

ANALYTICKÉ PŘÍSTUPY KE STUDIU REDOXNÍCH VLASTNOSTÍ UMĚLÉHO MOKŘADU

JAN ŠÍMA^a, VERONIKA HOLCOVÁ^b, JIŘÍ DUŠEK^b a KATEŘINA DIÁKOVÁ^b

^a Katedra matematiky, fyziky a chemie, ^b Katedra ekologie a hydrobiologie, Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
sima@bf.jcu.cz

Došlo 9.12.05, přijato 28.4.06.

Klíčová slova: speciace oxidačních stavů, redoxní potenciál, umělý mokřad, odpadní voda, železo, mangan, sírany, sulfidy

Úvod

Úprava kvality odpadních vod představuje aktuální téma, jehož otázkami se v současnosti intenzivně zabývají nejenom experti z řad ekologů a technologů, své pevné místo v této problematice zaujímá rovněž moderní analytická chemie, jejíž interdisciplinární charakter a schopnost poskytovat informace o chemickém složení přírodních systémů v prostoru a čase spoluvytvářejí z této disciplíny prvek pevně zakomponovaný do většiny ekologických studií.

Vedle tradičních technologií navržených pro čištění odpadních vod se dnes těší stále větší oblibě u odborníků i laické veřejnosti přírodní způsoby čištění vod. Elegantní a efektivní variantu přírodních způsobů úpravy kvality vody reprezentuje využití mokřadních systémů. Přirozené mokřady jsou využívány pro čištění odpadních vod již více než sto let¹. Tyto ekosystémy byly až do druhé poloviny minulého století považovány za bezcenné biotopy, které mnohdy sloužily jako recipient odpadní vody, pokud se v blízkosti nenalézal využitelný vodní tok. Takovýto přístup nepochybně vedl k úpravě kvality odpadní vody, častěji však také způsobil nevratné poškození mokřadu. V posledních desetiletích byly přirozené mokřady a jejich vlastnosti důkladně studovány, což vedlo k radikální změně v chápání funkce těchto ekosystémů. Vzhledem ke schopnosti akumulovat vodu, poskytovat útočiště řadě živočišných druhů, možnosti využití při pěstování významných plodin, evapotranspirační a v neposlední řadě i estetické funkci tvoří tyto systémy nesmírně cennou složku životního prostředí.

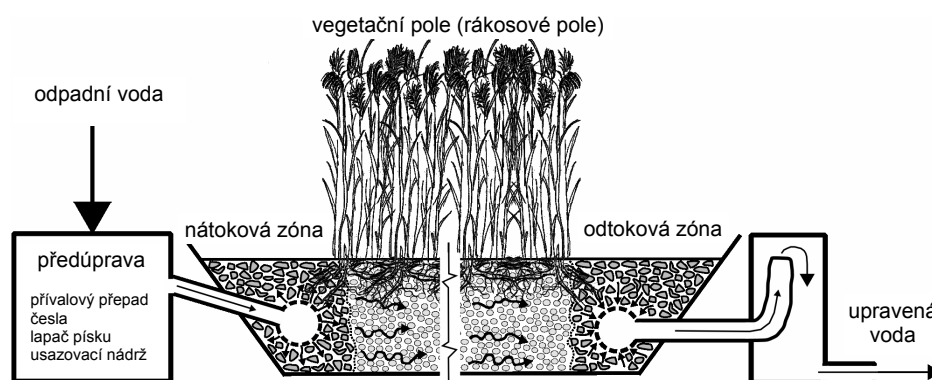
V současné době se za účelem úpravy kvality odpadní vody častěji využívají umělé mokřady (vegetační čistírny odpadních vod, VČOV). Jde o uměle vytvořené systémy

(obr. 1), které jsou navrhovány tak, aby k čištění vody využívaly přirozené procesy vázané na mokřadní vegetaci (rákos obecný, chrastice rákosovitá), půdní systém a mikrobiální společenstva. Chemické, fyzikální i biologické procesy probíhající v umělých mokřadech jsou obdobou procesů pozorovaných v mokřadech přirozených. Funkce takovéhoto čistíren odpadních vod je však mnohem snáze regulovatelná a kontrolovatelná. Vegetační čistírny odpadních vod se dobře vypořádávají s kolísáním množství a kvality odpadních vod, pro svoji funkci nepotřebují elektrickou energii, vyžadují minimální údržbu. S ohledem na poměrně velké nároky na plochu (přibližně 5 m² na jednoho ekvivalentního obyvatele) jsou vhodné zejména pro obce s menším počtem obyvatel (přibližně do 1000 obyvatel). Vysoké účinnosti čistícího procesu dosahují VČOV při úpravě vody znečištěné organickými sloučeninami, suspendovanými tuhými částicemi a částečně rovněž sloučeninami dusíku a fosforu^{2,3}.

Pro mokřady jsou charakteristické anaerobní podmínky, které jsou důsledkem zaplavení půdního systému vodou. Půdní prostředí je zde izolováno od atmosférického kyslíku, což vede k biologickým a chemickým procesům, které mění systém na prostředí s výrazně redukčními vlastnostmi⁴. Za těchto podmínek využívají anaerobní mikroorganismy při své respiraci řadu terminálních akceptorů elektronů namísto kyslíku. S klesajícím redoxním potenciálem prostředí tak postupně redukuje dusičnany na elementární dusík (denitrifikace), čtyřvalentní mangan na Mn²⁺, trojvalentní železo na Fe²⁺, sírany na sulfidy a při hodnotách redoxního potenciálu (*E*) kolem –200 mV (vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě) může docházet k methanogenezi.

