



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

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

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované chemie

Bakalářská práce

Obsah rtuti v kalech vyplavených z údolní nádrže Jordán

Autor: Jana Jahodová
Vedoucí práce: RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice, duben 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně na základě vlastních zjištění, za použití pramenů uvedených v seznamu citované literatury.

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

V Českých Budějovicích, 20. 4. 2014

Jana Jahodová

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucímu mé bakalářské práce panu RNDr. Janu Šímovi, Ph.D. za ochotný přístup a odbornou spolupráci. Dále děkuji technikům, kteří pracují na katedře aplikované chemie, Zemědělské fakultě Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

Na závěr bych chtěla poděkovat i své rodině za umožnění studia na Jihočeské univerzitě a za podporu při studiu.

Abstrakt

Cílem této práce bylo prověřit, zda se kaly z údolní nádrže Jordán následkem protržení provizorní hráze dostaly do Tismenického potoka a následně do řeky Lužnice. Dalším cílem bylo zhodnotit míru jejich kontaminace rtutí a potenciální riziko pro životní prostředí.

Nejdříve byla provedena podrobná literární rešerše o stanovení rtuti v sedimentech, dále byly určeny charakteristiky metody stanovení Hg za pomoci spektrometru AMA – 254. Poté byly stanovovány obsahy Hg ve vzorcích kalů a následně byl posouzen stupeň kontaminace životního prostředí a byly zhodnoceny analytické a ekologické aspekty této studie.

Vlastní měření se týkalo vzorků odebíraných na osmi lokalitách v průběhu šesti měsíců od listopadu 2013 do června 2014. Sedimenty byly odebírány ze čtyř hloubek. Vzorky byly měřeny na atomovém absorpčním spektrometru AMA – 254.

Lokality před nádrží vykazovaly velmi nízké obsahy rtuti. Koncentrace odpovídaly hodnotám přirozeného obsahu Hg v sedimentech (tzn. přirozenému výskytu Hg v prostředí). V lokalitách za nádrží byly koncentrace Hg vyšší. Nicméně hodnoty odpovídaly přirozenému výskytu prvku. Jen u lokality před soutokem Tismenického potoka a řeky Lužnice byl obsah Hg, který odpovídá zvýšené zátěži tohoto prvku v prostředí, až $1,0365 \text{ mg/kg} \pm 0,0398$. Tato lokalita překročila limit daný *Vyhláškou č. 13/1994 Sb.* V Lužnici za soutokem byl vyšší obsah Hg, než před soutokem. To znamená, že se sedimenty z vodní nádrže Jordán příčinou protržením provizorní hráze v prosinci r. 2012 a v červnu r. 2013 při odbahňování dostaly až do řeky Lužnice a tím došlo ke změně přirozeného pozadí tohoto prvku v lokalitách za nádrží.

Klíčová slova

rtuť, methylrtuť, sediment, nádrž Jordán, atomová absorpční spektrometrie, AMA – 254

Abstract

The aim of this study was to examine if the sediments were washed out from the Jordán reservoir due to the rupture of the temporary dam to the Tismenický brook and then to the Lužnice river. The aim of the work was to assess the degree of their contamination with mercury and the possible environmental risk as well.

The detailed literature research focused on determination of mercury in sediments was conducted at first. Then, the characteristics of the analytical method serving for mercury determination using an AMA – 254 spectrometer were calculated. After that, the contents of mercury in individual samples of sediments were determined and the degree of the environmental contamination was evaluated. Analytical and ecological aspects of this study were taken into account.

The measurements were related to samples taken from eight sampling sites during the six months from November 2013 to June 2014. The sediments were taken from four depths.

Localities upstream the reservoir contained very low content of mercury. Its concentration corresponded to the natural background observed in sediments (the natural occurrence of Hg in the environment). The higher concentrations of Hg were determined in samples taken from sampling sites downstream the reservoir. However, these values corresponded to the natural occurrence of this element as well. The increased mercury concentrations ($1.0365 \text{ mg/kg} \pm 0.0398$) were obtained for samples taken from the site lying close ahead of the confluence of the Tismenický brook and the Lužnice river. This value exceeded the legislative limit (regulation No. 13/1994 Sb). The higher concentrations of mercury were determined for samples taken from the Lužnice river downstream the confluence compared to samples taken upstream the confluence. It is due to the rupture of the temporary dam (in December 2012 and June 2013) that resulted in washing out the sediments from the Jordán reservoir. This ecological disaster led to the change in natural mercury occurrence in localities downstream the reservoir.

Keywords

mercury, methylmercury, sediment, Jordán reservoir, atomic absorption spectrometry, AMA – 254

Seznam použitých zkratk

AET - apparent effects threshold

AMA – 254 - Advanced Mercury Analyser

ERL - effects range-low

ERM - effects range-medium

MeHg - sloučeniny methylrtuti

PEL - probable effect level

TEL - threshold effect level

T-Hg - celkový obsah rtuti

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Literární rešerše	10
2.1	Rtuť.....	10
2.1.1	Charakteristika rtuti	10
2.1.2	Výroba rtuti.....	11
2.1.3	Stanovení rtuti.....	11
2.1.4	Reakce rtuti	12
2.1.5	Sloučeniny rtuti.....	13
2.1.5.1	Anorganické sloučeniny rtuti.....	13
2.1.5.2	Organické sloučeniny rtuti.....	14
2.1.6	Využití rtuti.....	15
2.1.7	Zdroje rtuti v životním prostředí.....	16
2.1.8	Koloběh rtuti ve vodních ekosystémech.....	17
2.1.8.1	Bioakumulace rtuti v organismech	19
2.1.9	Výskyt rtuti v atmosféře	20
2.1.10	Výskyt rtuti ve vodách.....	20
2.1.11	Výskyt rtuti v sedimentech	21
2.1.11.1	Kritéria pro posouzení kontaminace sedimentu.....	22
2.1.12	Toxicita rtuti	24
2.1.12.1	Zdroje rtuti u člověka.....	25
2.1.12.2	Formy rtuti a jejich toxicita	26
2.1.12.3	Otravy u člověka.....	28
2.2	Odbahnění vodní nádrže Jordán	29
2.2.1	Odstraňování sedimentů z nádrží.....	29
2.2.2	Projekt Obnova rybníka Jordán	30
2.2.2.1	I. etapa.....	30
2.2.2.2	II. etapa	32
2.2.2.3	III. etapa	33
3	Metodika	34
3.1	Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie a ostatní pomůcky	34
3.1.1	Přístroje.....	34
3.1.2	Referenční materiály.....	34
3.1.3	Chemikálie	34
3.1.4	Další pomůcky	34
3.2	Charakteristika území odběrových lokalit	35
3.2.1	Charakteristika území města Tábor	35
3.2.2	Charakteristika údolní nádrže Jordán	35
3.2.3	Charakteristika vodní nádrže Košín a Košínského potoka	37
3.2.4	Charakteristika řeky Lužnice	37
3.3	Odběr a zpracování sedimentu.....	39
3.4	Stanovení celkového množství rtuti.....	39
3.4.1	Charakteristiky metody stanovení Hg.....	41
3.5	Vlastní měření.....	42
4	Výsledky a diskuze	44
4.1	Stanovení celkového obsahu rtuti v sedimentech	44
4.1.1	Lokality před nádrží Jordán	44
4.1.2	Lokality pod nádrží Jordán	45
4.2	Závislost obsahu Hg na čase	49

4.3	Stanovení míry znečištění rtutí jednotlivých lokalit	52
5	Závěr	53
6	Seznam použité literatury	55
6.1	Odborné publikace	55
6.2	Internetové odkazy	58
6.3	Ostatní použité dokumenty	60
7	Přílohy.....	61

1 ÚVOD

Rtuť je toxický těžký kov, který člověka provází po celý život. Byl používán již ve starověku a využívá se dodnes. Její expozice se stále zvyšují. Důležitým zdrojem rtuti v životním prostředí jsou právě lidé, kteří napomáhají expozici zejména spalováním fosilních paliv a jejím používáním v průmyslu.

Rtuť ovlivňuje všechny ekosystémy, v nichž dochází k jejímu transportu a akumulaci. To má za následek celou řadu negativních účinků. U člověka má neurologické účinky, jelikož ovlivňuje zejména centrální nervový systém. Nejtoxičtější formy rtuti mohou projít i do placenty zárodku a způsobit tak potíže v prenatálním vývoji.

Nejstarší vodní nádrž ve střední Evropě - Jordán byla odbahňována po více než 181 letech. Havárie, k níž došlo v průběhu realizace tohoto projektu, se stala na konci prosince r. 2012, když se protrhla provizorní sypaná hráz, která rozdělovala nádrž na dvě poloviny. V jedné byla voda a v druhé, suché části, v níž se nacházela štola, probíhalo vlastní odbahňování. Tato nehoda byla způsobena náparem vody v důsledku rychlé oblevy. To způsobilo, že se voda z horní části dostala do dolní části a společně s bahnem a rybami začala proudit vybudovanou 15 m štolou do Tismenického potoka a následně do řeky Lužnice. Tato havárie způsobila úhyn 15 t ryb a zanesení kontaminovaného bahna do potoka a do řeky.

Cílem této práce bylo určit míru kontaminace sedimentů rtutí v Tismenickém potoku a Lužnici a následně porovnat tuto kontaminaci s lokalitami nacházejícími se nad vodní nádrží Jordán. Tři lokality sloužily jako kontrolní, nezatížené rtutí vyplavenou v důsledku ekologické havárie. Ty se nacházely před vlastní nádrží Jordán. Ostatní místa odběru vzorků byla zvolena v Tismenickém potoce a v řece Lužnici. Jeden vzorek byl odebírán před soutokem potoka a řeky. Druhý vzorek byl odebírán za soutokem potoka a řeky z důvodu porovnání koncentrace rtuti v těchto lokalitách. Jelikož se bahno z Jordána dostalo do Tismenického potoka, lze předpokládat vyšší obsah Hg v místě odběru za soutokem.

2 LITERÁRNÍ REŠERŠE

2.1 Rtuť

2.1.1 Charakteristika rtuti

Znali ji již starověcí Egypťané, Kartaginci, Fénicičané i Římané zejména pro její vzhled a vlastnosti elementární formy (Bencko et al., 1984). Začala se používat pro extrakci kovů amalgamací již od r. 500 př. Kr., možná ještě dříve. Získává se ze své rudy cinabaritu snadněji než např. Zn či Co. Díky své pohyblivosti byla pojmenována podle boha Merkura – posla bohů z římské mytologie a symbol Hg je odvozen z latinského názvu hydragyrum (= kapalné stříbro). Ve středověku se cinabarit (HgS) používal jako pigment neboli rumělka. Přes tisíc let byla rtuť podle alchymistů klíčem k transmutacím obyčejných kovů na zlato. Amalgámy hojně využívali ke zlacení i přípravě imitací zlata a stříbra (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Rtuť je prvkem 12. skupiny (II.b) periodické soustavy prvků, s atomovým číslem 80 a relativní atomovou hmotností 200,59 (Hlodák et al., 2014). Její elektronová konfigurace je $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$. Zcela zaplněné d orbitály jsou příčinou toho, že sloučeniny Hg jsou většinou diamagnetické a bezbarvé (Klikorka et al., 1985). Hg má jen málo z charakteristických vlastností přechodných kovů (Greenwood a Earnshaw, 1993). Vyskytuje se ve třech oxidačních stavech (0, +I, +II) a sedmi stabilních izotopech ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg , ze kterých je nejrozšířenější ^{202}Hg (29,6 %) (Hlodák et al., 2014). Jednomocná rtuť tvoří neobvyklý ion Hg_2^{2+} (Cotton a Wilkinson, 1973). Důkaz, že ion Hg^+ existuje v rtuťných sloučeninách vždy jako $(\text{Hg-Hg})^{2+}$, se opírá o výsledky rentgenové strukturní analýzy, Ramanovy spektroskopie a měření magnetické susceptibility (Heslop a Jones, 1982). Kovová rtuť je při běžné teplotě stříbrolesklá kapalina a má poměrně nízkou teplotu varu (357 °C) (Holzbecher a Churáček a kol., 1987). Její hustota je 13,534 g/cm³ a její bod tání je (-38,9 °C). Její elektronegativita činí 1,9. Patří mezi ušlechtilé kovy, jelikož standardní elektrodový potenciál Hg^{2+}/Hg je +0,854 V (Heslop a Jones, 1982). Měrný elektrický odpor je značně vysoký 95,8 μΩ.cm, což umožnilo používat tento kov jako elektrický standard (Greenwood a Earnshaw, 1993). Její páry jsou jednoatomové, což vykazují jedině vzácné plyny. Je specifická svou těkavostí a toxicitou a z tohoto důvodu se musí vždy uchovávat v uzavřených nádobách a zacházet s ní v dobře větraných prostorách (Cotton a Wilkinson, 1973). Netvoří nejtěsněji uspořádané krystalové mřížky, což je

typické pro pravé kovy, odchylka od hexagonální struktury u rtuti v tuhé fázi je větší než u Zn a Co (Heslop a Jones, 1982).

Hg patří mezi těžké kovy, kam se zařazují mimo jiné prvky (Pb, Ni, Cu, Cr, Cd, Zn a polokovy As, Se), což jsou kovy s větší specifickou hmotností než 5 g/cm^3 (Kafka a Punčochářová, 2002). Jsou všudypřítomné a jejich působení nás provází celý život (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>).

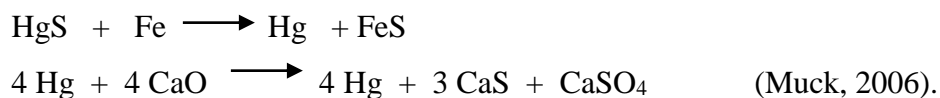
2.1.2 Výroba rtuti

Ryzí rtuť se nachází roztroušena ve svých rudách. Nejznámější rudou je cinabarit (HgS) neboli rumělka ($5 \cdot 10^{-5} \%$ litosféry). Důležitá naleziště rumělky jsou ve Španělsku, kde se hojně dobývala ve středověku (obsahuje až 7 % Hg), dále v Itálii, v bývalém SSSR, Mexiku, USA a Kanadě (obsah menší než 1 % Hg) (Greenwood a Earnshaw, 1993; Pavelka a Shütz, 1974). Mezi primární nerosty Hg ještě patří korderoit ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) a livingstonit (HgSb_4S_8) (Hlodák et al., 2014). Dalšími nerosty s obsahem Hg jsou tiemanit (HgSe), coloradoit (HgTe), kalomel (Hg_2Cl_2), coccinit (Hg_2I_2), které však nejsou technicky využívány. Sfalerity obvykle při pražení uvolňují v létavém prachu kovovou rtuť (Remy, 1971). Vyskytuje se také v sulfidech Fe a Zn (chalkopyritu), uhličitanech (azuritu, malachitu), a oxidech. Spodní část zemské kůry a svrchní plášť může být významně obohacena rtuť (Hlodák et al., 2014).

Připravuje se pražením rumělky za uvolnění Hg a SO_2 , přičemž páry rtuti ochlazením zkondenzují:



Nebo také zahříváním společně se železem nebo páleným vápnem:



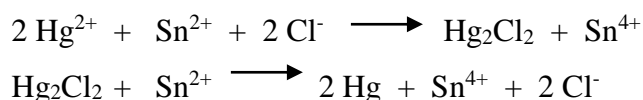
Surová rtuť je vždy více či méně znečištěna. Vyčistí se nejprve filtrací přes kůži. Pak se rozpuštěné kovy odstraní, tím že se Hg nechá protékat zředěnou kyselinou dusičnou nebo okyseleným roztokem dusičnanu rtuťného. Čistá rtuť se získá vakuovou destilací (Pavelka a Shütz, 1974).

2.1.3 Stanovení rtuti

Při systematickém analytickém postupu se Hg^+ sráží s HCl jako kalomel (Hg_2Cl_2), který se snadno pozná podle černého zbarvení vznikajícího po přelití amoniakem. Hg^{2+} lze dokázat zaváděním sirovodíku do roztoku okyseleného HCl.

Vzniká tak černý HgS, který je nerozpustný ve žlutém (NH₄)₂S a teplé, mírně zředěné HNO₃ (Remy, 1971).

K selektivnímu důkazu se používá redukce solí rtuťnatých v kyselém prostředí roztokem chloridu cínatého, kdy vzniká bílá sraženina chloridu rtuťného, který se přebytkem cínaté soli redukuje až na šedou elementární Hg:



Specifický důkaz rtuti je založen na redukci sloučenin rtuti s hliníkem. Vzniklý amalgám se snadnou rozkládá vzdušnou vlhkostí za vzniku hydroxidu hlinitého a uvolnění kovové Hg:



Pokud se k důkazu použije alizarin lze dokázat až 1 ng Hg (Holzbecher a Churáček a kol., 1987). Stopová množství rtuti se nejčastěji stanovují atomovou absorpční spektrometrií (AAS), atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS), atomovou emisní spektrometrií (AES) nebo hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Pro stanovení jednotlivých forem rtuti se používají (tandemové) techniky, které spojují separační metody (plynovou chromatografií, vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií nebo kapilární elektroforézou) (Houserová et al., 2006).

