.
- Tôei K., Motomizu S., Umano T.: *Talanta* 29, 103 (1982).
- Šíma J., Holcová V., Dušek J., Diáková K.: *Chem. Listy* 100, 911 (2006).
- Diáková K., Holcová V., Šíma J., Dušek J.: *Chem. Biodivers.* 3, 1288 (2006).
- Šíma J., Diáková K., Holcová V.: *Chem. Biodivers.* 4, 2900 (2007).
- Dušek J., Pícek T., Čížková H.: *Ecol. Eng.* 34, 223 (2008).

J. Šíma (*Institute of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice*): **Removal of Anionic and Non-ionic Surfactants in a Constructed Wetland**

Removal of anionic and non-ionic surfactants from wastewater using a constructed wetland with a horizontal subsurface flow was studied. Surfactants were determined by extraction spectrophotometric methods. Anionic surfactants were removed from wastewater with the efficiency 81.7 %. The efficiency increased with increasing temperature of interstitial water and decreased with rising water inflow. Removal of anionic surfactants was influenced by aeration of the wetland bed via roots and rhizomes of vegetation. Oxygen introduced into the wetland accelerated removal of anionic surfactants. The removal of non-ionic surfactants under aerobic or anaerobic conditions was almost complete: its average efficiency was 98.1 %. Organics (expressed as chemical oxygen demand) were removed from treated water with the efficiency 86.4 %. Constructed wetlands can be used as suitable alternatives for treatment of wastewater from small villages. The wetlands are relatively simple and inexpensive. The used extraction spectrophotometric methods are sensitive, precise, and accurate enough for the purpose.