Při využití mokřadů k čištění vody sehrávají klíčovou úlohu gradienty redoxního potenciálu pozorované uvnitř takovýchto systémů. Jejich přítomnost se dává do souvislosti s procesy aerace systému prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace^{5–7}. V blízkosti kořenů jsou detegovány úzké zóny s výrazně oxidačními vlastnostmi, které obsahují Fe^{III}, Mn^{IV}, SO₄^{2–} a NO₃[–], zatímco obecně je pro mokřadní systémy charakteristická přítomnost redukovaných forem⁸. Redoxní potenciál (*E*), popsaný Nernstovou-Petersovou rovnicí, je základním měřítkem oxidačně-redukčních vlastností systému. Tato veličina se standardně proměřuje a monitoruje při studiích umělých mokřadů. Data získaná za použití platinové indikační elektrody však poskytují pouze informaci o nejbližším okolí čidla. Přítomnost úzkých aerobních zón v jinak vysoce anoxickém prostředí tak nemusí být vždy zaznamenána. Při kontinuálním monitorování redoxního potenciálu navíc hrozí nebezpečí postupné pasivace indikační elektrody.

Cílem této studie je získat metodami moderní analytické chemie komplexnější pohled na problematiku redoxních vlastností umělého mokřadu. K posouzení oxidačně-redukčních vlastností zde vedle hodnot redoxního potenciálu slouží zejména zastoupení jednotlivých oxidačních forem železa. Zjišťován byl rovněž obsah síranů a sulfidů a zastoupení rozpuštěných a nerozpustných forem manganu ve vybraných vzorcích odpadní vody. Práce je zaměře-



Obr. 1. Schéma umělého mokřadu s pod površovým horizontálním tokem; k úpravě odpadní vody dochází při jejím průtoku vegetačním polem vyplněným šterčkem. Úroveň vodní hladiny se nalézá 5–10 cm pod povrchem šterčového lože. Prostor osazený mokřadní vegetací (*Phragmites australis*, *Phalaris arundinacea*) v centrální části mokřadu se často nazývá rákosové pole s ohledem na nejčastěji využívaný rostlinný druh v mírném klimatickém pásu. Rákosové pole je odděleno od okolí foliemi z PVC nebo PE, případně vrstvou jílu. Šipky naznačují směr proudění upravované vody

na na analytické aspekty, jejím cílem je otestovat využitelnost jednotlivých metod pro analýzu vzorků odpadní vody a tyto metody případně vhodně modifikovat. Důraz je kladen na celý analytický proces včetně fáze odběru a předúpravy vzorků.

Experimentální část

Umělý mokřad

Studovaným systémem byl umělý mokřad s horizontálním pod površovým tokem nalézající se v obci Slavošovice ve vzdálenosti 15 km od Českých Budějovic. Tato vegetační čistírna odpadních vod byla uvedena do provozu v létě roku 2001. K úpravě vody zde dochází ve dvou vegetačních polích osazených rákosem obecným (*Phragmites australis* (Cav.), Trin. ex. Steudel). Délka obou vegetačních polí představuje 17 m, šířka 22 m, hloubka 0,9 m a sklon činí 1 %. Lože umělého mokřadu je vyplněno šterčkem o rozměrech 1,0–2,0 cm. Studovaná vegetační čistírna byla projektována pro 150 ekvivalentních obyvatel, s plochou 5 m² na jednoho obyvatele.

Instrumentace

Pro spektrofotometrická a turbidimetrická stanovení byl používán spektrofotometr Jenway 6300 (Jenway, Felsted, Velká Británie) vybavený skleněnou kyvetou o optické délce 10,0 případně 50,0 mm (stanovení Mn). Pro kontrolní stanovení železa sloužil voltametrický analyzátor Eco-Tribo Polarograph (Polaro-Sensors, Praha, ČR) s visící rtuťovou kapkovou pracovní elektrodou, kalomelovou referenční elektrodou (3,0 mol l⁻¹ KCl) a platinovou pomocnou elektrodou. Měření byla prováděna v tříelektrodovém uspořádání v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV). Redoxní potenciál (*E*) byl kontinuálně monitoro-

ván platinovými indikačními elektrodami. Jako referenční elektroda sloužila vždy argentchloridová elektroda. Měření probíhala automaticky, data byla zaznamenávána každých 15 min polními počítači (M4216 Fiedler, ČR). K měření kyslíku rozpuštěného v analyzované vodě byla používána kyslíková sonda galvanického typu DurOx 325 (WTW, Weilheim, SRN) ve spojení s měřicím přístrojem Multi 340i (WTW, Weilheim, SRN). Deionizovaná destilovaná voda byla připravována zařízením Milli-Q® Gradient A 10 system (Millipore, Billerica, USA).

Činidla a reagenty

Pro spektrometrická stanovení byly používány následující standardní roztoky: Fe CertiPUR®, SO₄²⁻ CertiPUR® (Merck, Darmstadt, SRN), Mn Astasol® (Analytika, Praha, ČR). Standardní roztok sulfidů byl připravován vždy čerstvý před vlastním stanovením z Na₂S · 9 H₂O (Aldrich, Steinheim, SRN). Koncentrace všech zásobních standardních roztoků činily 1000 mg l⁻¹.

Zásobní standardní roztoky Fe^{III} a Fe^{II} (1000 mg l⁻¹) používané při voltametrickém stanovení byly připravovány z Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (Sigma-Aldrich) a z (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O (Lach-Ner, Neratovice, ČR) navážením potřebného množství sloučeniny a převedením do roztoku.