2.1.4 Reakce rtuti

Rtuť se za normální teploty slučuje s kyslíkem jen nepatrně. Při zahřátí na teplotu 350 °C se slučuje s kyslíkem za vzniku HgO, ale při 400 °C se opět rozkládá na prvky (Muck, 2006). Ozón působí na rtuť již za normální teploty za vzniku oxidu rtuťného Hg₂O. Podobně reaguje rtuť za normální teploty s halogeny a se sírou (Fara, 2004).

Rozpouští se v horké koncentrované kyselině sírové a ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné. Vznikají tak rtuťné nebo rtuťnaté sloučeniny podle toho, která sloučenina je v nadbytku. Dále se rtuť rozpouští v lučavce královské za vzniku chloridu rtuťnatého, nicméně nereaguje s HCl (Remy, 1971).

Snadno se slučuje s mnoha kovy (K, Na, Ag, Au, Zn, Ca, Sn, Pb). Těmto slitinám se říká amalgámy (Cotton a Wilkinson, 1973). Často stačí vnášet daný kov po kouscích do rtuti. Snadnější je však elektrolytická příprava amalgámů (Remy, 1971).

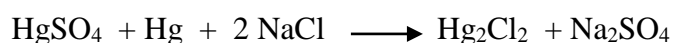
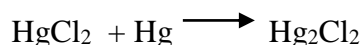
2.1.5 Sloučeniny rtuti

2.1.5.1 Anorganické sloučeniny rtuti

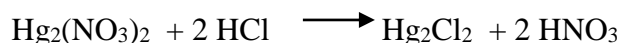
Rtuťné sloučeniny – Hg⁺

Mezi nejlépe známé sloučeniny Hg⁺ patří halogenidy. Ion rtuťný tvoří málo komplexů (Cotton a Wilkinson, 1973). Rtuťné sloučeniny jsou většinou málo rozpustné. Dobře se rozpouští pouze dusičnan, chlorečnan a také chloristan (Remy, 1971).

Chlorid rtuťný Hg₂Cl₂ tzv. kalomel – se místy vyskytuje v přírodě v malých čtverečných krystalech (Cotton a Wilkinson, 1973). Je to bílá mikrokrystalická hmota nebo prášek. Na světle šedne z důsledku rozkladu na Hg a HgCl₂. Připravuje se většinou ze sublimátu (HgCl₂) suchou nebo mokrou cestou. Suchou cestou se připravuje sublimací rtuti a sublimátu nebo sublimací směsi síranu rtuťnatého, rtuti a chloridu sodného:



Mokrou cestou se získává srážením, protože je nepatrně rozpustný:



Jinak lze ještě připravit redukcí sublimátu s oxidem siřičitým (SO₂). Čistý se používá v lékařství.

Dusičnan rtuťný Hg₂(NO₃)₂ – je znám jako dihydrát Hg₂(NO₃)₂ · 2 H₂O. Připravuje se rozpouštěním v nadbytku teplé, zředěné HNO₃. V malém množství vody se rozpouští, nicméně ve velkém množství vody hydrolyzuje na světle žlutou zásaditou sůl Hg₂(OH)NO₃. V roztoku se snadno oxiduje. Používá se jako redukční činidlo (Pavelka a Shütz, 1974).

Rtuťnaté sloučeniny – Hg²⁺

Většina rtuťnatých solí je dobře rozpustná. Dusičnan, chloristan a podobné soli jsou disociovány a jejich roztoky v důsledku hydrolyzy mají kyselou reakci.

Chlorid rtuťnatý HgCl₂ tzv. sublimát – je bílá krystalická látka, rozpustná ve vodě. Jde o prudký jed, který byl kdysi velmi oblíbeným sebevražedným jedem především u zdravotníků. V lékařství se používá jako účinný dezinfekční prostředek. Dále se používá k ochraně dřeva nebo při použití fotografie. Získává se syntézou z prvků nebo sublimací HgSO₄ a NaCl. Dále ho lze připravit rozpouštěním HgO v HCl nebo Hg v lučavce královské (Cotton a Wilkinson, 1973).

Sulfid zinečnatý HgS – je polymorfní a vyskytuje se ve 2 formách. Červená α -forma neboli minerál rumělka, má deformovanou strukturu NaCl a může být připravena přímou syntézou prvků. Černá β -forma známá jako minerál metacinabarit, má sfaleritovou strukturu a zahřátím přechází na stabilní α -formu. V laboratoři lze získat vysoce nerozpustnou formu HgS v podobě černé sraženiny, reakcí H₂S s vodnými roztoky rtuťnatých solí. Jde o nereaktivní látku, na kterou působí pouze konc. HBr, HI nebo lučavka královská (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Oxid rtuťnatý HgO – se vyskytuje ve 2 formách. Červená modifikace se získává při zahřívání rtuti v proudu vzduchu nebo zahříváním dusičnanu rtuťnatého Hg(NO₃)₂. Žlutá forma se získá srážením roztoků soli Hg⁺ alkalickými hydroxidy. Reakcí nevznikne hydroxid, protože je nestálý. Tyto formy se od sebe liší velikostí částic a ve vodě jsou nepatrně rozpustné. Roztok reaguje slabě zásaditě, proto se předpokládá, že tam existuje disociovaný hydroxid rtuťnatý Hg(OH)₂ (Greenwood a Earnshaw, 1993; Pavelka a Shütz, 1974).

Kyanid rtuťnatý Hg(CN)₂ – tvoří bezbarvé nepáchnoucí sloupečkovité krystaly. Je rozpustný ve vodě a je prudce jedovatý. Získáme ho např. působením kyseliny kyanovodíkové HCN na HgO (Remy, 1971).

Komplexy Hg²⁺ – mají charakteristická koordinační čísla 2 a 4 a uspořádání je pro ně lineární a tetraedrické, méně běžná je konfigurace oktaedrická. S halogenidy tvoří následující komplexy: [HgX]⁺, HgX₂, [HgX₃]⁻ a [HgX₄]²⁻. Kyanid rtuťnatý se rozpouští v nadbytku kyanidu na tetraedrický ion [Hg(CN)₄]²⁻ (Cotton a Wilkinson, 1973).

2.1.5.2 Organické sloučeniny rtuti

Existují ve formě RHgX nebo R₂Hg, tedy na atom kovu se naváže buď 1 nebo 2 uhlovodíkové zbytky. Získávají se z HgCl₂ a Grinardových činidel ve vhodných molárních poměrech. K získání arylsloučenin lze použít např. merkurační reakce. Jde o reakci aromatických uhlovodíků s octanem rtuťnatým. Sloučeniny RHgX jsou krystalické látky a jejich vlastnosti záleží na povaze X. Dialkylové a diarylové sloučeniny jsou nepolární, velmi těkavé jedovaté kapaliny nebo pevné látky s nízkým bodem tání. Tepelně jsou nestálé a velmi citlivé na světlo (Cotton a Wilkinson, 1973). Nejběžnější organická forma v ekosystémech je methylrtuť, která je často přeměněna v dimethylrtuť. Termín methylrtuť (MeHg) je používán v souvislosti se sloučeninami kationtu monomethylrtuti (CH₃Hg⁺) a většinou je pod tímto názvem uváděna suma

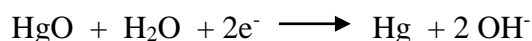
všech těchto látek. Je snadno rozpustná ve vodě a poměrně stabilní díky kovalentní vazbě uhlíku se rtutí. Je značně rozpustná v tucích a ve vodě, proto snadno zůstává ve vodním prostředí (Maršálek, 2006).

2.1.6 Využití rtuti

Ve středověku se rtuť používala i na léčbu syfilidy, což dokládají kosterní pozůstatky. V současné době se odhaduje, že použití Hg čítá na 3000 položek (Fara, 2004). Mnohostranné využití má pro technická zařízení a vědecké přístroje (křemenné lampy, rtuťové výbojkové usměrňovače, automatické elektrické přerušovače, regulátory tlaku, brzdící ventily, uzávěr pro plyny). Dále se používá na výrobu teploměrů a barometrů pro vědecká měření (Remy, 1971). Pro přenosný zdroj elektřiny se využívá suchý rtuťový článek. Záporný pól tvoří slisovaný amalgámový zinkový prášek:



kladný pól oxid rtuťnatý s grafitem:



výsledná reakce je: $\text{Zn} + \text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + \text{ZnO}$

Póly jsou odděleny absorbentem nasáklým koncentrovaným roztokem KOH jako elektrolytem (Greenwood a Earnshaw, 1993). Mezi dále využívané články patří normální článek podle Westona. Katalytických účinků rtuti se využívá při reakcích uhlíku. Síran rtuťný (Hg_2SO_4) nebo HgO slouží k urychlení oxidace organických látek koncentrovanou kyselinou sírovou při stanovení dusíku tzv. Kjedahovou metodou. V analytické chemii se využívá kalomelová srovnávací elektroda, která se používá k měření napětí v potenciometrii (Pavelka a Shütz, 1974). Další využití našla v polarografii, kde se užívá velmi čistá rtuť jako kapková dokonale polarizovaná elektroda. Rumělka se využívala na malbu, nátěry, což lze pozorovat u dochovaného města Římské říše v Pompejích, stále má své využití ve výtvarnictví (Remy, 1971).

V moderní medicíně je rtuť účinnou složkou diuretik, antiseptik a léků v kožním lékařství (Fara, 2004), zejména v podobě masti (šedá mast).

Amalgámy se využívají v organické chemii jako redukční činidla (např. sodíkový amalgám). Dále se využívají k pozlacování a postříbřování v ohni (Pavelka a Shütz, 1974). Stálé využití mají ve stomatologické praxi. Ani nejnovější zubní technologie nedokázaly amalgámové výplně nahradit (Fara, 2004). Výhodou je, že při teplotě varu vody je amalgám měkký a dá se hníst, avšak při teplotě lidského těla

ztvrdne (Remy, 1971). Řada stomatologů pokládá amalgámové výplně za spolehlivější a další výhodou je jejich delší životnost (Fara, 2004).

2.1.7 Zdroje rtuti v životním prostředí

Zamoření rtutí se týká v podstatě všech kontinentů, avšak některé části Asie a Afriky jsou postiženy více. Hlavním zdrojem rtuti je vedle zdrojů přirozených (vulkanická činnost, zvětrávání minerálů, lesní požáry, vypařování z oceánů a mokřadů) zejména antropogenní působení (Černá, 2004). Z přirozených zdrojů se rtuť do ekosystému dostává jako plyn z vulkanické činnosti nebo v roztoku a v pevných částicích z rudy cinabaritu (Velíšek et al., 2014). Poměr rtuti z antropogenních a přirozených zdrojů je 1:4 (Kalač a Tříška, 1998).

Antropogenním působením příspěvek rtuti v životním prostředí stále stoupá (Velíšek et al., 2014). Člověk napomáhá mobilizaci rtuti především spalováním fosilních paliv (uhlí, ropa), což představuje asi 60 % lidských aktivit (při nichž se uvolňuje rtuť), dále manipulací s kovovou rtutí nebo jejími sloučeninami v technologických procesech (průmyslové výroby) (Černá, 2004; Velíšek et al., 2014). Vysoký podíl na tvorbě emisí má automobilová doprava. Z hlediska obsahu rtuti v pohonných hmotách si nejhůře stojí LPG (1230,3 ng/l) vedle benzínu (571,1 ng/l) a nafty (185,7 ng/l). Všechna vozidla však emitují výlučně jen rtuť elementární (Won et al., 2007). Dalšími antropogenními zdroji jsou vyluhování z hlušiny v lokalitách s aktivní i ukončenou těžbou rtuti, výroba chloru, vyluhování sloučenin rtuti z odpadů na skládkách, spalování odpadů ve spalovnách, kremace, vypouštění komunálních vod, výroba cementu, tavení kovů, těžba vzácných kovů amalgamací (Houserová et al., 2006). Dalším zdrojem rtuti jsou sedimenty a půdy, které jsou dlouhodobě ve styku s kontaminovanou vodou. Např. z průmyslových odpadních vod (elektrolýza NaCl amalgámovým způsobem) a z organických syntéz (sloučeniny Hg se používají jako katalyzátory). V úvahu přicházejí i rtuťnaté pesticidy (zejména fungicidy), konzervační prostředky (konzervace řezných emulzí) nebo prostředky k moření osiva (Pitter, 1999).

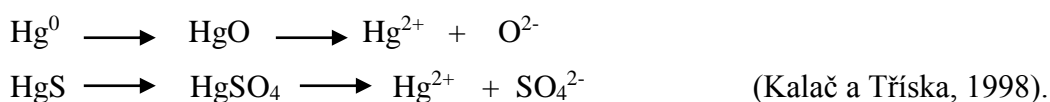
V důsledku těžby zlata je na světě zhruba 1000 tun Hg ročně uvolněno do životního prostředí. Přibližně 350 tun/rok je přímo vypouštěno do atmosféry, zatímco zbytek, 650 tun za rok, se dostává do hydrosféry nebo pedosféry (řeky, jezera, půdy, hlušiny) (Randall a Chattopadhyay, 2013).

V průmyslových oblastech hraje významnou roli remobilizace v místech dříve kontaminovaných rtutí. Značné zásoby rtuti jsou v oblasti opuštěných dolů nebo

chemických provozů. Rtuť se poté uvolňuje z akumulovaných půd, sedimentů a vodních toků při erozích půdy, záplavách apod. (Černá, 2004).

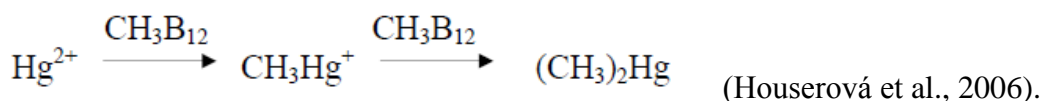
2.1.8 Koloběh rtuti ve vodních ekosystémech

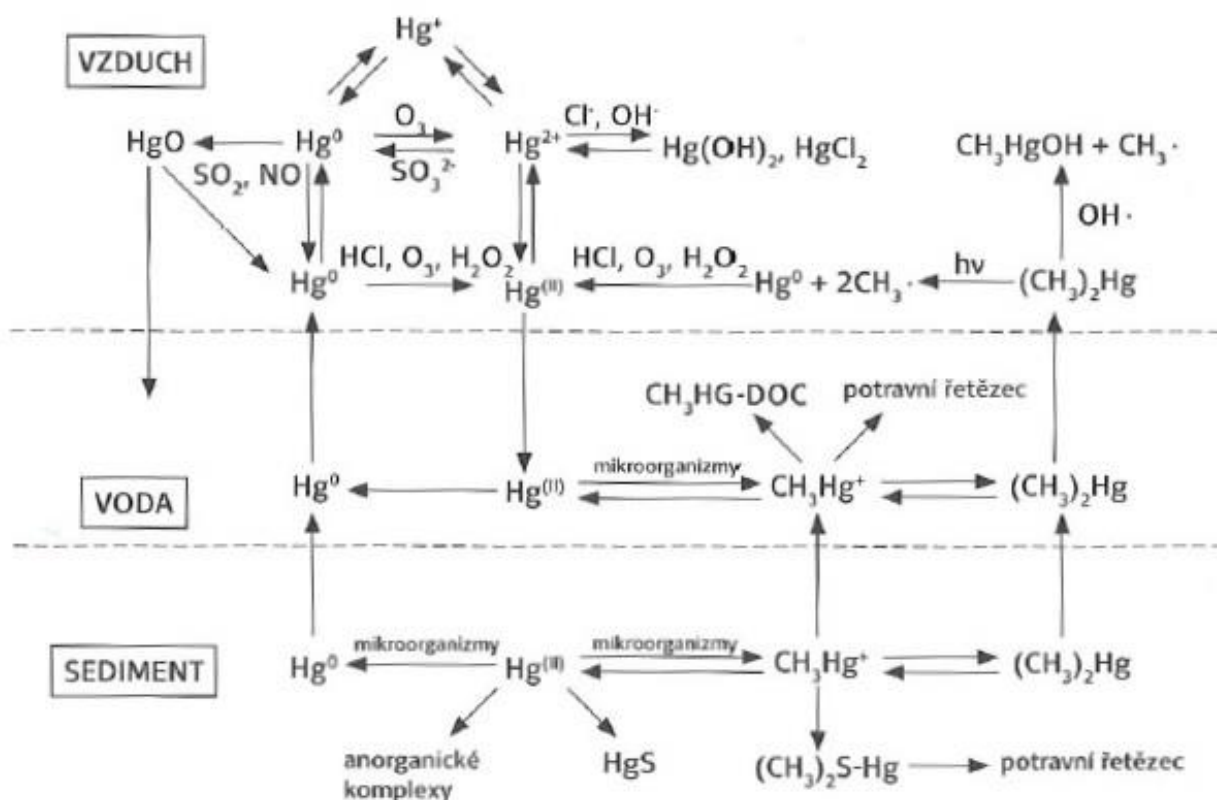
Rtuť ve vodním prostředí podléhá komplexnímu biogeochemickému cyklu. Anorganická rtuť je špatně rozpustná ve vodě a rychle se váže na částičky sedimentu, kde se vyskytuje jako Hg^0 (aerobní sediment) nebo HgS (anaerobní sediment). Obě tyto formy jsou oxidovány podle následujících reakcí:



Mikroorganismy vykazují různé mechanismy aklimatizace a rezistence k toxickému působení kovů, jelikož disponují několika biochemickými mechanismy, kterými detoxikují kovy v jejich bezprostřední blízkosti např. vazbou kovu na buněčný povrch s cílem zabránit transportu kovu do buňky, biotransformací kovu na méně toxickou formu, depozicí kovu v nerozpuštěné formě. Biotransformace u rtuti je charakterizována redukcí Hg^{2+} na Hg^0 , která značně zvyšuje těkavost rtuti a může přispět k jejímu transportu pryč z okolního prostředí organismu (Adámek et al. 2010).

Kontaminující látky ze sedimentů jsou přijímány bentickými organismy v procesu bioakumulace (Randall a Chattopadhyay, 2013). Methylace je proces napojení alkylové skupiny, např. CH_3 na kov či polokov za vzniku organokovu (organopolokovu). Bioalkylace ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti kovu. Ovlivňuje rovněž toxicitu prvku, jelikož methylované formy jsou více těkavé a více rozpustné v tucích (Adámek et al., 2010). Jde o mikrobiálně řízený proces, který probíhá za aerobních i anaerobních podmínek a způsobují jej zejména bakterie rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Methanobacterium*, *Pseudomonas*. Tyto druhy bakterií se převážně vyskytují ve vodních sedimentech. Mechanismus methylace rtuti zahrnuje neenzymatickou methylaci rtuťnatých iontů methylkobalaminovými sloučeninami (CH_3B_{12}) podle následující rovnice:





Obrázek č. 1. Přeměny a koloběh rtuti ve složkách vodního ekosystému (Velíšek et al., 2014).

Na methylrtuť mohou být transformovány anorganické formy dvojmocné rtuti, elementární rtuť, fenylrtuť a alkoxyalkyl formy rtuti (Velíšek et al., 2014). Tvorba MeHg je ovlivněna řadou faktorů (teplotou, pH, redoxním potenciálem, aktivitou a druhem bakterií, speciací a přítomnosti anorganických i organických komplexotvorných činidel) (Ullrich et al., 2001). Mícháním sedimentu (např. v ústí řeky) se výrazně zvyšuje vrstva sedimentu, ve které probíhá methylace (z 3-5 cm na 15 cm) (Houserová et al., 2006). Při vyšším pH se tvoří více dimethylrtuti $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Je špatně rozpustná ve vodě, a proto se snadno dostává do atmosféry vzhledem k její těkavosti. Pro dimethylrtuť je dále typická její dobrá rozpustnost v tucích (Houserová et al., 2006; Kalač a Tříška, 1998). Z atmosféry mohou být methylované sloučeniny transportovány pomocí srážek do půdy (Cibulka a kol., 1991). Může být redistribuována i do hydrosféry a v neposlední řadě do rostlin, prostřednictvím kterých se dostává do koloběhu v rámci trofického řetězce (Hlódák et al., 2014). Atmosférická depozice rtuti je považována za hlavní zdroj rtuti ve vodních ekosystémech (Velíšek et al., 2014).

Pokud vyšší organismy přijímají společně s potravou toxické látky, dochází k jejich transportu v rámci potravního řetězce a rovněž k jejich akumulaci v tomto řetězci. Jde o proces známý jako biomagnifikace (Randall a Chattopadhyay, 2013).

Ve vodách a v sedimentech mohou probíhat i demethylační reakce, které vedou k rozkladu alkylderivátů na anorganické sloučeniny. Uvést lze dále chemickou reakci jako je např. fotolýza (Pitter, 1999).

2.1.8.1 Bioakumulace rtuti v organismech

Kromě neživé anorganické a organické hmoty se na procesech akumulace Hg podílejí i živé organismy, např. plankton a ryby (Pitter, 1999). Sloučeniny rtuti jsou vodními organismy přijímány buď přímo z vody (sedimentu), nejčastěji s potravou, adsorpcí či absorpcí přes povrch těla nebo respiračními orgány (Houserová et al. 2006). Biomagnifikace probíhá od nejnižších trofických úrovní výše, tedy od bakterií, přes plankton, bezobratlé, herbivorní a piscivorní ryby až k piscivorním ptákům a člověku. Každý krok má za následek zvýšení koncentrace MeHg, která tak může být na konci trofické úrovně mnohonásobně vyšší než její původní koncentrace ve vodě (Maggi et al., 2009). Bylo prokázáno, že zpěvní ptáci přijímající potravu v blízkosti řeky South River, která byla zamořená rtutí, měli ve svých tělech vysoké koncentrace rtuti, i když nekonzumovali potravu přímo z řeky. Zdrojem Hg pro ně byli pavouci, kteří měli schopnost ve svých tělech akumulovat rtuť (<http://osel.cz/tisk.php?clanek=3502>).

U většiny druhů ryb se vyskytuje rtuť (< 95 %) ve formě methylrtuti (Ullrich et al., 2001; Cibulka a kol., 1991). Vyšší koncentrace, které korelují s věkem a délkou ryby, byly prokázány u dravých ryb (Maršálek et. al., 2005). Naproti tomu mořští savci (tuleni, kytovci) akumulují rtuť v anorganické formě, jelikož dokáží demetylovat organortuťnaté sloučeniny z ryb v játrech a ukládají ji v anorganické formě (Kalač a Tříška, 1998). U ryb se intoxikace projevuje nižšími hmotnostními přírůstky (Kafka a Punčochářová, 2002) nebo sníženou funkcí samčích a samičích pohlavních orgánů (Velíšek et al., 2014). U ptactva se vysoká koncentrace rtuti projevuje snížením počtu kladených vajec, omezením líhnutí mláďat a zvýšeným počtem jejich úmrtí (Kalač a Tříška, 1998). Pelicháním se ptáci akumulované Hg částečně zbavují (Houserová et al., 2006).

Sladkovodní organismy jsou méně odolné vůči rtuti než mořské organismy. V mořské vodě je určitý obsah selenu, který je antagonistou rtuti a u obratlovců byl prokázán příznivý vliv selenu na dekontaminaci organismu (Kafka a Punčochářová,

2002). Bezobratlé organismy v sedimentech mají v sobě větší množství rtuti než organismy ve vodním sloupci (Houserová et al., 2006). Nejcitlivější vůči toxickým účinkům jsou dafnie (Kafka a Punčochářová, 2002).

Rtuť má negativní účinky i na vodní rostliny, u kterých může vyvolat poruchy růstu, vývojové abnormality, inhibici fotosyntézy a následnou smrt (Velíšek, et al., 2014). Biologové zkoumají interakce kulturních plodin se rtutí a také druhy, které ve zvýšené míře akumulují rtuť ve své biomase (Hlodák et al., 2014). Rostliny přijímají rtuť přímou cestou, nejčastěji přes kořenový systém, ve kterém ji také nejvíce akumulují (Houserová et al., 2006). Vyšší koncentrace rtuti byly prokázány u obilnin (Kafka a Punčochářová, 2002).

2.1.9 Výskyt rtuti v atmosféře

I přes značné omezování těžby uniká do životního prostředí dvojnásobné i trojnásobné množství rtuti ve srovnání s 18. stoletím (Houserová et al., 2006). Z výsledků z r. 2005 vyplývá, že při celkové spotřebě 3798 t rtuti bylo emitováno do atmosféry 1930 t rtuti. Nejnovější studie z roku 2010 odhaduje, že v letech 2005-2020 dojde k navýšení emisí o 25 % (Mališová a Mestek, 2012).

Koncentrace celkové rtuti v atmosféře se na severní polokouli pohybuje kolem hodnoty 2 ng/m³ (Reza a Singh, 2010). V atmosféře je asi 95 % rtuti, která se zde vyskytuje v kovové (elementární) formě. Ta může v atmosféře zůstat 6 dnů až 2 roky. Zbylých 5 % se váže na částičky, které se ukládají zpět na zem snadněji než volná rtuť. Deštěm i jinou mokrou depozicí se na zem vrací přibližně 66 % rtuti, která se deponuje v místě dopadu nebo může být transportována na značné vzdálenosti (100 až 1000 km od zdroje znečištění) (Houserová et al., 2006; Černá 2004). Značná stabilita Hg⁰ v atmosféře způsobuje, že depozicemi Hg je ovlivňován vždy nejen určitý konkrétní region, ale antropogenní zdroje obecně působí v globálním měřítku (Sunderland et al., 2012).

2.1.10 Výskyt rtuti ve vodách

V povrchových vodách jsou těžké kovy vázány v tuhé fázi. Ve vodních ekosystémech se vyskytuje velké množství chemických forem, které se liší fyzikálními i chemickými vlastnostmi (Houserová et al., 2006). S formami výskytu souvisí i vliv hodnoty pH (Pitter, 1999). V silně kyselém prostředí se vyskytuje dvojmocná rtuť ve formě chlorokomplexů (HgCl⁺, nedisociovaný HgCl₂ a HgCl₃) a to i při nízkých

koncentracích chloridových iontů. V mořské vodě je dokonce hlavní anorganickou formou HgCl_4^{2-} . Ionty Hg^{2+} však při $\text{pH} = 2-6$ hydrolyzují na HgOH^+ a $(\text{HgOH})_2$. V alkalickém prostředí je dominantní formou $\text{Hg}(\text{OH})_2$, v neutrálních vodách se střední salinitou je to pak HgOHCl (Koplík et al., 1997). Mezi hlavní organické formy ve sladkých vodách patří CH_3HgOH , v mořských vodách je to CH_3HgCl . Tyto sloučeniny vznikají methylovací vlivem vodních mikroorganismů (Koplík et al., 1997).

Ve vodě je v malém množství obsažena i elementární rtuť. Těkavé formy rtuti (dimethylrtuť) se snadno uvolňují do atmosféry (Houserová et al., 2006). Změny koncentrace rtuti ve vodě závisí na tzv. imobilizačních a remobilizačních procesech, při kterých se Hg váže do tuhých fází (sedimentů) nebo se z nich naopak uvolňuje (Pitter, 1999).

Koncentrace Hg se v nekontaminovaných přírodních vodách celosvětově pohybuje v rozmezí 1-50 ng/l (Velíšek et al., 2014). Přirozený obsah celkové rtuti v oceánu je 0,5-3 ng/l, v pobřežních vodách potom 2-15 ng/l, v řekách a jezerech je 1-3 ng/l (Reza a Singh, 2010). Lochovský, 1993 udává srovnání koncentrací rtuti zjištěných v toku Labe s přibližnými hodnotami jejího přirozeného pozadí. Naměřené koncentrace ve vodě byly 0,1-5,0 $\mu\text{g/l}$, naopak hodnoty přirozeného pozadí byly 0,07 $\mu\text{g/l}$.

2.1.11 Výskyt rtuti v sedimentech

Sediment je heterogenní polyfázový systém. Sedimenty v přírodních vodách obsahují CaCO_3 , oxidy Fe, Al a Si, hlinitokřemičitany, detrit (organické zbytky odumřelých organismů spolu s organickými částmi různého původu v suspendovaném nebo koloidním stavu), vodu a různé plyny v proměnlivých proporcích (Pitter, 1999; Koplík et al., 1997). Vzniká erozí půdy a depozicí nerozpuštěných částic z povodí, transportem řekou a ukládáním v jezeře a dále ukládáním složek organické hmoty, které vznikly produkcí z nádrží (Adámek et al., 2010).

Analýza kapalně fáze po filtraci neumožňuje učinit si správnou představu o skutečném znečištění vodního prostředí. Je nezbytné analyzovat i sedimenty a vodní organismy (Pitter, 1999). Obsah toxických prvků v sedimentech vodních toků vystihuje kontaminaci dané lokality lépe, než je tomu u vody (Koplík et al. 1997).

Rtuť se akumuluje v sedimentech na celém světě v důsledku mnoha fyzikálních, chemických, biologických, geologických a antropogenních procesů probíhajících v životním prostředí. I když bylo v posledních letech vyvinuto velké úsilí ke snížení emisí Hg, přesto se může rtuť ukládat v sedimentech, kde může být pomalu transformována

na methylrtuť (MeHg), což může mít za následek vysoké expozice Hg u vodních organismů. Často hraje značnou roli časový interval a prostorové měřítko. Dosažení relativně bezpečné koncentrace Hg může u vodních ekosystémů trvat dlouhou dobu, obvykle desítky let, popřípadě i déle, pokud je rtuť usazena v hlubokém sedimentu (Randall a Chattopadhyay, 2013). Obecně platí, že s rostoucí acidifikací povrchových vod se riziko uvolňování nahromaděných kovů ze sedimentů zvyšuje (Švehla et al., 1999). Vysoké koncentrace kovů v sedimentech jsou často detekovány v městských oblastech. Koloběh rtuti je v globálním měřítku ovlivněn transportem sedimentů a jejich ukládáním (Sunderland et al., 2012).

Existuje pozitivní korelace mezi koncentrací kovů a obsahem organických látek v sedimentech (Houserová et al., 2006). Značnou sorpční kapacitu vykazují nerozpuštěné látky a sedimenty v povrchových vodách, především obsahují-li hodně železa a hliníku (Pitter, 1999; Houserová et al., 2006). V sedimentech a povrchových vodách se rtuť vyskytuje zejména v oxidačním stavu +II. Váže se zde především na ligandy obsahující thiolové skupiny (-SH). HgS a sloučeniny jednomocné rtuti vznikají za redukčních podmínek, jsou málo rozpustné ve vodě, proto se více objevují ve vodních sedimentech (Koplík et al., 1997).

Stejně jako v sedimentech se kovy hromadí i v čistírenských kalech. Při biologickém čištění odpadních vod dochází k adsorpci těžkých kovů na primárním, ale především na biologickém kalu. V závislosti na technologických parametrech čištění odpadních vod a hodnotě pH vody, lze z vody odstranit 20-90 % (i více) různých těžkých kovů. Vysoké hodnoty koncentrací toxických kovů v kalech mohou negativně ovlivnit jejich využitelnost (hnojení, kompostování) (Pitter, 1999).

2.1.11.1 Kritéria pro posouzení kontaminace sedimentu

Pro posouzení kontaminace v půdách jsou povoleny maximální hodnoty koncentrace rtuti 0,6 mg/kg pro lehké půdy a 0,8 mg/kg pro ostatní půdy (Vyhláška č. 13/1994 Sb.). Limitní hodnota koncentrace rtuti v sedimentech pro jejich využití na zemědělské půdě je 0,8 mg/kg (Vyhláška č. 257/2009 Sb.). Mezní (maximální) hodnota koncentrace rtuti v kalech pro jejich využití na zemědělské půdě je 4 mg/kg (ukazatel pro hodnocení kalů) (Vyhláška č. 382/2001 Sb.). Limitní koncentrace rtuti v půdě, na kterou může být sediment použit, je 0,3 mg/kg sušiny (Vyhláška č. 257/2009 Sb.).

Tabulka č. 1. Vymezení kategorií dle Kritérií znečištění zemin a povrchových vod MŽP ČR pro hodnocení obsahů nebezpečných látek v sedimentech a plaveninách (http://voda.chmi.cz/hr04/tab_3_2.pdf)

Kategorie MŽP ČR	Kritéria
A	odpovídá přirozeným obsahům sledované látky, překročení limitu A se posuzuje jako mírné zvýšení zátěže
B	odpovídá zvýšeným obsahům, překročení limitu B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí
C	překročení limitu C představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a dalších složek životního prostředí

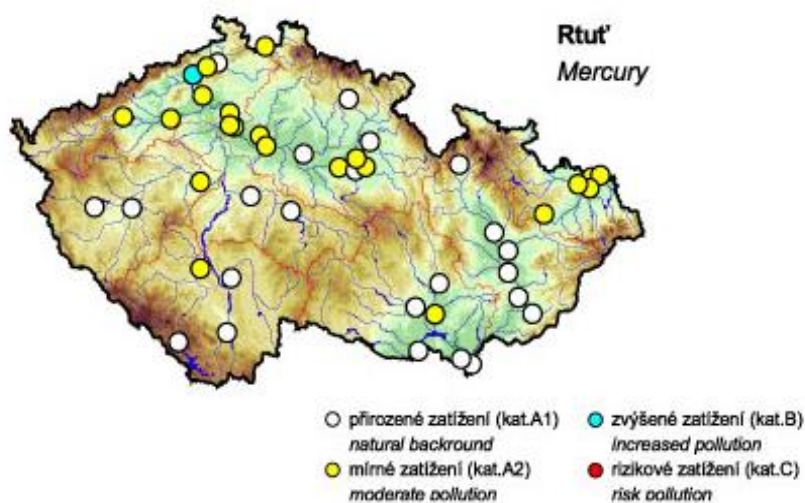
Podle metodického pokynu MŽP z r. 1996 kategorii A odpovídá hodnota koncentrace Hg do 0,4 mg/kg. Kategorie B představuje limit nad 2,5 mg/kg. Hodnota C odpovídá koncentraci rtuti nad 15 mg/kg (<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Rtut.pdf>).