Všechna používaná činidla byla o čistotě p.a. nebo vyšší, pracovní roztoky byly připravovány v deionizované vodě. Činidlem pro spektrofotometrické stanovení Fe byl roztok monohydrátu 1,10-fenanthrolinu (Lach-Ner, Neratovice, ČR) o koncentraci 5,0 g l⁻¹. Jako redukční činidlo sloužil roztok hydroxylamin-hydrochloridu (Penta, Chrudim, ČR) s koncentrací 100 g l⁻¹. Octanový tlumivý roztok byl připraven z 200 g octanu amonného a 250 ml octové kyseliny (Lach-Ner, Neratovice, ČR) doplněním na objem 500 ml. Při turbidimetrickém stanovení síranů byl jako činidlo používán BaCl₂ · 2 H₂O (Penta, Chrudim, ČR), ke vzorku byl přidáván roztok NaCl a HCl. Tento roztok byl

připraven rozpuštěním 240 g NaCl (Penta, Chrudim, ČR) v deionizované vodě, přidáním 20 ml koncentrované HCl a doplněním na 1000 ml. Činidlem používaným pro stanovení sulfidů byl 4-amino-*N,N*-dimethylanilin (*N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiamin, Fluka Chemie, Buchs, Švýcarsko) o koncentraci $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ připravený v $3,5 \text{ mol l}^{-1}$ H_2SO_4 . Absorpční roztok byl připravován z 22,00 g dihydrátu octanu zinečnatého (Lach-Ner, Neratovice, ČR) a 5,60 g trihydrátu octanu sodného (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním ve 400 ml deionizované vody. Koncentrace roztoku $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Penta, Chrudim, ČR) činila $0,25 \text{ mol l}^{-1}$. Při stanovení manganu byly používány roztoky HNO_3 , H_3PO_4 a AgNO_3 (Penta, Chrudim, ČR). K oxidaci sloučenin Mn na manganistan sloužil peroxidisíran amonný (Penta, Chrudim, ČR).

Základní elektrolyty při kontrolním stanovení železa diferenční pulzní voltametří byly připravovány z $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) a šťavelanu amonného (Lach-Ner, Neratovice, ČR).

Odběr vzorků

Odpadní voda byla vzorkována na přítoku do vegetační čistírny (značeno P), v nátokové zóně umělého mokřadu (NZ), na odtoku z kořenové čistírny (ODT) a z vybraných míst řezu vedeného středem vegetačního pole od nátoky k odtoku. Vzorky vody odebírané v profilu vegetačního pole byly odebírány z hloubky 60 a 20 centimetrů pod povrchem štěrkového lože (značeno D/H). Jednotlivá vzorkovací místa se nacházela 1 m, 2 m, 3 m, 5 m, resp. 10 m od nátokové zóny umělého mokřadu (značeno 1/2/3/5/10). V průběhu vzorkování i přechovávání odpadní vody byl minimalizován kontakt vzorků s okolní atmosférou, aby se zabránilo oxidaci analytů kyslíkem. Vzhledem k tomu, že při analýze odpadní vody má odběr vzorků zásadní význam pro správnost získaných dat, byla této fázi analytického postupu věnována náležitá pozornost. Vzorkovaná voda byla ihned po odběru filtrována přes analytické sítko o průměru oka 0,1 mm. Takto definovaný postup zaručoval odstranění mechanických nečistot velkých rozměrů ze vzorku (zbytky odumřelé mokřadní vegetace), avšak ve vzorcích zůstávala přítomna jemná sraženina obsahující nerozpustné formy analytů (hydratovaný oxid železitý, hydratovaný MnO_2 , sulfid železnatý, sulfid manganatý). Voda byla vzorkována do plastových lahvíček, každá vzorkovnice byla kompletně zaplněna po zátku a ihned po naplnění vzorkem pečlivě uzavřena. Vzorky byly zpracovávány co nejdříve po odběru.

Analytické metody

Pro stanovení železa a specií jeho oxidačních stavů byla používána modifikovaná spektrometrická metoda s 1,10-fenanthrolinem⁹. Celkové železo (rozpuštěné a nerozpustné formy) bylo stanovováno po převedení nerozpustných forem do roztoku varem se zředěnou kyselinou a následně redukcí Fe^{III} . Pro analýzu bylo odměřeno 50,0 ml vzorku, byl přidán 1,00 ml $1,2 \text{ mol l}^{-1}$ HCl a roz-

tok byl odpařen na objem 10–20 ml. Při stanovení celkového železa byl po vychladnutí přidán 1,00 ml roztoku hydroxylamin-hydrochloridu, při stanovení Fe^{II} nebylo redukční činidlo přidáváno. Následně bylo pH vzorku upraveno octanovým tlumivým roztokem na hodnotu 4,5. Poté byly přidány 2,00 ml roztoku 1,10-fenanthrolinu a objem byl doplněn deionizovanou vodou na 50,0 ml.

Kontrolní stanovení železa ve vybraných vzorcích bylo provedeno diferenční pulzní voltametří s visící rtuťovou kapkovou elektrodou. Celkové železo bylo stanovováno za podmínek elektrochemicky reverzibilního děje v prostředí šťavelanového pracovního elektrolytu ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) s hodnotou pH 2 nastavenou zředěnou H_2SO_4 . Speciace jednotlivých oxidačních stupňů železa bylo dosaženo za podmínek elektrochemicky ireverzibilního děje v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (pH 10, nastaveno roztokem NaOH)^{10–12}. Z voltamogramů získaných za použití tohoto pracovního elektrolytu byl přímo vyhodnocován obsah Fe^{II} ve vzorcích. Při stanoveních diferenční pulzní voltametří byla vždy nastavena výška potenciálového pulzu 50 mV, trvání pulzu 100 ms a rychlost polarizace 10 mV s^{-1} . Před voltametrickou analýzou byly vzorky zředěného kyslíku probublány heliem (99,99 %) po dobu 10 min. Všechny voltamogramy byly zaznamenávány čtyřikrát. Pracovní elektrolyt nebyl v průběhu měření míchán. Pro voltametrická stanovení bylo pipetováno 10,0 ml vzorku, k němuž bylo přidáno 10,0 ml základního elektrolytu. Pro vyhodnocení voltametrických stanovení byla využívána metoda standardního přídatku.