Pro posouzení míry znečištění u sedimentů byly navrženy v USA a později také v Kanadě následující hodnoty. V USA je kontaminace sedimentů rtutí charakterizovaná hodnotami ERL (effects range-low) a ERM (effects range-medium). Jde o hodnoty koncentrace Hg, u kterých byl z 10 % a z 50 % pozorován negativní biologický účinek na bentické organismy. U hodnoty ERL byl negativní vliv na organismy pozorován vzácně a u hodnoty ERM byl účinek pozorován často. Hodnota ERL představuje 0,15 mg/kg a ERM má hodnotu 0,71 mg/kg. AET (apparent effects threshold) je definována jako koncentrace, při které byl statisticky pozorován nežádoucí biologický účinek na organismy. Například pro sedimenty odebírané z Lavaca Bay Point Comfort (Alcoa, Texas, USA) v roce 2001 byly hodnoty koncentrací Hg ERL 0,15 mg/kg, ERM 0,71 mg/kg, a AET 2,1 mg/kg (Randall a Chattopadhyay, 2013).

Podobná kritéria byla přijata i v Kanadě. TEL (threshold effect level) a PEL (probable effect level) hodnoty Hg pro sladkovodní sedimenty jsou 0,17 mg/kg a 0,49 mg/kg. Pro mořské sedimenty jsou tyto hodnoty 0,13 mg/kg a 0,70 mg/kg. Přičemž TEL je úroveň prahu účinku a PEL je hodnota pravděpodobného účinku na organismy (Randall a Chattopadhyay, 2013).

Pitter, 1999 udává průměrnou koncentraci rtuti 5 mg/kg zjištěnou v labských sedimentech v letech 1992-1994. V období 1999 až 2001 byly během komplexního

monitoringu jakosti vody v ČR analyzovány vzorky sedimentů. Naměřené koncentrace rtuti se pohybovaly v rozmezí 0,1 – 31,8 mg/kg. Z celkem 208 výsledků bylo 42,7 % vzorků pod limitem kategorie A metodického pokynu MŽP 0,4 mg/kg (přírodní pozadí), 51,9 % vzorků bylo v rozmezí 0,4 až 2,5 mg/kg a 5,3 % vzorků překračovalo limit kategorie B, který již signalizuje významnější znečištění (profily na Labi a Ohře - Želina). Nejrizikovější koncentrace od 13 do 30 mg/kg byly zaznamenány v sedimentech na řece Bílině v Ústí nad Labem. Znečištění zde bylo důsledkem průmyslové výroby v blízkém chemickém závodu Spolchemie (<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Rtut.pdf>). V r. 2003 byly celoplošně monitorovány sedimenty na území ČR. Nejvíce kontaminované sedimenty byly zjištěny v řece Bílině v Ústí nad Labem (koncentrace Hg až 13,9 mg/kg) (<http://voda.chmi.cz/hr04/kap3.html>). Pokud bychom tyto hodnoty koncentrací Hg v sedimentech od výše uvedených zdrojů porovnávali s kritérii z USA a Kanady, tak bychom zjistili, že všechny uvedené sedimenty (kromě vzorků pod limitem A) mají negativní účinek na živé organismy. Na obrázku č. 2. můžeme vidět kontaminaci sedimentů rtutí v různých částech ČR v r. 2004.



Obr. č. 2. Kontaminace sedimentů rtutí v r. 2004
(http://voda.chmi.cz/hr04/images/m_3_10.jpg)

2.1.12 Toxicita rtuti

Rtut' patří mezi nejdéle známé toxické kovy (Kafka a Punčochářová, 2002). Toxicita je schopnost chemické látky způsobit poškození živého organismu. Je závislá

na druhu a stádiu vývoje organismu a na množství podané látky. Charakterizována je typem a závažností poškození, časovým průběhem od podání toxické látky a časem potřebným k vyvolání odezvy nebo poškození (Kalač a Třiska, 1998).

Toxický účinek Hg je způsoben reakcí rtuťnatého iontu s –SH skupinami organických molekul (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>). Pevně se váže na thiolové skupiny bílkovin včetně enzymů a negativně tak ovlivňuje jejich funkčnost. Tím mohou špatně probíhat specifické biochemické procesy (enzymatické reakce) a dochází k poškození cílových míst (buněčné membrány a organely). Vazbou na buněčné membrány brání ionty kovu transportním přenosům přes buněčné stěny a blokují tak přenos živin do buněk (Kafka a Punčochářová, 2002).

2.1.12.1 Zdroje rtuti u člověka

Výzkum zaměřený na sledování koncentrace jednotlivých sloučenin rtuti, jejich zdrojů a vlivů na organismus je podporován celou řadou organizací. Vysoké koncentrace rtuti v rybách, které mají celosvětově nutriční význam, mohou výrazně ovlivňovat zdraví člověka, ale i ptáků ryby požírajících (Houserová et al., 2006). Lidský organismus přijímá největší množství rtuti s mořskými rybami, korýši a také čokoládou (Mališová a Mestek, 2012). Nejvíce vnímaví k toxickému působení jsou malé děti a staří lidé (Kafka a Punčochářová, 2002). V ČR je stanoven maximální limit Hg (mg/kg čerstvé hmotnosti) ve svalovině ryb na 0,5 mg/kg. U vybraných druhů ryb uvedených v bodě vyhlášky 3.3.1.1. je akceptován maximální limit Hg ve svalovině 1 mg/kg (Vyhláška č. 305/2004 Sb.).

Biodostupnost rtuti však závisí nejen na druhu a způsobu úpravy potravin, ale i na jejím celkovém obsahu. Bylo zjištěno, že celková biodostupnost rtuti obsažené v rybách je pro lidský organismus poměrně malá, a to 9-17 % celkového obsahu, přičemž klesá s rostoucím celkovým obsahem (Mališová a Mestek, 2012).

Dalším velkým zdrojem expozice rtuti u populace je elementární rtuť uvolňována ze zubních amalgámů. Zubní amalgám se používá více než 150 let. Jde o materiál ze slitiny mědi, cínu a stříbra míchané před vlastní aplikací se rtuti v poměru 1:1. Průměrný denní příjem rtuti ze zubních výplní se udává na 3-17 µg/den v závislosti na počtu výplní. Aplikace jedné amalgámové výplně vede k zvýšení obsahu rtuti ve slinách a krvi již po 4-5 hod a následně v moči po 8 hod. Proto je důležité zohlednit nutnost aplikace zejména u nervově nemocných lidí, těhotných žen a u osob s onemocněním ledvin. U stomatologických pracovníků dochází ke zvýšené expozici

inhalační nebo kožní cestou zejména při odstraňování starých výplní, při jejich přípravě, aplikaci a obrušování. Ke snížení expozice stomatologických pracovníků lze doporučit používání ochranných štítů, roušek a ochranných oděvů. Vlivem pravidelného žvýkání a obrušování zubů se stimuluje uvolňování rtuti v podobě jejích par z povrchu zubního amalgámu. V závislosti na používání amalgámů byly popsány i alergické reakce. Alergickými reakcemi na rtuť trpí pouze 2-4 % populace (Tuček et al., 2007).

Nebezpečné otravy hrozí také při výrobě teploměru a rtuťových výbojek, případně při neodborné manipulaci nebo rozbitím hotových výrobků. V minulosti docházelo k otravám organickými sloučeninami při moření obilí. Od r. 1992 je u nás moření tímto způsobem zakázáno. Dříve bylo velké riziko expozice rtuť také ve sklářství, kde byl a je specifický problém expozice pracovníků některými těžkými kovy (Pb, As, Sb a dříve i Cd a Hg) z důvodu používání jejich sloučenin při výrobě skla nebo jeho zušlechťování. Se rtuť se dnes při výrobě skla prakticky nesetkáme. Dříve se přidávalo velké množství Hg do preparátů na dekoraci skleněných výrobků (sklenic, váz a ozdobných předmětů) leštěných zlatem. Při výpalu docházelo k odpaření veškeré přítomné rtuti a prostory sklářských dílen byly značně nebezpečné (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>).

2.1.12.2 Formy rtuti a jejich toxicita

Toxicita rtuti se mění v závislosti na její formě (Kalač a Tříška, 1998). Je důležité stanovovat ve všech složkách životního prostředí (a zejména v potravinách) nejen celkové množství rtuti, ale také zastoupení jejích jednotlivých forem (Houserová et al., 2006; Mališová a Mestek, 2012).

Elementární rtuť je nejméně toxická forma rtuti. Její nebezpečí spočívá v tom, že methanogenní bakterie mohou kovovou rtuť převést na velmi toxickou metylrtuť. Navíc se kontinuálně odpařuje do ovzduší. Kovová rtuť se po požití v trávicím traktu prakticky nevstřebává, tudíž obavy z otravy při rozkousnutí rtuťového teploměru nejsou na místě. Kůži proniká, pokud je mastná pokožka. V dýchací soustavě se vyskytuje v plicích, zejména v průduškách a plicních sklípcích, kde je vstup zajištěn prostou difúzí (Bencko et al., 1995).

Anorganické sloučeniny rtuti jsou toxické. Jejich toxicita závisí na rozpustnosti. Působením střevní mikroflóry se mohou methylovat a následně vstřebávat (Kafka a Punčochářová, 2002). Anorganická Hg špatně prochází přes krev, nevstřebává se ani placentou a mozgovými tkáněmi, takže se její toxický účinek nejvíce projevuje u orgánů

(ledviny a játra) (Kalač a Tříška, 1998). Rtuťné sloučeniny jsou méně škodlivé než rtuťnaté z důvodu jejich nižší rozpustnosti ve vodě i v kyselém prostředí. U dětí se může působením anorganických forem rtuti vyskytnout tzv. růžová nemoc. Ta se projevuje hypersenzitivní reakcí způsobující hypersekreci potních žláz, horečku, otok prstů, vyrážku, zduření mízních a slezinných uzlin a rohovatění s následným odlupováním pokožky (Kafka a Punčochářová, 2002).

Naproti tomu organické sloučeniny rtuti se lehce vstřebávají a jsou velmi nebezpečné (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>). Snadno přecházejí do mozkových tkání, zárodku a vaječ. Při otravě organokovovými sloučeninami dochází k neurologickým poruchám jako je nekróza neuronů (Kalač a Tříška, 1998). Obecně platí, že nejnebezpečnější formou rtuti jsou její páry a alkylртуťnaté sloučeniny s krátkými řetězci. Páry rtuti po nadechnutí rychle přecházejí do krevního oběhu, kterým jsou dopraveny do cílového orgánu (mozku) (Kafka a Punčochářová, 2002).

Největší riziko pro člověka představuje methylrtuť (Černá, 2004). Methylrtuť má lipofilní charakter, a proto se v ochranných myelinových vrstvách nervových vláken rozpouští lépe, než je tomu u anorganických sloučenin rtuti (Houserová et al., 2006). Je schopná přestupovat ochranné bariéry v organismu (plodovou placentu a hematoencefalitickou bariéru mezi mozkiem a krví). Z těchto důvodů patří mezi embryotoxické a mutagenní látky, jelikož může způsobit poškození plodu nebo spontánní potrat (Kafka a Punčochářová, 2002). Vysoké hladiny methylrtuti (MeHg), které se ukládají do tkání ryb, způsobují řadu nežádoucích neurologických potíží a mají vliv na reprodukci u lidí a volně žijících zvířat (Sunderland et al., 2012). Nebezpečná je i pro malé děti, u kterých způsobuje smyslové poruchy až úplné selhání některých funkcí (slepota, hluchota, ztráta chuti). U dospělých vyvolává třes těla (Kafka a Punčochářová, 2002).

Z těchto důvodů se v poslední době zvýšila pozornost věnovaná stanovení jednotlivých forem Hg v životním prostředí a biologických vzorcích (Sysalová et al., 2013). Poškození organismu je přímo úměrné době, po kterou jsou ionty v organismu přítomny. Proto se určuje pro každý kov hodnota jeho biologického poločasu. U iontů rtuti činí biologický poločas několik dnů, jedná-li se o vyloučení z krve. Pokud jde o tělo jako celek, tak se hodnota biologického poločasu prodlužuje o několik měsíců (Kafka a Punčochářová, 2002).

K měření koncentrace škodlivé látky nebo produktů biotransformace se používají biologická média - krev, moč, sliny, zuby a ve stále větší míře vlasy (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>).

Výhodou stanovení ve vlasech je možnost sledování po segmentech a tedy i s upřesněním, jak tělo vstřebávalo toxikant v různých časových úsecích (Kafka a Punčochářová, 2002). Zjišťují se změny, k nimž dochází reakcí organismu na přítomné škodliviny. Česká republika má se sledováním škodlivin bohaté zkušenosti (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>).

2.1.12.3 Otravy u člověka

Historie otrav rtutí je velice pestrá. V minulém století k hromadným otravám došlo poprvé v Japonsku v zálivu Minamata Bay r. 1953. Postiženi byly zejména rybáři a konzumenti rybího masa. Ze 116 případů bylo 46 smrtelných a ostatní měly trvalé následky. Bylo prokázáno, že kontaminace byla způsobena odpadními vodami vypouštěnými z chemického závodu obsahujícími sloučeniny rtuti, které se používají na syntézu acetaldehydu a výrobu vinylchloridu. V Japonsku dále došlo v ústí řeky Agano v oblasti Niigata ke kontaminaci vod obdobným způsobem (postiženo 30 lidí z toho 5 zemřelo) (Pitter, 1999). K nejhoršímu případu v historii otrav došlo v Iráku v 70. letech minulého století. Ošetřená semena pšenice pomocí fungicidu obsahující methylrtuť byla použita nejenom na setbu, ale i na přípravu pečiva (Fara, 2004). Dovezená semena sice byla označena jako nekonzumní, ale toto označení bylo napsáno ve španělštině. Pečivo pozřelo asi 50000 lidí, z nichž 459 zemřelo a 6530 jich bylo hospitalizováno (<http://arnika.org/historie-otrav-rtuti>).

Při akutní otravě dochází především k poškození sliznic trávicího traktu a selhání ledvin, přičemž je nutná dialýza. Při vdechování par kovové rtuti je nejvíce poškozen mozek. Chronická otrava rtutí je spojena s následující triádou příznaků – zánětem dásní, kdy se může vytvořit i šedočerný lem kolem zubů, dále třesem končetin a nakonec popudlivostí, emoční labilitou a rozpadem osobnosti (merkurialismus). Odborníci doporučují pít mléko s vaječnými bílkami k vysrážení rtuťnaté sloučeniny, poté provést opatrný výplach žaludku s živočišným uhlím a mlékem a podání 2,3-dimercaprolu (BAL). Tato látka byla původně vyvinuta jako antidotum při zasažení

bojovými chemickými látkami (<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html>).

2.2 Odbahnění vodní nádrže Jordán

2.2.1 Odstraňování sedimentů z nádrží

Údolní nádrže vznikají umělým přehrazením vodních toků. Od jezer se liší rychlejším průtokem vody, který má za následek kratší dobu zdržení přitékající vody.

Pozornost je věnována chemismu těchto nádrží, které je třeba udržovat v režimu oligotrofie, tj. zabránit přísunu a hromadění biogenů N a P, které vedou k postupné eutrofizaci a zhoršení parametrů kvality vody (Heteša a Kočková, 1997). Eutrofizace vod je proces přirozeného a umělého obohacování vod živinami, které způsobují změny chemicko-fyzikálních vlastností vody i biologického režimu vodních ekosystémů. Většina autorů považuje za hlavní živinu fosfor. Významnými eutrofizačními faktory jsou zemědělství (výluh hnojiv z polí), atmosférické srážky nebo odpadní vody ze živočišné produkce (Lellák a Kubíček, 1991). V primární produkci se eutrofizace může projevit několika způsoby. Drobné planktonní řasy vytvářejí opticky homogenní suspenzi (vegetační zákal), která se projeví snížením průhlednosti vody. To způsobuje i narůstající predaci fytoplanktonu (vířníci, perloočky, prvoci), která způsobuje úbytek citlivějších organismů, jejichž místo pak zaujímají výhradně organismy odolnější (koloniální a vláknité druhy řas a sinic). Větší koloniální či vláknité sinice vytvářejí tzv. vodní květ (jde o hromadný výskyt druhů shromažďujících se na hladině). Výhodou některých sinic je, že mohou vázat atmosférický dusík a v době plného rozvoje nemají prakticky žádné konzumenty. Jejich hromadný nástup je v letním období. Negativní vliv spočívá v uvolňování nebezpečných toxinů (cyanotoxinů) a riziku zhoršení jakosti vody (úhyn ryb, snížení koncentrace kyslíku). Cyanotoxiny mohou u koupajících se osob způsobit kožní vyrážky, otoky a záněty očních spojivek (Adámek et al., 2010). V případě kontaminace pitných vod může docházet k poruchám zažívacího traktu, alergickým reakcím a onemocnění jater. Ohrožení jsou lidé, ale i teplokrevní obratlovci (Kalač a Tříška, 1998).