Síraný byly stanovovány turbidimetrickou metodou založenou na reakci SO_4^{2-} v prostředí zředěné HCl a NaCl s barnatými ionty za vzniku nerozpustného síranu barnatého, který tvoří bílé zbarvený zákal vhodný k měření¹³. Intenzita zákalu je úměrná koncentraci síranů. S ohledem na závislost rozptylu záření na vlnové délce bylo stanovení prováděno při 400 nm. Při této vlnové délce již však vzorky odpadní vody znatelně absorbují viditelné světlo. Rušivý vliv zbarvení vzorku byl kompenzován slepým stanovením. K 50,0 ml vzorku bylo vždy přidáno 10,0 ml $4,1 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku NaCl v $0,24 \text{ mol l}^{-1}$ HCl. Následně bylo přidáno 0,60 g BaCl_2 , roztok byl důkladně promíchán po dobu 1 min a poté byl měřen signál v kyvetě o optické délce 10 mm.

Sulfidy byly v odpadní vodě stanovovány spektrofotometrickou metodou založenou na reakci s okyseleným roztokem *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu, který poskytuje s H_2S a S^{2-} v přítomnosti Fe^{3+} methylenovou modř^{13,14}. K 5,00 ml absorpčního roztoku bylo vždy přidáno 15,00 ml deionizované vody a 20,00 ml vzorku nebo kalibračního standardu. Následně bylo přidáno 5,00 ml roztoku *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminu. Po přidání 1,00 ml roztoku Fe^{3+} se roztokem třepalo 30 s, objem byl doplněn na 50,0 ml a vzorek byl termostatován 15 min při teplotě 20 °C. Poté byla měřena absorbance při 667 nm. Vedle molekulové absorpční spektrometrie ve viditelné části spektra mohou být sulfidy rovněž stanoveny rovnovážnou potenciometrií s iontově selektivní elektrodou (ISE). Spektrofoto-

Tabulka I

Redoxní potenciál (E) v nátokové zóně a na odtoku z umělého mokřadu Slavošovice v průběhu roku 2004

E [mV]	Nátok		Odtok	Převládající proces	Produkty redukce
	20 cm	60 cm			
+350 až +100	21,1 %	14,9 %	71,6 %	denitrifikace	N_2 (N_2O , NH_4^+)
+100 až –100	42,8 %	19,8 %	16,6 %	redukce Mn^{IV} a Fe^{III}	Mn^{II} , Fe^{II}
–100 až –200	22,5 %	18,9 %	8,5 %	redukce SO_4^{2-}	S^{2-}
–200 až –350	13,3 %	46,2 %	3,2 %	methanogeneze	CH_4

Tabulka znázorňuje četnost naměřených hodnot redoxního potenciálu spadajících do intervalů charakterizovaných příslušným terminálním akceptorem elektronů v mikrobiálním metabolismu a dominantním redukčním procesem

metrické stanovení bylo zvoleno zejména pro svou citlivost, která může být dále vhodně zvýšena použitím kyvety o optické délce 50 nebo 100 mm. Při potenciometrickém stanovení sulfidů s iontově selektivní elektrodou v odpadní vodě se složitou maticí navíc hrozí riziko interferenčních vlivů iontů přítomných ve vzorcích.

Stanovení rozpustných a nerozpustných forem manganu bylo založeno na kvantitativní oxidaci sloučenin manganu na manganistan peroxodisíranem v prostředí zředěné kyseliny dusičné při zvýšené teplotě a za katalytického působení stříbrných iontů^{9,14}. Rušivý vliv železa byl odstraněn přidávkem kyseliny fosforečné. K 50,0 ml vzorku bylo vždy přidáno 0,50 ml koncentrované HNO_3 , 0,50 ml $4,0 \text{ mol l}^{-1} H_3PO_4$ a 0,50 ml 1% roztoku $AgNO_3$. Zákal způsobený vysrážením $AgCl$ byl odstraněn přidávkem $3,0 \text{ ml } 0,025 \text{ mol l}^{-1}$ dusičnanu rtuťnatého. Následně bylo přidáno 0,25 g peroxodisíranu amonného a roztok byl povařen 10 min. Po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu bylo přidáno 0,10 g peroxodisíranu a vzorek byl doplněn deionizovanou vodou na 50,0 ml. Absorbance byla měřena v kyvetě o optické délce 50 mm při vlnové délce 525 nm. Celkový mangan byl stanovován v nefiltrovaných vzorcích, rozpustné formy manganu ve vzorcích filtrovaných přes filtr ze skleněných mikrovláken (vlákna z borosilikátového skla, velikost pórů 0,3 μm).

Při všech analýzách byla věnována pozornost správnosti stanovení. S každou odebranou sadou vzorků byla vždy proměřena celá kalibrace. Pro všechny analyty (Fe , Mn , SO_4^{2-} , S^{2-}) byl proveden test výtěžnosti. Železo bylo ve vybraných vzorcích stanoveno dvěma nezávislými metodami. Uváděné výsledky byly obvykle získány ze 3 měření.

Výsledky a diskuse

Monitorování redoxního potenciálu a rozpuštěného kyslíku

Redoxní potenciál byl v umělém mokřadu kontinuálně monitorován v průběhu roku 2004 (od ledna do září). Pozornost byla zaměřena na zjištění hodnot redoxního

potenciálu v nátokové zóně (v hloubkách 20 a 60 cm) a na odtoku z umělého mokřadu. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce I, která znázorňuje četnost (vyjádřenou v %) naměřených hodnot redoxního potenciálu spadajících do intervalů¹⁵, pro něž je vždy charakteristický určitý terminální akceptor elektronů v mikrobiálním metabolismu a tudíž i příslušný dominantní redukční proces. Je evidentní, že pro prostředí nátokové zóny vegetační čistírny jsou charakteristické výrazně nižší hodnoty redoxního potenciálu ve srovnání s oblastí odtokové zóny. Vysvětlení lze hledat v kontaminaci přitékající odpadní vody organickými látkami¹⁶. Naopak v rákosovém poli probíhá aerace prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace, na odtoku z čistírny se pak též může upravená voda provzdušňovat kontaktem s atmosférou. Důsledkem jsou vyšší hodnoty redoxního potenciálu na odtoku, při nichž je předpokládaným dominantním terminálním akceptorem elektronů NO_3^- (proces denitrifikace). Rovněž by zde měly být ve znatelné míře redukovány Fe^{III} a Mn^{IV} . V nátokové zóně umělého mokřadu lze s ohledem na zjištěné hodnoty redoxního potenciálu očekávat též redukci síranů na sulfidy a methanogenezi.