Těžba sedimentů je efektivní metoda pro omezení obsahu živin v nádrži. Tato metoda je nicméně velmi nákladná. Následný problém spočívá v uložení sedimentu. Vždy je třeba zamezit zatěžování revitalizované nádrže živinami z vnějšku, aby byla

výsledná těžba efektivní (Adámek et al., 2010). Nápravná opatření mohou vést ke změně fyzikálních, chemických a biologických vlastností sedimentu. Lze očekávat změnu v zastoupení jednotlivých chemických forem a transportních vlastností Hg v důsledku těchto opatření (Randall a Chattopadhyay, 2013). Pozitivní vliv má v některých případech vybudování předzdrží, v nichž dochází k oxidaci organických látek, srážení kovů a fosfátů s jejich ukládáním do sedimentů předzdrže, takže se do hlavní nádrže nedostanou (Heteša a Kočková, 1997). Před vlastním rozhodnutím je nutné provést předběžný průzkum sedimentu (mocnost, mechanické složení a ekotoxikologické charakteristiky). Odstranění sedimentu se skládá z následujících fází: těžba, převoz a uložení sedimentu. Těžba by měla zajistit redukci vnitřní zásoby fosforu díky odstranění svrchní vrstvy sedimentu obsahující nejvíce fosforu a dále vrstvy s větší kapacitou pro další vázání tohoto prvku. Těžba sedimentů může být provedena dvěma odlišnými technikami: sací bagry (těžení z hladiny, není omezen provoz nádrže), těžba suchou cestou (po vypuštění nádrže) (Adámek et al., 2010). Klasický suchý způsob (vypuštění nádrže a vyhrnutí sedimentu bagrem) byl využit při odbahňování Jordánu.

2.2.2 Projekt Obnova rybníka Jordán

Nádrž byla naposled vypuštěna v roce 1830 z důvodu opravy hráze. Současný projekt od jeho začátku provázely problémy s výběrovým řízením, které se konalo dvakrát, a proto realizace obnovy Jordánu nabrala téměř roční skluz (<http://tvstav.cz/clanek/3281-obnova-rybnika-jordan-v-tabore>). Projekt stál 466 milionů Kč, 400 milionů Kč bylo čerpáno z Evropských dotací. Další 66 milionů Kč uvolnilo ze své pokladny město Tábor (http://www.chytej.cz/rybarska_videa/2037/obnova-jordanu-2011-14/).

Odbahňování Jordánu probíhalo v následujících etapách:

2.2.2.1 I. etapa

Dne 8. 11. 2011 začali rybáři po téměř 181 letech vypouštět Jordán (<http://www.nase-voda.cz/rybari-zacali-po-181-letech-vypoustet-jordan/>).

Spodní výpusť byla vyřešena podzemní stavbou, která umožnila vypouštění nádrže z jejího nejhlubšího místa obchvatem s konečným vyústěním vpravo od vodopádu do koryta Tismenického potoka (<http://www.taborjinak.cz/index.php/temata/17-jordan/46-vodni-nadrz-jordan>). V březnu 2012 byla ze strany vodopádu povrchovým odstřelem proražena 150 m dlouhá štola o průměru 2 m (<http://budejovice.idnes.cz/taborem-duni-vybuchy-trhaviny-delnici-razi-vypust-pod-dnem-jordanu-1pw-/budejovice->

zpravy.aspx?c=A120305_102054_plzen-zpravy_pp). V době odstřelů bylo uzavřeno blízké okolí. Dále byla budována 20 m hluboká šachta uzávěrů, ve které je umístěna celá technologie výpustí. V té samé době byla v horní části Jordánu (mezi vojenskou plovárnou „Eden“ a Sokolskou plovárnou) budována provizorní hrázka ze 130 t ocelových výstužných larsenů a 18,5 m³ hlinitokamenité zeminy (viz obrázek č. 3.). Ze spodní části byli vyloveni živočichové (kapři, boleni, tolstolobci a další ryby), kteří byli přemístěni do horní části Jordánu, a některé ryby (např. úhoři, plotice, okouni) byly po odlovení umístěny do štíčí líhně a do okolních chovných revírů. V červnu r. 2012 bylo vybudováno potrubí (přívod vody) pro štíčí líheň *Esox* v Táboře (http://www.chytej.cz/rybarska_vidoa/2037/obnova-jordanu-2011-14/).



Obrázek č. 3. Mapa projektu odbahňování Jordánu

(<http://www.taborjinak.cz/index.php/temata/17-jordan/46-vodni-nadrz-jordan>).

2.2.2.2 II. etapa

V listopadu 2012 byla téměř vypuštěna spodní část Jordánu a začalo samotné odstraňování sedimentu z celé dolní části nádrže, tzn. mezi hrází a dočasnou hrázkou vybudovanou pod úpravnou vody Rytíř (<http://www.taborjinak.cz/index.php/temata/17-jordan/46-vodni-nadrz-jordan>). Nánosy bahna dosahovaly až 3 m. Během odbahňování byli v pohotovosti pyrotechnici, kteří zneškodňovali mnoho munice z období II. světové války (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/). Bylo nalezeno 161 granátů, 54 kusů zbraní (např. revolvery, minomety), 24 kusů dělostřelecké munice, 5 kusů pancéřových pěstí a 2 protipěchotní miny (<http://tvstav.cz/clanek/3281-obnova-rybnika-jordan-v-tabore>). Vybagrovaný sediment byl převážen na hromady k Sokolské plovárně, kde byl ponechán vyschnout. Suchý sediment byl odvážen na skládku do Pohnánce, později na skládku do Hůrky u Plané nad Lužnicí a u Týna nad Vltavou (http://zpravy.idnes.cz/ odbahneni-nadrze-jordan-0sm-/domaci.aspx?c=A121123_160322_budejovice-zpravy_ khr). Denně byly čištěny silniční komunikace, které znečišťovala nákladní auta při odvozu sedimentů (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/).

Protržení provizorní hráze

Dne 28. 12. 2012 došlo k protržení hrázky, která oddělovala spodní suchou část (s odbahňovanými sedimenty) od horní napuštěné části. Provizorní hráz nevydržela nápor vody po intenzivní oblevě. Voda z horní části se vylila do dolní části a vybudovanou štolou se dostala do Tismenického potoka a dále do řeky Lužnice (viz Přílohy č. 11 a 12) (<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/208985-napor-vody-prorazil-hraz-odbahnovane-nadrze-jordan/>). Při havárii uhynulo téměř 16 t ryb, které s sebou voda strhla s bahnem, ve kterém se ryby udusily (<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/217743-pri-protrzeni-hraze-se-v-jordanu-udusilo-bahnem-16-tun-ryb/>). Soudní znalec Jiří Samec z Tábora hovoří o lajdácké práci při stavbě hráze. Kdyby byly ocelové larseny správně posazeny ve dně, tak by nápor vody vydržela (http://budejovice.idnes.cz/protrzene-provizorni-hraze-jordanu-d7x-/budejovice-zpravy.aspx?c=A131211_101319_budejovice-zpravy_mav). Ministerstvo životního prostředí nakonec rozhodlo, že za havárii může počasí. Firmy nakonec nemusely platit pokuty za protržení hráze (http://budejovice.idnes.cz/hraz-jordanu-praskla-kvuli-pocasi-firmy-nakonec-nemusi-platit-pokutu-1kt-/budejovice-zpravy.aspx?c=A131002_1983526_budejovice-zpravy_jkr).

V únoru r. 2013 archeologové v prostoru Plovárny našli pozůstatky 2 pravěkých sídlišť ze starší doby bronzové a starší doby železné (5. - 6. století př. n. l.). Poblíž byla nalezena i středověká cihelna z 15. století, kde byly dochovány cihly, tašky a dlaždice, které se používaly při výstavbě města. V dubnu byly objeveny původní zcela zachované dřevěné výpusti (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/).

V červnu r. 2013 při povodních (z náporu deště) došlo k druhému protržení obnovené provizorní hráze. Voda nejprve přetékala přes hráz a následně došlo k jejímu protržení. Hrázka už nebyla znovu obnovena. (<http://www.novinky.cz/domaci/303688-v-tabore-praskla-hraz-odbahnovaneho-rybnika-jordan.html>). Zároveň byla kamenem zpevněna sypaná hlavní hráz Jordánu, u které by podle geologů mohlo dojít k poškození při povodních a dalších vodních katastrofách (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/).

2.2.2.3 III. etapa

Probíhalo odstranění sedimentů z horní části nádrže. Z Jordánu bylo vybagrováno přes 260 000 m³ sedimentu, které odvezlo 29 000 nákladních aut (<http://www.vodarenstvi.cz/clanky/projekt-odbahneni-jordanu-stal-466-milionu-korun>). Vypuštěný a vybagrovaný Jordán popisuje Příloha č. 13. V prostoru Malého Jordánu došlo také k odbahňování a vybudování druhé spodní výpusti. Malý Jordán bude sloužit jako odkalovací nádrž pro menší zanášení sedimentu do Jordánu. V červnu r. 2014 začalo napouštění Jordánu a v září byla nádrž zcela plná (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/).

3 METODIKA

3.1 Používané přístroje, referenční materiály, chemikálie a ostatní pomůcky

3.1.1 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr AMA – 254

- výrobce: Altec, Praha, Česká republika

Analytické váhy – Kern 770 (max 120 g)

- výrobce: Kern & Sohn GmbH, Balingen, Německo

3.1.2 Referenční materiály

CRM No. 7001 - Light Sandy Soil – lehká písčité půda

- certifikovaný referenční materiál s obsahem rtuti $0,087 \pm 0,006 \mu\text{g/g}$
- výrobce: Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

CRM No. 7003 - Silty Clay Loam

- certifikovaný referenční materiál s obsahem rtuti $0,096 \pm 0,014 \mu\text{g/g}$
- výrobce: Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

CRM No. 7004 - Loam

- certifikovaný referenční materiál s obsahem rtuti $0,223 \pm 0,016 \mu\text{g/g}$
- výrobce: Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

3.1.3 Chemikálie

Certifikované referenční materiály s deklarovaným obsahem rtuti

Demineralizovaná voda – připravená pomocí zařízení Melli – Q water system

- výrobce: Millipore S. A., Molsheim, Francie

Standardní roztok Hg ($1,000 \text{ g/l} \pm 0,002 \text{ g/l}$)

- Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

Kyselina dusičná HNO₃ – 65 %

- Výrobní divize Penta Chrudim, Česká republika

3.1.4 Další pomůcky

Analytické síto o velikosti ok 0,5 mm

- výrobce: závod Ivančice, Stavební strojírenství n. p. Brno, Česká republika

Niklová dávkovací lodička (Altec, Praha, Česká republika)

Analytické nádobí – kádinky (250 ml a 400 ml), odměrné baňky (100 ml), třecí miska s tloučkem, mikropipeta (100 µl), lžička, stříčka

Plastové vzorkovnice – na odběr a uchování homogenizovaných vzorků

Speciální sonda na odběr sedimentů a půd

3.2 Charakteristika území odběrových lokalit

3.2.1 Charakteristika území města Tábor

Okres Tábor se nachází v severovýchodní části Jihočeského kraje. Zaujímá plochu 1327,09 km², zahrnuje území 111 obcí. Průměrná roční teplota vzduchu se v převážné části okresu pohybuje v rozmezí od 7,0 do 7,5 °C. Nejrozšířenějším půdním typem v jihočeském kraji jsou půdy hnědé, které zaujímají téměř 65 % území.

Táborsko je poměrně bohaté na vodní plochy. Většina okresu leží v povodí Lužnice, která teče od Frahelže na jihu severním směrem až k Táboru, kde se její směr lomí k západu a později k jihozápadu. Největším přítokem Lužnice je Nežárka, která se do ní vlévá na severním okraji Veselí na Lužnici. Četné rybníky se nachází na celém území okresu. Největší rybník je Horusický (416 ha) patřící do Třeboňské pánve. Dalšími velkými rybníky jsou Jordán (50 ha), Jezero (42 ha) či Starý Kravín (25 ha) (Albrecht, 2003).

Město Tábor bylo založeno r. 1420 husitskými přívrženci (<http://www.turistika.cz/vylety/mesto-tabor>). Bylo pojmenováno podle hory Thabor u Nazaretu, která se nachází v dnešním Izraeli. Později, r. 1437, bylo prohlášeno za královské město Zikmundem Lucemburským (<http://cs.wikipedia.org/wiki/T%C3%A1bor>). Je druhým největším městem v Jihočeském kraji. Tvoří městskou aglomeraci spolu s Planou nad Lužnicí a Sezimovým Ústím skoro s 47 000 obyvateli. Pyšní se označením městské památkové rezervace. Je centrem turistického ruchu z důvodu značných pozůstatků z historie husitů (<http://cs.wikipedia.org/wiki/T%C3%A1bor>). Město se nevyhnulo značným škodám při povodních r. 2002, 2004 a 2006 (<http://www.taborsko.cz/docstore/zasady-protipovodnove-politiky.pdf>).

3.2.2 Charakteristika údolní nádrže Jordán

Jordán je nejstarší umělou vodní nádrží v ČR, která byla založena r. 1492 (viz Přílohy č. 10). Byla vybudována přehrazením Košínského potoka

(http://taborz.eu/vismo/o_utvar.asp?id_org=16470&id_u=1580). Jedinečnost nádrže spočívá v tom, že nebyla klasicky hloubena, ale vznikla naopak zatopením údolí. Jejím původním účelem bylo zadržování vody pro zásobování města pitnou a užitkovou vodou.

Po výstavbě nádrže ztratily městské studny svůj původní význam, ale sloužily jako záloha např. při obléhání města nepřitelem, kdy byl Jordán a jeho vodárenská zařízení v nebezpečí, jelikož se nacházel mimo městské hradby. Problém s dopravou vody do města byl vyřešen až r. 1508 táborským mistrem Janem za pomoci mlynáře Zycha, když se jim podařilo vybudovat pod hrází první městskou vodárnu. Ve skále byla vybudována štola pro vedení dřevěného potrubí z nádrže vzhůru do města. Štola byla si 52 m dlouhá a překonávala 34 m výškový rozdíl. Původní dřevěné čerpadlo bylo později nahrazeno kovovým (<http://www.taborsko.cz/docstore/zasady-protipovodnove-politiky.pdf>). Později se nádrž začala využívat k chovu ryb (<http://www.taborjinak.cz/index.php/temata/17-jordan/46-vodni-nadrz-jordan>).

Z důvodu obtížného vypouštění a technicky náročných výlovů se upustilo od většího chovu ryb a nádrž začala sloužit především ke sportovnímu rybaření a rekreačním účelům ([http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_\(T%C3%A1bor\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_(T%C3%A1bor))). V současné době stále slouží jako zásobárna vody pro město Tábor (http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/). Výměra vodní nádrže činí přes 51 ha. Sypaná hráz je asi 20 m vysoká a 284 m dlouhá a zadržuje přes 3 000 000 m³ vody. Největší hloubka Jordánu je 12,5 m. Těsně před Jordánem na Košínském potoce byla vybudována ještě malá vodní nádrž zvaná Malý Jordán ([http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_\(T%C3%A1bor\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_(T%C3%A1bor))). Jeho plocha je okolo 4 ha a byla vybudována až v 50. letech 20. století. Měl sloužit jako usazovací nádržka pro Jordán a byl postaven na místě bývalého kamenolomu v městské části Tábor-Náchod (http://cs.wikipedia.org/wiki/Mal%C3%BD_Jord%C3%A1n).

Jordánský přepad (katarakt) také zvaný táborský vodopád byl vybudován r. 1693. Je 18 m vysoký. Odtokové koryto vede pod silnicí po skále, kde se voda vlévá do tůně a pokračuje Tismenickým potokem ([http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_\(T%C3%A1bor\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_(T%C3%A1bor))).

Potok je dlouhý 1,5 km. Teče hlubokým údolím, obtéká Housův mlýn, kde dříve probíhaly bohoslužby, až se v městské části zvané Čelkovice zprava vlévá do řeky Lužnice (http://cs.wikipedia.org/wiki/Tismenick%C3%BD_potok).

3.2.3 Charakteristika vodní nádrže Košín a Košínského potoka

Košín se nachází zhruba 5 km severně od Tábora. Košínská přehrada byla vybudována v letech 1975 – 1978 na Košínském potoku. Slouží jako regulační nádrž, zásobárna pitné vody pro Tábor, chovná nádrž a také se využívá jako rekreační oblast. Její plocha je 19,1 km², délka činí asi 2 km a celková rozloha je 18 ha (http://www.kosin.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=71). Jde o unikátní místo, které je spjato s chovem bílých sumců. Kvalita vody je poměrně dobrá i s ohledem na teploty a na počasí (<http://www.topvylet.cz/index.php?detail=1015>).

Košínský potok vzniká soutokem Borotínského a Bonkovického potoka ve Starozámeckém rybníku pod Borotínem v nadmořské výšce 484 m. Je hlavním zdrojem vody nádrže Jordán (Bicanová, 2005). Je asi 17 km dlouhý. Teče od Bonkovic přes Rzavou a Chotoviny, až se vlévá do Košínské přehrady, odkud pokračuje a tvoří četné meandry. U starobylého železničního viaduktu (trať z Tábora na Písek) zleva přibírá vodu dvou potoků od Stoklasné Lhoty a zprava z Radimovického potoka (ten protéká přes soustavu rybníků u obce Radimovice u Tábora). Těsně u místní části Tábor-Náchod se vlévá do Malého Jordánu (http://cs.wikipedia.org/wiki/Koš%C5%A1%C3%ADnsk%C3%BD_potok).

3.2.4 Charakteristika řeky Lužnice

Lužnice pramení na rakouské straně Novohradských hor, na západním svahu hory Eichelberg (1054 m), v nadmořské výšce 970 m. Vlévá se do Vltavy z pravé strany u Týna nad Vltavou v oblasti vodní nádrže Kořensko. Je dlouhá 208 km. Její průměrný průtok činí 24,3 m³/s. Oproti ostatním jihočeským řekám má velmi malý spád a teče pomalu, což způsobuje značnou nevýhodu při povodních (<http://cs.wikipedia.org/wiki/Lu%C5%BEnice>).

Před Tábořem se její údolí prohlubuje a zužuje. Pod hradbami města se tok Lužnice, směřující doposud přímo na sever, obrací prudce k jihozápadu. Za Tábořem protéká úzkým a skalnatým údolím (<http://www.turistika.cz/mista/luznice-reka>).



Obrázek č. 4. Zeměpisná mapa Tábora a okolí s vyznačenými místy odběru vzorků (upraveno dle www.mapy.cz)

Tabulka č. 2. Místa odběru vzorků sedimentů

Bod	Název lokality	GPS souřadnice
1	Košínský potok 15 m pod přehradou	49°27'15.1"N 14°39'20.6"E
2	Soutok Košínského a Radimovického potoka	49°26'23.3"N 14°40'04.0"E
3	Malý Jordán	49°26'16.6"N 14°40'06.0"E
4	Tismenický potok 100 m pod Jordánem	49°25'00.2"N 14°39'40.2"E
5	Tismenický potok 0,5 km od Jordánu	49°24'59.5"N 14°39'26.8"E
6	Tismenický potok 60 m před vyústěním do řeky	49°24'36.6"N 14°38'57.9"E
7	Lužnice 0,5 km před soutokem	49°24'28.5"N 14°39'00.8"E
8	Lužnice 50 m po soutoku potoka a řeky	49°24'37.3"N 14°38'53.9"E

3.3 Odběr a zpracování sedimentu

Vzorky sedimentů byly odebírány pomocí speciální sondy na odběr sedimentů a půd. Místa odběru vzorků sedimentů popisuje obrázek č. 4. a tabulka č. 2. Cílem této práce nebylo odebírání vzorků ze samotné údolní nádrže Jordán. Odběr se uskutečnil šestkrát od listopadu r. 2013 do června r. 2014. Data jednotlivých odběrů byla: 8. 11. 2013; 6. 12. 2013; 23. 2. 2014; 12. 4. 2014; 31. 5. 2014; 30. 6. 2014. Z každého místa byly odebírány vzorky ze čtyř hloubek: 0-2 cm; 5-10 cm; 15-20 cm a 25-30 cm. Vzorky byly vloženy do plastových vzorkovnic. Následně byly převezeny do laboratoře stopové prvkové analýzy na Zemědělskou fakultu Jihočeské univerzity v Č. Budějovicích. Zde se při laboratorní teplotě sušily po dobu 14 dnů.

Vzorky sedimentů byly homogenizovány pomocí třecí misky s tloučkem. Rozmělněný sediment byl proset přes síto o velikosti ok 0,5 mm, kde došlo k odstranění přebytečné organické hmoty a kamenů. Následně byl vzorek připraven na stanovení celkového množství rtuti pomocí AMA – 254.

3.4 Stanovení celkového množství rtuti

Atomová absorpční spektrometrie je metodou stopové prvkové analýzy vhodnou pro stanovení více než 60 prvků (převážně kovových). Umožňuje stanovení prvku i v přítomnosti velkého přebytku doprovodných látek bez složitějších separací a úprav.

Tato okolnost podstatně zkracuje dobu analýzy. Předpokladem je převedení látky z roztoku do formy volných atomů v plynné fázi (Holzbecher a Churáček a kol., 1987).

Metoda je založena na selektivní absorpci monochromatického záření volnými atomy prvku v základním elektronovém stavu. Volné atomy v plynném stavu jsou schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které samy vyzařují. Absorpcí světelného kvanta přechází atom do vzbuzeného stavu (jeho valenční elektrony přecházejí do vyšších energetických hladin). Atom v excitovaném stavu je nestabilní a během zlomku sekundy se vrací do původního stavu, přičemž se zbavuje přebytečné energie (například emisí fluorescenčního záření). Prvek se stanovuje při vlnové délce tzv. rezonanční čáry odpovídající přechodu atomu mezi základním a excitovaným stavem. Z rezonančních čar se obvykle používají ty, které odpovídají přechodu s největší pravděpodobností, při kterých je absorpce záření nejvyšší tzn. přechod elektronu ze základního stavu na první excitovanou hladinu (Drbal a Křížek, 1999). Převedení analytu z roztoku (případně tuhého vzorku) do formy volných atomů (proces atomizace) může probíhat následujícími způsoby (Komárek, 2000):

- a) plamenovým
- b) bezplamenovým – elektrotermicky (grafitové kyvety)
- c) termooxidační metodou
- d) generováním studených par (Hg)
- e) procesem generování a následné atomizace těkavých hydridů (As, Se, Sb).

Nadále se budu věnovat termooxidační metodě, které se využívá u přístroje AMA – 254 (Altec, Praha, ČR), na němž jsem měřila vzorky.

Pro stanovení celkového množství rtuti byly vyvinuty speciální analyzátoři TMA – 254 (Trace Mercury Analyser) a AMA – 254 (Advanced Mercury Analyser), které jsou vyráběné v České republice a na českém trhu jsou od 80. let minulého století. AMA – 254 je pokročilou verzí TMA – 254 (Houserová et al., 2006; Sysalová et al., 2013). Obdobnou verzí je i DMA – 280 (Direct Mercury Analyser) italské výroby (Maggi et al., 2009).

AMA – 254 je analyzátor, kterým lze stanovit obsah rtuti v kapalných i tuhých vzorcích (Sysalová et al., 2013). Jde o jednoúčelový atomový absorpční spektrometr. Principem přístroje je generování atomárních par rtuti (Návod k obsluze AMA – 254, 2005). Rozklad probíhá *in situ* přímo v přístroji v uzavřeném systému (Houserová et al., 2006). Vzorek je nejdříve termicky rozložen v atmosféře bohaté na kyslík (95 %). Vyvinuté plyny jsou transportovány nosným plynem (kyslík) přes specifické katalytické

sloučeniny sloužící k odstranění rušivých nečistot (popílek, vlhkost, halogenidy a minerály) na amalgamátor (křemelina potažena zlatem), který akumuluje rtuť (Sysalová et al., 2013). Po nakoncentrování se amalgamátor zahřeje na 700 °C z důvodu uvolnění rtuti do tzv. tandemovaných kyvet o různé optické délce a absorpce rtuti je měřena při 253,65 nm. Totéž množství par je tedy měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí. Metoda dosahuje velmi nízké meze detekce až (0,01 ng Hg) a je nezávislá na matici vzorku (Houserová et al., 2006). Vzorky musí být prokládány slepými kontrolními vzorky, aby nedošlo k paměťovému efektu přístroje (Sysalová et al., 2013).

3.4.1 Charakteristiky metody stanovení Hg

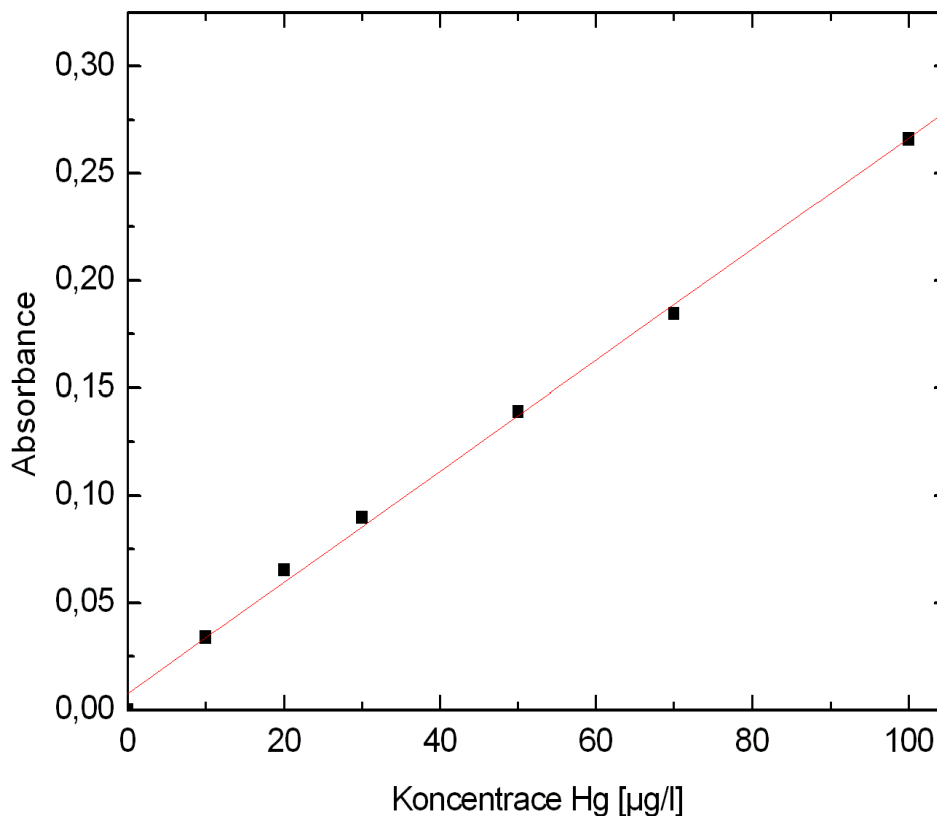
Tabulka č. 3. Charakteristiky metody stanovení Hg pomocí AMA – 254

Charakteristika	Hodnota
Přesnost (CRM) [%]	95,94
Preciznost (Opakovatelnost) [%]	2,05
Mez stanovitelnosti ^{a)} [µg/l]	1,0649
Mez detekce ^{a)} [µg/l]	0,3195
Citlivost [l/µg]	0,00259
Korelační koeficient	0,9986
Lineární dynamický rozsah [µg/l]	1,0649 - 100

a) vyjádřeny jako koncentrace při dávkování 100 µl kapalného vzorku

Před vlastním měřením vzorků sedimentů byly určeny základní charakteristiky metody stanovení Hg pomocí AMA – 254. Přesnost (podle terminologie platné do roku 2008 správnost) byla určena za využití certifikovaného referenčního materiálu CRM No. 7003 (Analytika, Praha, ČR) (Plzák, 2009). Její hodnota činí 95,94 %. Preciznost (podle starší terminologie přesnost) byla vyjádřena jako opakovatelnost stanovení Hg ve stejném certifikovaném referenčním materiálu (Plzák, 2009). Její hodnota činí 2,05 %. Mez stanovitelnosti je 1,0649 µg/l a hodnota meze detekce je 0,3195 µg/l. Tyto charakteristiky byly určeny na základě 3σ a 10σ kritéria po předchozím proměření kalibrace (0 - 100 µg/l). Citlivost (směrnice kalibrace) byla určena na základě kalibrační řady od 10 - 100 µg/l připravené ze zásobního standardního roztoku Hg (Analytika, Praha, ČR). Hodnota citlivosti činí 0,00259 l/µg. Kalibrace má lineární charakter a její

korelační koeficient je 0,9986. Lineární dynamický rozsah je dán intervalem koncentrací od 1,0649 - 100 $\mu\text{g/l}$.



Obrázek č. 5. Kalibrační závislost pro stanovení Hg pomocí AMA – 254

3.5 Vlastní měření

Vzorek předem upraveného sedimentu byl pomocí analytických vah navážen na niklovou dávkovací lodičku. Navážky ležely v intervalu 20-30 mg. Lodička se vzorkem byla zavedena do přístroje. Ohřevem spalovací pece byl vzorek vysušen. Doba sušení činila 50 s. Poté byl vzorek spálen v proudu kyslíku při teplotě 850-900 $^{\circ}\text{C}$. Proces trval 120 s, přičemž produkty z rozkladu vzorku byly unášeny proudem kyslíku do druhé části spalovací trubice vyplněné katalyzátorem. Zde docházelo k dokončení oxidace a k zachycení oxidů síry a dusíku (Návod k obsluze AMA – 254, 2005). Dále byly produkty vedeny ze spalovací trubice k amalgamátoru, na němž byla rtuť zachycena. V poslední fázi (45 sekund) bylo měřeno množství rtuti. Absorpční signál má tvar asymetrického píku a je charakterizován výškou resp. plochou, která je úměrná množství Hg ve

vzorku. Výstupem měřicího zařízení jsou hodnoty absorbance a celkové koncentrace rtuti (T-Hg) udávané v ppm (mg/kg) (Komárek, 2000).

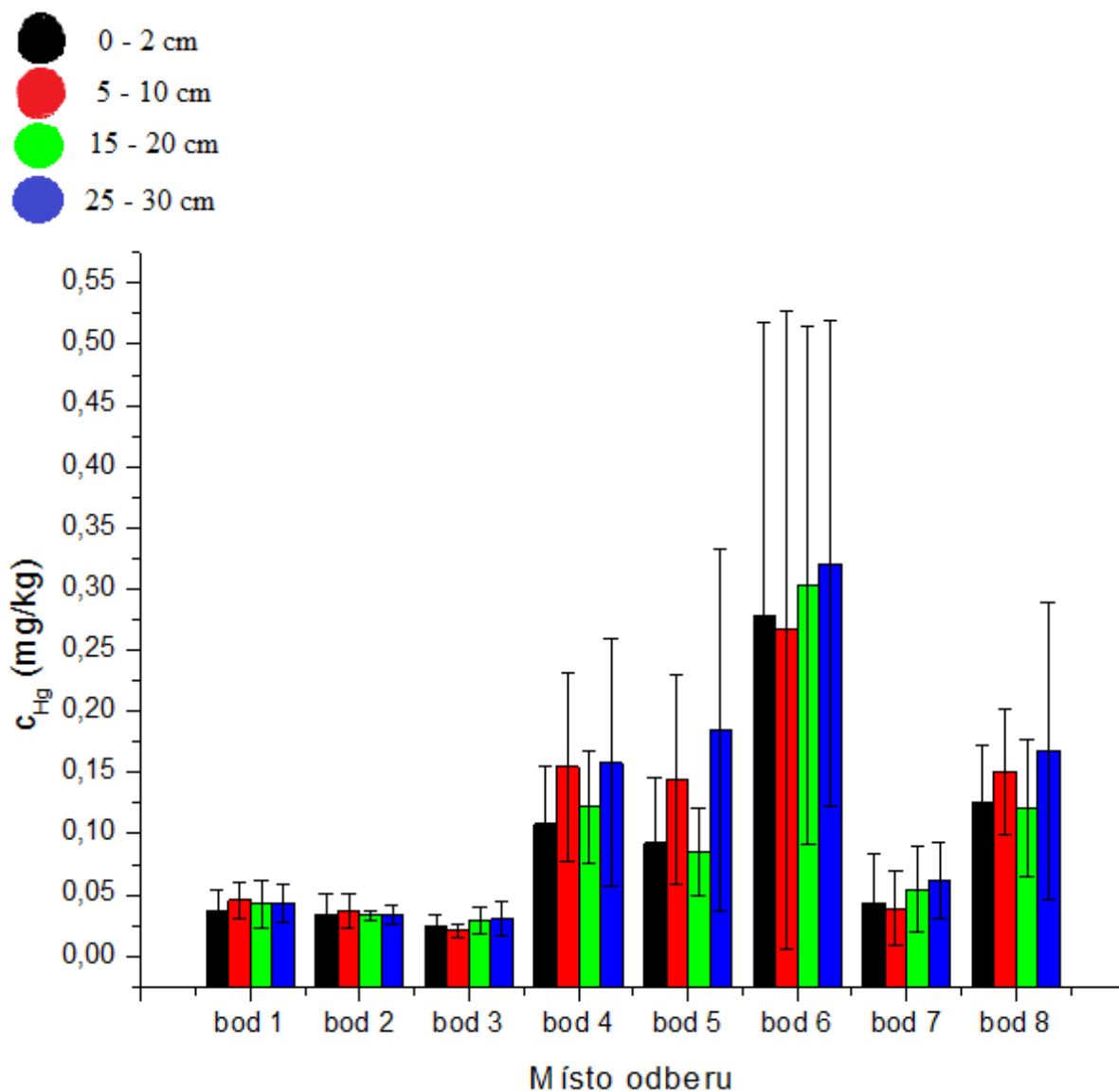
Jednotlivé vzorky byly proměřovány vždy třikrát za sebou. Z výsledků byla následně vypočítána průměrná hodnota (T-Hg) a směrodatná odchylka měření (Sd).