V hloubkách 20 a 60 cm pod povrchem umělého mokřadu (v místech měření redoxního potenciálu a odběru vzorků pro laboratorní stanovení) nebyla v upravené vodě v profilu mokřadu v průběhu sezónního monitorování zjištěna přítomnost rozpuštěného kyslíku.

Spektrofotometrické stanovení železa a speciace jeho oxidačních stavů

Vedle správného odběru vzorku má při spektrofotometrickém stanovení železa zásadní vliv na kvalitu získaných výsledků předúprava vzorku. Kritické je zejména kvantitativní převedení nerozpustných forem Fe do roztoku při stanovení veškerého železa a následná redukce trojvazného železa na dvojvazné. Zatímco pro redukci lze využít téměř bez výhrad roztok hydroxylaminhydrochloridu v kyselém prostředí, volba činidla pro převedení nerozpustných forem do roztoku může být obecně obtížnější. Za tímto účelem bylo doposud navrženo několik přístupů⁹. V rámci této studie bylo testováno několik činidel a postupů. Patřil mezi ně var se zředěnou HCl

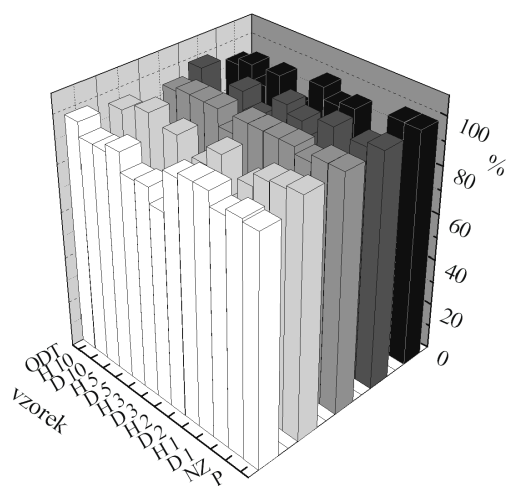
Tabulka II
Základní charakteristiky analytických metod

Analyt	Metoda	Citlivost [mg ⁻¹ l]	LOD ^a [mg l ⁻¹]	LOQ ^b [mg l ⁻¹]	LDR ^c [mg l ⁻¹]	Korelační koeficient	Opakovatelnost [%]	Výtěžnost [%]
Fe ²⁺	VIS ^d	0,205	0,01	0,03	LOD – 5,00	0,99999	0,86	101,06
SO ₄ ²⁻	turbidimetrie	0,0080	2,7	6,3	LOD – 100	0,99647	2,39	96,95
S ²⁻	VIS ^d	0,374	0,03	0,09	LOD – 2,00	0,99964	2,71	101,37
Mn	VIS ^d	0,212	0,006	0,02	LOD – 4,00	0,99998	1,79	98,23
Fe ²⁺ + Fe ³⁺	DPV ^e	---	0,03	0,08	---	---	1,53	---
Fe ²⁺	DPV ^e	---	0,02	0,07	---	---	0,90	---

^a LOD – mez detekce, ^b LOQ – mez stanovitelnosti, ^c LDR – lineární dynamický rozsah, ^d VIS – molekulová absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti, ^e DPV – diferenční pulzní voltametrie

(1,00 ml, 1,2 mol l⁻¹), var se zředěnou H₂SO₄ (1,00 ml, 2,0 mol l⁻¹) a var se zředěnou H₂SO₄ a 5,00 ml 4,0% roztoku K₂S₂O₈. Analýzou sady vybraných vzorků odpadní vody bylo zjištěno, že volba kyseliny používané k převedení nerozpustných forem železa do roztoku ani přítomnost K₂S₂O₈ výrazně neovlivňují naměřené hodnoty koncentrace Fe. Hodnoty koncentrace Fe získané při předúpravě s HCl a H₂SO₄ byly vždy shodné, koncentrace zjištěné za použití K₂S₂O₈ podobně nedosahovaly vyšších hodnot. Roztok zředěné HCl je vyhovujícím činidlem pro převedení nerozpustných forem Fe do roztoku.

Za optimálních experimentálních podmínek byly určeny základní charakteristiky stanovení Fe s 1,10-fenantrolinem. Byla proměřena kalibrační závislost a zjištěny



Obr. 2. Zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů železa v umělém mokřadu (v % Fe^{II}) v různých termínech odběru vzorků v roce 2005; P – přítok, NZ – nátoková zóna, ODT – odtok, D – odběrové místo v profilu vegetačního pole v hloubce 60 cm, H – odběrové místo v profilu vegetačního pole v hloubce 20 cm, číselný index značí vzdálenost (v metrech) od hrany nátokové zóny; □ 13.4.2005, □ 11.5.2005, □ 16.6.2005, ■ 12.7.2005, ■ 31.8.2005

citlivost, mez detekce a mez stanovitelnosti, lineární dynamický rozsah, opakovatelnost a výtěžnost. Tyto charakteristiky jsou shrnuty v tabulce II.

Zastoupení Fe^{II} a Fe^{III} ve vzorcích vody z vegetační čistírny ve Slavošovicích bylo monitorováno u vybraných vzorků v období od ledna do srpna 2005. Odpadní voda byla odebrána ze standardních vzorkovacích míst uvedených výše. Z obr. 2 je patrné, že dominantním oxidačním stupněm železa přítomným v umělém mokřadu je Fe^{II}. V nátokové zóně vegetační čistírny je přítomno téměř výhradně redukované železo, zatímco v jednotlivých místech rákosového pole a na odtoku z umělého mokřadu bylo v průběhu monitorování detegováno rovněž Fe^{III}. Vyšší koncentrace trojmocného železa byly zaznamenány ve vzorkovacích místech vzdálenějších od nátokové zóny mokřadu a v hloubce 20 cm. U vybraných vzorků byl testován vliv filtrace (0,30 μm filtr) na zjištěné koncentrace železa. Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že vedle Fe^{III} je rovněž Fe^{II} přítomné v odpadní vodě přednostně ve sraženině. V průběhu monitorování redoxních stavů Fe však vzorky nebyly filtrovány přes 0,3 μm filtr, neboť zastoupení železa v nefiltrovaných vzorcích lépe vystihuje distribuci železa za reálných podmínek panujících ve VČOV.

Získaná data o zastoupení jednotlivých forem železa v umělém mokřadu potvrzují informace zjištěné v rámci měření redoxního potenciálu a koncentrace rozpuštěného kyslíku. Dokumentují výrazně redukční charakter prostředí vegetační čistírny, kdy je výrazný podíl Fe zredukován v důsledku chemických procesů i mikrobiální respirace. Vedle toho rovněž potvrzují přítomnost zón s oxidačními vlastnostmi v profilu mokřadu.

Voltametrické stanovení a speciace oxidačních stavů železa

Diferenční pulzní voltametrie s visící rtuťovou kapkovou elektrodou byla používána jako kontrolní metoda při stanovení jednotlivých forem železa. Metodou diferenční pulzní voltametrie bylo určováno zastoupení oxidačních stupňů železa u vzorků odebraných na přítoku do vegeta-

Tabulka III

Srovnání spektrofotometrického a voltametrického stanovení železa ve vybraných vzorcích odpadní vody z VČOV Slavošovice

Datum	Vzorek	Fe ^{II} + Fe ^{III} [mg l ⁻¹]		Fe ^{II} [mg l ⁻¹]	
		DPV	spektrofotometrie ^a	DPV	spektrofotometrie ^a
7.4.2004	přítok	0,33	0,39	0,30	0,39
	nátoková zóna	0,48	0,45	0,55	0,44
	odtok	0,82	0,74	0,85	0,74
13.1.2005	přítok	0,80	0,81	0,82	0,81
	nátoková zóna	1,22	1,05	1,23	1,04
	odtok	6,7	8,0	4,6	4,4

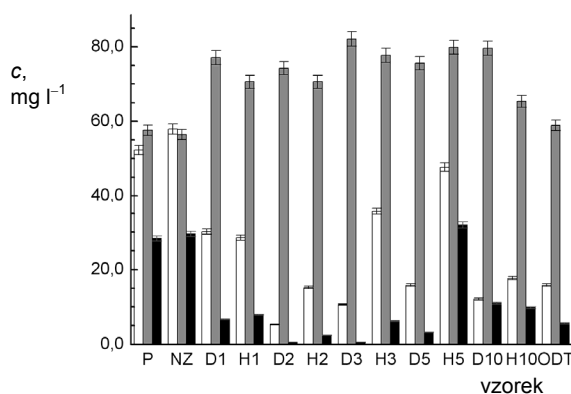
^a Byla používána metoda molekulové absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti založená na tvorbě intenzivně zbarveného komplexu Fe^{II} s 1,10-fenantrolinem

ni čistírny, v nátokové zóně umělého mokřadu a na odtoku z čistírny. Šlo o vzorky odebrané 7.4.2004 a 13.1.2005. Výsledky shrnuté v tabulce III byly porovnány s výsledky získanými při spektrofotometrickém stanovení. Mezi výsledky získanými oběma metodami byla pozorována dobrá shoda. Rovněž charakteristiky obou metod (mez detekce, mez stanovitelnosti, opakovatelnost), uvedené v tabulce II, byly srovnatelné. Metoda spektrofotometrického stanovení a speciace oxidačních stavů Fe v současné době slouží jako rutinní analytická metoda, voltametrické stanovení železa však může poskytnout výborné služby tehdy, když je spektrofotometrické stanovení obtížné, případně selhává. V úvahu přicházejí zejména vzorky zbarvené či zakažené.

DPV přináší odlišný přístup ke speciální analýze ve srovnání s tradičními spektrofotometrickými metodami. Dosažení dobré shody mezi výsledky v rámci obou přístupů je velice cenné z hlediska získání spolehlivých analytických dat.

Turbidimetrické stanovení síranů

Síraný byly v intersticiální vodě z umělého mokřadu stanovovány ve vzorcích odebraných ve třech termínech roku 2005 (obr. 3). Místa odběru vzorků byla stejná jako při stanovení oxidačních stavů železa. Koncentrace síranů v jednotlivých vzorcích se výrazně liší. Data získaná pro vzorky z 11.5.2005 a 16.6.2005 ukazují, že za standardních podmínek panujících ve VČOV je koncentrace síranů na přítoku obecně různá, avšak v profilu mokřadu dochází k postupnému částečnému odstraňování těchto iontů. Za podmínek panujících ve vegetačním poli dochází k redukci síranů na S²⁻. Následně se může v závislosti na chemických vlastnostech systému uvolňovat plynný H₂S, rozpouštět se ve vodném prostředí a srážet ionty kovů (zejména Fe^{II}, Mn^{II}). Uvedené procesy dokumentují redukční charakter prostředí a mohou vést k úpravě kvality vody díky odstraňování sloučenin síry a vysrážení iontů kovů. Nižší koncentrace síranů byly zaznamenány v hloubce 60 cm pod povrchem lože mokřadu, což souvisí