Průběžně byl vedle vzorků sedimentů analyzován blank (demineralizovaná voda), aby nedocházelo k paměťovému efektu, a certifikované referenční materiály (CRM No. 7001 a CRM No. 7004) z důvodu kontroly přesnosti naměřených dat.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Stanovení celkového obsahu rtuti v sedimentech

Obr. 6. porovnává průměrné hodnoty T-Hg v sedimentech odebíraných v období od listopadu 2013 do června 2014 z lokalit č. 1 až 8. Z grafu vyplývá, že vyšší obsahy rtuti jsou v lokalitách na Tismenickém potoce (pod nádrží Jordán) a na řece Lužnici (za soutokem Tismenického potoka).



Obrázek č. 6. Průměrný T-Hg v různých hloubkách v odběrových lokalitách za období XI. 2013-VI. 2014

4.1.1 Lokality před nádrží Jordán

Lokality před nádrží Jordán vyskytující se na Košínském potoce byly z hlediska obsahu rtuti velmi čisté. Jejich celkový obsah rtuti odpovídal hodnotám přirozeného

pozadí. Podle kritérií z USA a Kanady jsou všechny hodnoty koncentrací z těchto lokalit pod hodnotou ERL a TEL (viz kapitola 2.1.11.1)

Průměrná koncentrace v lokalitě č. 1 byla 0,0423 mg/kg (vypočteno ze všech hloubek a měsíců). Nejvyšší průměrná hodnota T-Hg byla v hloubce 5-10 cm 0,0460 mg/kg \pm 0,0147. Naopak nejnižší průměrná hodnota byla v hloubce 0-2 cm 0,0370 mg/kg \pm 0,0170 (viz obr. č. 6 a Přílohy č. 1). Kdybychom nebrali průměrné hodnoty, ale hodnoty z jednoty z jednotlivých měsíců, tak nejvyšší koncentrace Hg byla 0,0811 mg/kg \pm 0,0049 v červnu r. 2014 v 15-20 cm. Nejnižší koncentrace byla 0,0151 mg/kg \pm 0,0101 také v červnu 2014 v 0-2 cm (viz Přílohy č. 2.).

Na soutoku Košínského a Radimovického potoka byly hodnoty koncentrace Hg ještě nižší než pod Košínskou přehradou. Průměrná koncentrace zde byla 0,0343 mg/kg. Nejvyšší průměrná hodnota T-Hg zde dosahovala 0,0370 mg/kg \pm 0,0140 v hloubce 5-10 cm, nejnižší průměrná hodnota byla 0,0331 mg/kg \pm 0,0036 v 15-20 cm (viz obr. č. 6 a Přílohy č. 1.). V rámci měření v jednotlivých měsících byla nejvyšší hodnota naměřena v květnu 2014, a to 0,0473 mg/kg \pm 0,0021 v 25-30 cm. Nejnižší koncentrace byla naměřena v červnu 2014 v hloubce 0-2 cm 0,0162 mg/kg \pm 0,0003 (viz Přílohy č. 3.).

Třetí odběrovou lokalitou před nádrží Jordán byl zvolen Malý Jordán. Toto odběrové místo vykazovalo ze všech odběrových lokalit nejnižší hodnoty koncentrace Hg. Průměrná koncentrace rtuti zde dosahovala 0,0265 mg/kg. Průměrné hodnoty T-Hg popisuje obr. č. 6 a Přílohy č. 1. Nejvyšší hodnota byla naměřena v únoru 2014 v hloubce 15-20 cm 0,0422 mg/kg \pm 0,0018. Nejnižší koncentrace byla v červnu 2014 v hloubce 25-30 cm 0,0117 \pm 0,0006 (viz Přílohy č. 4.)

4.1.2 Lokality pod nádrží Jordán

Místa odběrů vzorků pod nádrží Jordán vykazovala vyšší hodnoty koncentrací Hg než lokality nad Jordánem (viz obr. č. 6.). Nejvyšší hodnoty T-Hg vykazovala lokalita č. 6 (Tismenický potok před soutokem s řekou Lužnicí). Tato skutečnost dokazuje transport sedimentu spojený s jeho ukládáním. Jelikož byly vzorky odebírány téměř 1 rok po havárii (prosinec 2012), bylo možné předpokládat vyšších obsahů rtuti v lokalitách vzdálenějších od nádrže Jordán, což se mimo jiné potvrdilo.

Tismenický potok pod nádrží Jordán (lokalita č. 4) dosahuje průměrné koncentrace 0,1357 mg/kg. Nejvyšší hodnota průměrného T-Hg byla v hloubce 25-30cm 0,1582 mg/kg \pm 0,1017, naopak nejnižší v hloubce 0-2 cm 0,1080 mg/kg \pm

0,0468 (viz Přílohy č. 1. a obr. č. 6). Nejvyšší T-Hg byl naměřen v dubnu 2014 v hloubce 25-30 cm $0,3092 \text{ mg/kg} \pm 0,0359$. Nejnižší koncentrace v této lokalitě byla v 25-30 cm v červnu 2014 $0,0480 \text{ mg/kg} \pm 0,0034$ (viz Přílohy č. 5. a obr. č. 8.).

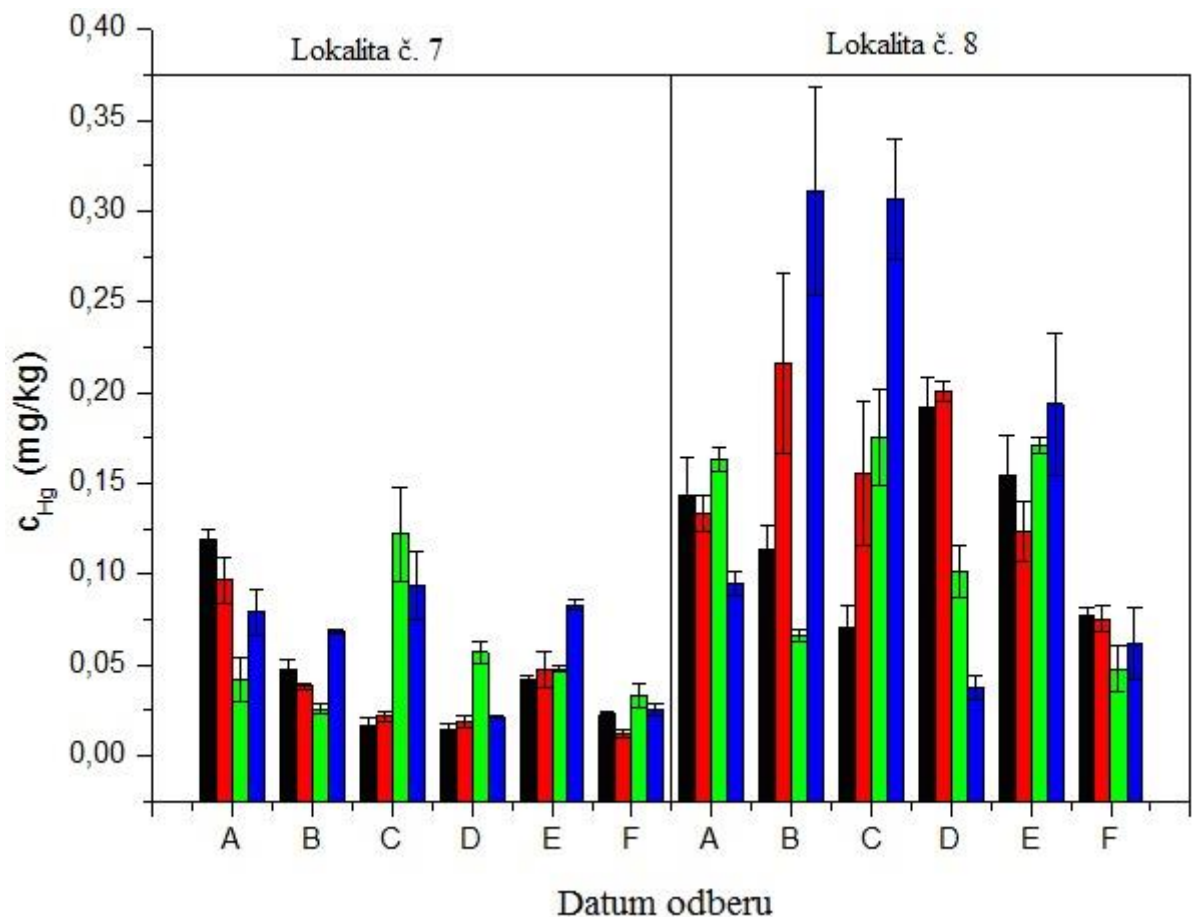
Lokalita č. 5 (Tismenický potok 0,5 km od Jordánu) vykazuje v průměru nižší obsah rtuti, a to $0,1267 \text{ mg/kg}$, než lokalita č. 4. Nicméně nejvyšší hodnota průměrného T-Hg byla v hloubce 25-30 cm $0,1846 \text{ mg/kg} \pm 0,1475$ (viz Přílohy č. 1. a obr. č. 6). Nejvyšší koncentrace zde byla zjištěna v prosinci 2013 v hloubce 25-30 cm a dosahovala hodnoty $0,3491 \text{ mg/kg} \pm 0,0218$. Nejnižší koncentrace zde dosahovala hodnoty $0,0259 \text{ mg/kg} \pm 0,0032$ v červnu 2014 v nejmenší hloubce 0-2 cm (viz Přílohy č. 6. a obr. č. 9.).

Tismenický potok před vyústěním do řeky Lužnice (lokalita č. 6) vykazuje ze všech lokalit nejvyšší obsahy rtuti v sedimentu. Průměrná hodnota Hg (ze všech hloubek a měsíců) zde činila $0,2923 \text{ mg/kg}$. Nejvyšší průměrná koncentrace byla v 25-30 cm $0,3203 \text{ mg/kg} \pm 0,1985$. Nejnižší průměrná koncentrace byla v 25-30 cm $0,2669 \text{ mg/kg} \pm 0,2634$ (viz Přílohy č. 1. a obr. č. 6). Nejvyšší koncentrace zde byla zjištěna v květnu 2014 v hloubce 5-10 cm a dosahovala hodnoty $1,0365 \text{ mg/kg} \pm 0,0398$. Nejnižší koncentrace zde dosahovala hodnoty $0,0462 \text{ mg/kg} \pm 0,0839$ v červnu 2014 v nejmenší hloubce 0-2 cm (viz Přílohy č. 7. a obr. č. 10.).

Lokalita č. 7 a 8 se vyskytovaly na řece Lužnici. Lokalita č. 7 vykazovala nižší obsah rtuti než lokalita č. 8, což znázorňuje obr. č. 7. To potvrzuje náš předpoklad, že se sedimenty z Jordánu při havárii v prosinci 2012 a v červnu 2013 dostaly do Tismenického potoka a následně i do řeky Lužnice.

Průměrná koncentrace v lokalitě č. 7 je $0,0500 \text{ mg/kg}$. Sedimenty odebírané z Lužnice před soutokem potoka mají nejvyšší průměrnou koncentraci Hg $0,0620 \text{ mg/kg} \pm 0,0307$, naopak nejnižší je $0,0393 \text{ mg/kg} \pm 0,0311$ (viz Přílohy č. 1. a obr. č. 6.). Nejvyšší koncentrace byla zjištěna v listopadu 2013 v hloubce 0-2 cm $0,1194 \text{ mg/kg} \pm 0,0057$. Nejnižší hodnota byla v červnu v hloubce 5-10 cm $0,0121 \text{ mg/kg} \pm 0,0018$ (viz Přílohy č. 8. a obr. č. 7.).

Průměrná koncentrace v lokalitě č. 8 je $0,1411 \text{ mg/kg}$. Lužnice po soutoku s potokem vykazuje nejvyšší průměrnou koncentraci Hg $0,1676 \text{ mg/kg} \pm 0,1214$, naopak nejnižší je $0,1210 \text{ mg/kg} \pm 0,0564$ (viz Přílohy č. 1. a obr. č. 6.). Nejvyšší koncentrace byla zjištěna v prosinci 2013 v největší hloubce $0,3105 \text{ mg/kg} \pm 0,0573$. Nejnižší hodnota byla naměřena v červnu 2014 v hloubce 25-30 cm $0,0377 \text{ mg/kg} \pm 0,0066$ (viz Přílohy č. 9. a obr. č. 11.).



Obrázek č. 7. Porovnání T-Hg rtuti v různých hloubkách na řece Lužnici před a po soutoku Tismenického potoka za období období XI. 2013-VI. 2014

(A = 8. 11. 2013, B = 6. 12. 2013, C = 23. 2. 2014, D = 12. 4. 2014, E = 30. 5. 2014, F = 31. 6. 2014)

Koncentrace Hg v sedimentech z lokalit č. 4, 5 a 8 odpovídají obsahu tohoto prvku v sedimentech z vodní nádrže Římov (až 0,3487 mg/kg), která se vyskytuje rovněž v Jižních Čechách (Švehla et al., 1999).

Kutná, 2005 v minulosti na Jordánu prováděla komplexní rozbor rizikových prvků ve vodě i v sedimentech. Obsah rtuti ve vodě z Jordánu byl celkem nízký. Odpovídal limitu A (tj. koncentraci Hg v povrchových vodách) a jakosti vody I (tedy čisté vodě) podle Metodického pokynu MŽP v povrchových vodách (1996). V sedimentech byly hodnoty koncentrace Hg vyšší. Nejvyšší obsah Hg byl zjištěn v nejhlubším místě (v místě, odkud byly vyplaveny sedimenty při havárii r. 2012) (4,1 a 4,7 mg/kg) v hloubce 0-3 a 6-11 cm. V dalších hloubkových profilech byla koncentrace v rozmezí od 0,9 do 1,8 mg/kg. Nejvyšší naměřená hodnota byla zjištěna v hrázové části u Sladovny (před vybudovanou provizorní hrázkou) 15,5 mg/kg. V ostatních profilech se tato hodnota nepotvrdila, takže lze tuto výchytku přičíst komunální kontaminaci.

Nejméně zatíženou lokalitou byla přítoková část. Výsledky Kutné se shodovaly s hodnotami zjištěné Gergelem, 2004.

Výsledky Kutné, 2005 a Gergela, 2004 jsou vyšší než výsledky v této práci, ale lze s jistotou říci, že se sedimenty z údolní nádrže Jordán dostaly do Tismenického potoka a následně do řeky Lužnice. V závislosti na čase od havárie se různým způsobem akumulovaly, vymývaly a transportovaly. Na druhou stranu zajímavější by bylo, zjišťovat koncentraci Hg v sedimentech ihned po havárii. Lze předpokládat, že by se hodnoty koncentrací téměř shodovaly s výsledky těchto prací.

Kubecová a Švehla, 2008 na Jordánu posuzovali obsah rtuti v tkáních ryb. Došlo k překročení bývalých hygienických limitů ve svalovině (0,1 mg Hg čisté hmotnosti) u všech tkání nepravých ryb (Vyhláška č. 53/2002 Sb.). Nicméně nedošlo k překročení současného limitu (Vyhláška č. 305/2004 Sb.). Z výsledků je zřejmá pětinasobná vyšší akumulace rtuti v rybách v Jordánu než na Košínské přehradě. To souvisí s interakcí voda-sediment-vodní organismy. I v mé práci se jeví sedimenty pod Košínskou přehradou jako velmi čisté. Naopak vyšší obsahy byly ze sedimentů vyplavených z Jordánu.

Maříková, 2008 ve své práci stanovovala obsah rtuti v sedimentech ve vodní nádrži Lipno. Nejvyšší obsahy Hg byly zjištěny v přítokové části (až 0,1955 mg/kg \pm 0,0079). Sedimenty v oblasti horního toku Vltavy pod Lenorou (sklářská výroba) měly nejvyšší hodnotu koncentrace rtuti (až 0,1234 mg/kg \pm 0,0039). Sedimenty z Jordánu jsou více zatížené než sedimenty z Lipna nebo z Vltavy pod Lenorou. V oblasti lokalit č. 4, 5 a 8 jsou obsahy vyšší téměř dvojnásobně. Pokud bychom tyto hodnoty porovnali s lokalitou č. 6 (nejvíce zatížená), jsou hodnoty koncentrací Hg vyšší pětinasobně.