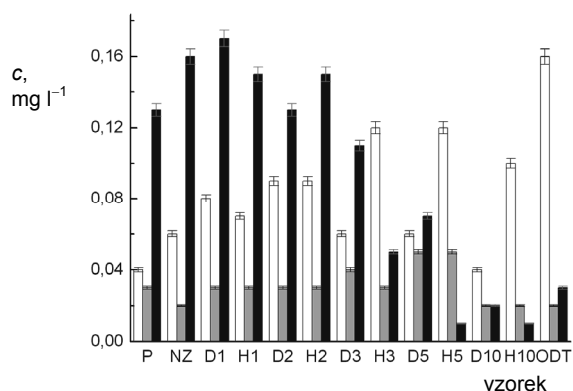


Obr. 3. Koncentrace síranů v umělém mokřadu při odběrech vzorků v roce 2005; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ 11.5.2005, ▒ 25.5.2005, ■ 16.6.2005

s nižšími hodnotami redoxního potenciálu v této oblasti ve srovnání s hloubkou 20 cm. Výsledky získané 25.5.2005 jsou anomální, koncentrace SO₄²⁻ u jednotlivých vzorků jsou si blízké a současně jsou vyšší než u ostatních odběrů. To lze vysvětlit na základě zvýšeného přítoku vody do mokřadu v důsledku intenzivních dešťových srážek zaznamenaných den před odběrem vzorku. Přitékající voda je zde charakterizována vyšší hodnotou redoxního potenciálu, což se projevuje pozastavením redukce síranů na sulfidy. V důsledku zvýšeného průtoku vody byl systém částečně zaplaven a hodnoty koncentrace síranů v profilu mokřadu se vyrovnaly. Charakteristiky turbidimetrického stanovení SO₄²⁻ jsou shrnuty v tabulce II.

Spektrofotometrické stanovení sulfidů

Sulfidy byly stanovovány ve stejných vzorcích vody z umělého mokřadu jako síraný. Koncentrace sulfidů ve

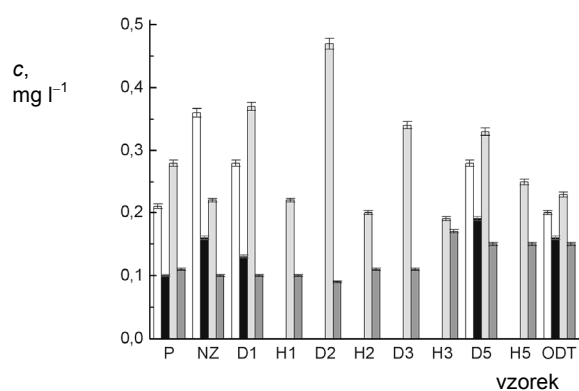


Obr. 4. Koncentrace sulfidů v umělém mokřadu při odběrech vzorků v roce 2005; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ 11.5.2005, ▒ 25.5.2005, ■ 16.6.2005

vzorcích je obecně výrazně nižší než koncentrace síranů. Tato skutečnost však ještě nemusí vypovídat o nízkém stupni redukce síranů na sulfidy. Ne všechny vznikající sulfidy lze totiž ve vzorku stanovit užitou metodou. Uvolňuje-li se v průběhu chemických a mikrobiálních procesů v umělém mokřadu plyn H_2S , je tato frakce sulfidových iontů pro stanovení ztracena. Podobná situace může nastat u vysrážených sulfidů. Za podmínek spektrofotometrického stanovení evidentně nejsou všechny vysrážené sulfidy převedeny do roztoku. Je přitom zřejmé, že signifikantní část sulfidické síry je vázána ve sraženině. Tato hypotéza je potvrzena pozorováním při stanovení železa, kdy dominantní část Fe je přítomna ve sraženině. Jelikož jde převážně o Fe^{II} , je zjevné, že toto železo je přítomné ve formě FeS , což koresponduje s černým zbarvením sraženiny u odebíraných vzorků. S ohledem na chemické a mikrobiální procesy probíhající v umělém mokřadu, na redoxní vlastnosti tohoto systému i na procesy doprovázející úpravu kvality vody je významné zjištění, že sulfidy byly ve vzorcích vody detegovány (obr. 4). Velká variabilita změřených koncentrací sulfidů i síranů u jednotlivých vzorků souvisí s gradienty redoxního potenciálu v profilu vegetačního pole čistírny. U vzorků odebraných 25.5.2005 byly zaznamenány nízké koncentrace sulfidů pohybující se na hranici meze stanovitelnosti. Charakteristiky metody stanovení sulfidů jsou uvedeny v tabulce II.

Spektrofotometrické stanovení rozpustných a nerozpustných forem manganu

Rozpustné a nerozpustné formy manganu byly stanovovány ve dvou sadách vzorků odebraných z umělého mokřadu 9.6.2004 a 12.7.2005 (obr. 5). S ohledem na závěry získané při analýze oxidačních stavů železa a při stanovení sulfidů a síranů nelze jednoznačně konstatovat,



Obr. 5. Distribuce rozpustných a nerozpustných forem manganu v umělém mokřadu; význam symbolů P, NZ, ODT, D a H stejný jako u obr. 2., □ celkový Mn 9.6.2004, ■ rozpustné formy 9.6.2004, ▒ celkový Mn 12.7.2005, ▒ rozpustné formy 12.7.2005

v jakém oxidačním stupni se nachází mangan detegovaný v nerozpustných formách. Obecně může jít o oxidovanou formu (hydratovaný MnO_2) i redukovanou formu (zejména MnS). Vzhledem k nízkým hodnotám redoxního potenciálu a uvedeným výsledkům je pravděpodobné, že mangan bude přítomný ve sraženině přednostně ve formě MnS . S ohledem na aeraci systému prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace a z ní vyplývající gradienty redoxního potenciálu, však nelze vyloučit ani určitý podíl přítomných oxidovaných forem Mn. Rozpustné formy manganu jsou reprezentovány prakticky výhradně Mn^{2+} . Charakteristiky metody stanovení manganu po oxidaci na manganistan jsou shrnuty v tabulce II.

Závěr

Data o zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů iontů detegovaných v mokřadních systémech poskytují významnou informaci doplňující a upřesňující závěry získané v rámci monitorování hodnot redoxního potenciálu. Jako zvláště zajímavý indikátor oxidačně-redukčních vlastností prostředí slouží systém $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Přítomnost Fe^{III} v silně anaerobním prostředí dokumentuje schopnost mokřadní vegetace zvyšovat hodnoty redoxního potenciálu v důsledku aerace systému. Vznikající gradienty redoxního potenciálu následně ovlivňují procesy úpravy odpadní vody. Cennou informací je rovněž údaj o zastoupení SO_4^{2-} a S^{2-} ve vzorcích odpadní vody. Vedle informace o oxidačně-redukční povaze systému zde současně získáváme informaci o osudu síry ve VČOV a informaci o možnosti odstraňování sírného znečištění v tomto systému. Síraný přítomné v odpadní vodě mohou být redukovány na sulfidy, které následně srážejí ionty kovů přítomné jako kontaminující složky v upravované vodě nebo uvolňující se do

mokřadního systému z jílového podloží (Fe, Mn). Ve svém důsledku tento proces může opět vést k úpravě kvality vody. Současné analytické metody slouží jako cenný nástroj pro stanovení koncentrací jednotlivých forem studovaných iontů. Vzhledem ke složité matici vzorků odpadních vod i ke značné složitosti procesů probíhajících uvnitř vegetační čistiřny odpadních vod, musí být standardní analytické metody před jejich aplikací pečlivě optimalizovány a testovány v celém analytickém procesu včetně odběru vzorků a jejich úpravy před vlastním stanovením.

Tato studie byla podpořena Grantovou agenturou Akademie věd ČR, projekt KJB 601410502.

LITERATURA

1. Vymazal J., Brix H., Cooper P. F., Green M. B., Haberl R.: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden 1998.
2. Šantrůčková H., Píček T., Šimek M., Bauer V., Kopecký J., Pechar L., Lukavská J., Čížková H.: *Aquat. Bot.* 69, 217 (2001).
3. Brix H.: *Ambio* 18, 100 (1989).
4. Čížková H., Pechar L., Husák Š., Květ J., Bauer V., Radová J., Edwards K.: *Aquat. Bot.* 69, 235 (2001).
5. Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M., v knize: *Constructed Wetlands in Water Pollution Control* (Cooper P. F., Findlater B. C., ed.), str. 41–51. Pergamon Press, Oxford 1990.
6. Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M., Justin S. H. F. W., v knize: *Plant Life under Oxygen Deprivation* (Jackson M. B., Davies D. D., Lambers H., ed.), str. 283–302. SPB Academic Publishing, Hauge 1991.
7. Brix H., v knize: *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement* (Moshiri G. A., ed.), str. 391–398. CRC Press, Boca Raton 1993.
8. Ponnamperna F. N.: *Adv. Agron.* 24, 29 (1972).
9. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
10. Parry E. P., Anderson D. P.: *Anal. Chem.* 45, 458 (1973).
11. Bond A. M., Pfund B. V., Newman O. M. G.: *Anal. Chim. Acta* 277, 145 (1993).
12. Perämäki P., Kumpumäki M., Välimäki I., Heikkinen R.: *Anal. Sci.* 16, 751 (2000).
13. Eatone A. D., Clocerri L. S., Greenberg A. E.: *Stan-*

dard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA AWWA WEF, American Public Health Association, Washington 1995.

14. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
15. Rowell D. L., v knize: *The Chemistry of Soil Processes* (Greenland D. J., Hayes M. H. B., ed.), str. 401–462. Wiley, Toronto 1981.
16. Píček T., Dušek J.: *International Conference on Constructed and Riverine Wetlands for Optimal Control of Wastewater at Catchment Scale, Tartu, 29 Sept. – 2 Oct 2003*, Proceedings (Mander U., Vohla C., Poom A., ed.), str. 44–47. Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis, Tartu 2003.

J. Šíma^a, V. Holcová^b, J. Dušek^b, and K. Diáková^b
^aDepartment of Mathematics, Physics and Chemistry,
^bDepartment of Ecology and Hydrobiology, University of South Bohemia, České Budějovice): **Analytical Approach to Study of Redox Properties of Constructed Wetland**

The aim of this study was to test the potentials of modern analytical methods in the determination of redox properties of constructed wetland. The contents of individual oxidation states of iron in wastewater samples were determined as an indicator of the redox character of a reed-bed wastewater treatment plant in addition to monitoring their redox potentials. Fe^{II} was determined by the 1,10-phenanthroline method, total iron content was determined after reduction of Fe^{III} with hydroxylamine hydrochloride. Differential pulse voltammetry served as a comparative method for iron determination. The contents of sulfates, sulfides and dissolved and precipitated manganese species in wastewater samples were also determined. The presence of sulfides in samples documents reducing properties of the wetland system. Fe^{III} detected in samples is the result of wetland aeration via the roots of vegetation. The aeration in the presence of redox potential gradients strongly affects the processes of wastewater treatment. The conditions and processes inside the reed bed of a constructed wetland are very difficult to study due to high heterogeneity and complexity of the system. The precise analytical methods used for real samples, with necessary modifications, may afford a tool for studying artificial and natural ecosystems.