Sunderland et al., 2012 zkoumali koncentraci u sedimentů ze zálivu Gulf of Maine. Nejvyšší koncentrace Hg v sedimentech byly nalezeny u následujících lokalit. U Bostonského přístavu hodnoty činily od 0,5-2,2 mg/kg, u sedimentů ústí Penobscotské řeky to bylo 0,2-1,45 mg/kg a třetí nejvyšší hodnoty koncentrací Hg byly nalezeny u ústí zálivu Great Bay 0,04-1,420 mg/kg. Hlavní příčinou znečištění je zde průmysl a vypouštění odpadních vod z městských center. Hodnoty zjištěné v této práci se nejvíce přibližují hodnotám v zálivu Great Bay a ústí Penobscotské řeky.

Boszke et al., 2004 zkoumali koncentrace těžkých kovů na řece Odra v Polsku a zjištěné koncentrace Hg byly od 0,12-2,99 mg/kg. Největší koncentrace Hg byla nalezena na soutoku Odry a řeky Cybinka na 566. říčním km (2,99 mg/kg). Ani nejvyšší koncentrace z nejvíce zatížené lokality v této práci (lokality č. 6) nedosahuje této

hodnoty. Nicméně se shoduje s hodnotami koncentrací na jiných odběrových místech na řece Odře. Lokalita č. 6 nejvíce odpovídá sedimentům, které byly odebírány na 619. říčním km a 550. říčním km na řece Odře.

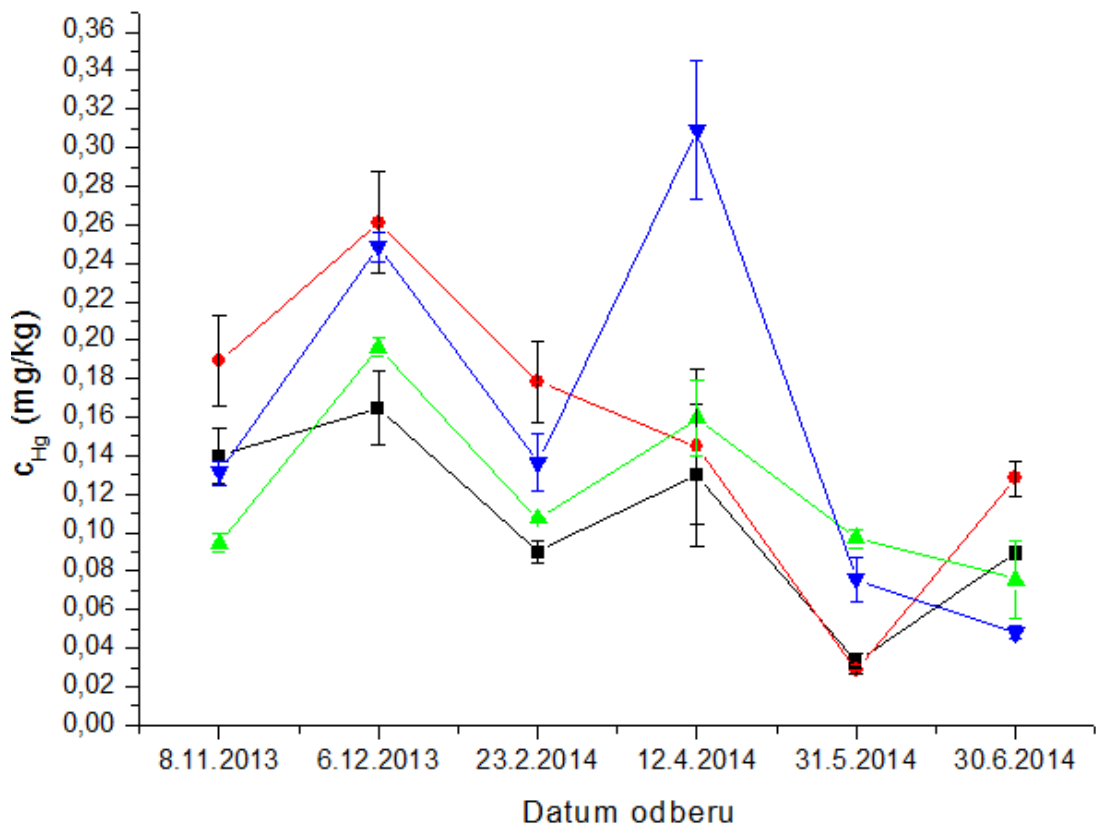
Kdybychom porovnávali naměřené hodnoty z této práce s hodnotami koncentrací v sedimentech v jiných evropských řekách, tak by lokalita č. 3 0,0265 mg/kg téměř odpovídala nejnižší koncentraci Hg nalezené v řece Ob v Rusku (0,02 mg/kg). Lokality č. 4, 5 odpovídají koncentracím naměřeným na Rýnu (0,4 mg/kg) a na řece Neckar v Německu (0,3 mg/kg). Lokalita č. 6 vykazuje vyšší hodnoty Hg než řeka Sheldt v Belgii (0,46 mg/kg), naopak má nižší koncentrace než řeka Warta v Polsku (1,55 mg/kg) (Boszke et al., 2004).

4.2 Závislost obsahu Hg na čase

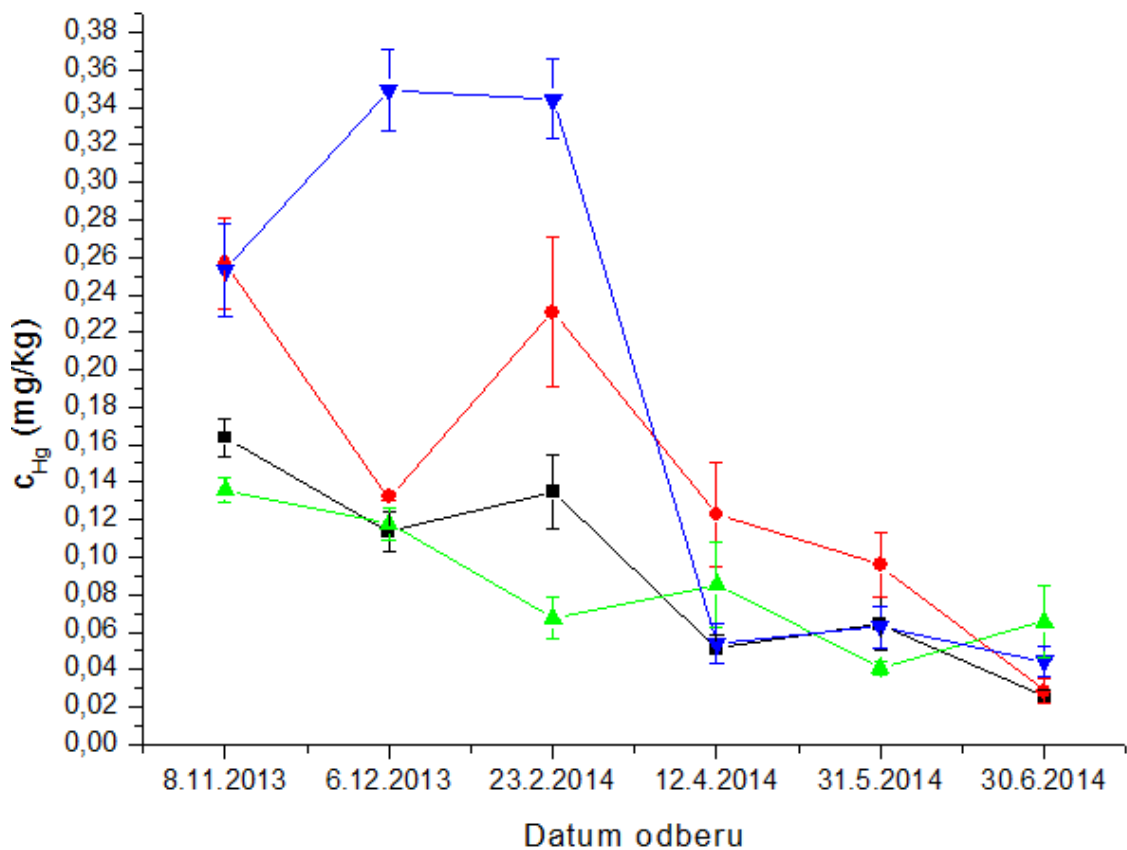
Z grafů na obr. č. 8 až 11 vyplývá, že na lokalitách č. 4 a 5 koncentrace Hg do dubna 2014 narůstá a potom klesá. Na lokalitě č. 6 jde o opačný trend. Vyšší koncentrace byly zjištěny až od března 2014. Tím lze dokázat transport sedimentů z lokalit vyskytujících se nad lokalitou č. 6. U vzorků odebraných z řeky Lužnice za soutokem potoka byly nejvyšší koncentrace zjištěny od prosince do května. Lze předpokládat, že by zde mohly být zjištěny vyšší obsahy rtuti od srpna 2014, jelikož by došlo k transportu sedimentů z lokality č. 6 do lokality č. 8.

Nejvyšší obsahy rtuti byly akumulovány v hloubce 25-30 cm, což můžeme vidět i na obrázku č. 6, což se neshoduje s výsledky zjištěnými Kutnou, 2005. V sedimentech odebíraných v nádrži Jordán se největší množství Hg akumulovalo v hloubce 0-3 cm a 6-11 cm. To může být způsobeno, že vzorky Kutné, 2005 byly odebírané ze stojaté vody a mé vzorky jsou z tekoucí vody.

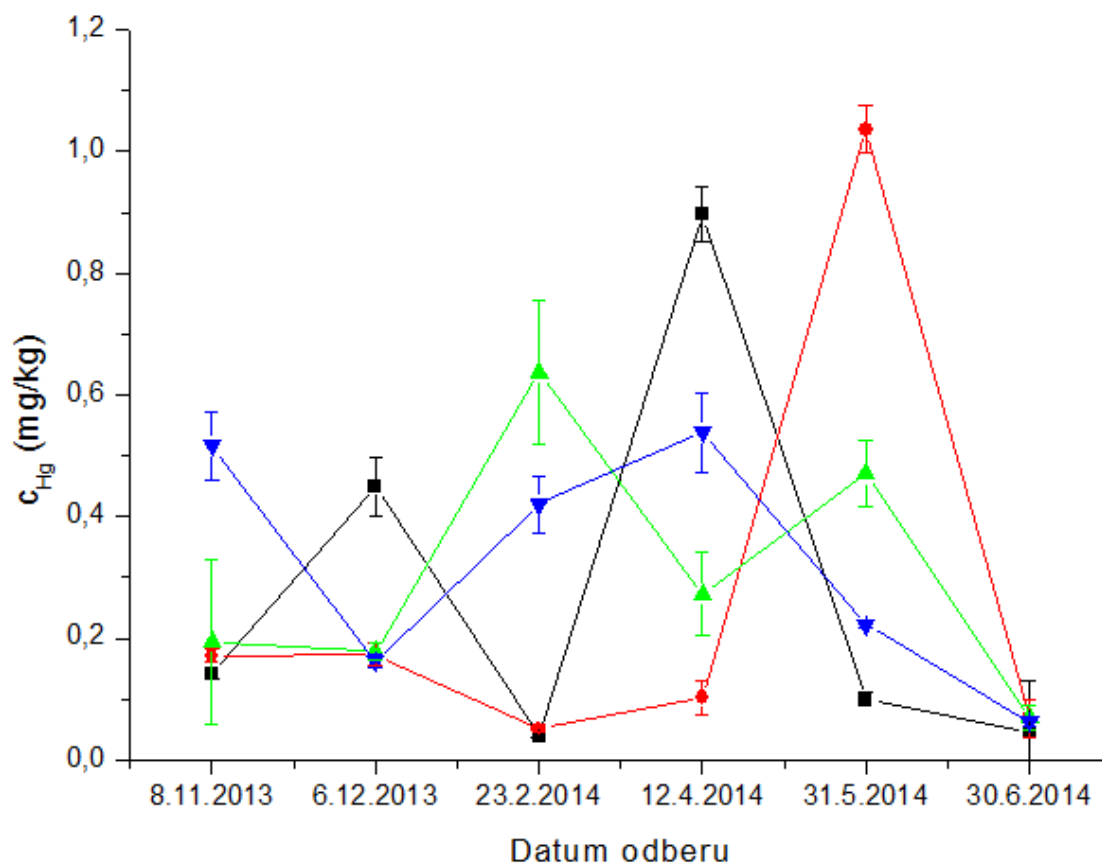
Následující grafy popisují závislost obsahu rtuti na datu odběru. Barvy hloubek odpovídají označení, které je popsáno na obr. č. 6.



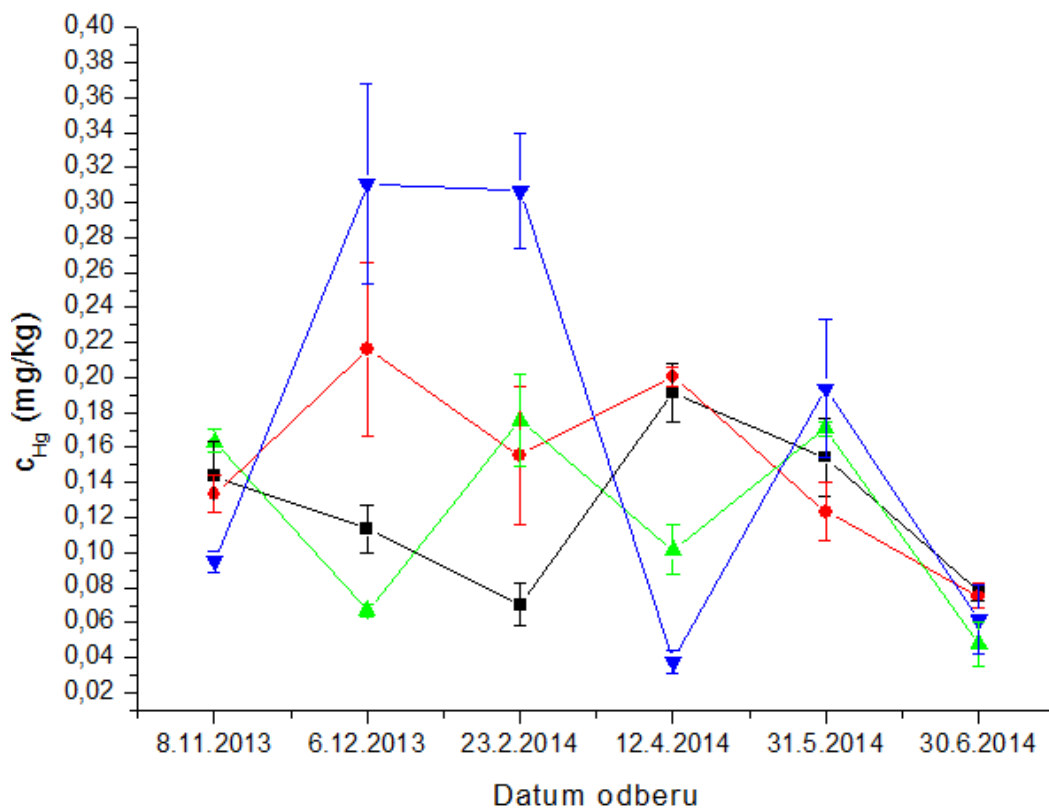
Obrázek č. 8. Závislost obsahu rtuti na datu odběru v lokalitě č. 4



Obrázek č. 9. Závislost obsahu rtuti na datu odběru v lokalitě č. 5



Obrázek č. 10. Závislost obsahu rtuti na datu odběru v lokalitě č. 6



Obrázek č. 11. Závislost obsahu rtuti na datu odběru v lokalitě č. 8

4.3 Stanovení míry znečištění rtutí jednotlivých lokalit

Jak už jsem se zmínila v kapitole 4.1.1, vzorky odebírané nad nádrží Jordán byly z hlediska obsahu rtuti nezatížené tímto rizikovým prvkem. Koncentrace v těchto místech odpovídala hodnotám přirozeného pozadí tohoto prvku.

Lokalita č. 4, 5, 6 a 8 vykazují vyšší hodnoty T-Hg. Nicméně lokalita č. 4 s nejvyšší koncentrací $0,3092 \text{ mg/kg} \pm 0,0359$ v dubnu 2014 v 25-30 cm odpovídá limitu A, tedy přirozeným obsahům tohoto prvku v prostředí. Přesahuje však hodnoty ERL a TEL (pro posouzení kontaminace v USA a Kanadě), které představují negativní vliv na bentické organismy vzácně a hodnotu prahu účinku na organismy (viz kapitola 2.1.11.1).

Lokalita č. 5 s nejvyšší koncentrací $0,3491 \text{ mg/kg} \pm 0,0218$ v prosinci 2013 také odpovídá limitům A (Metodický pokyn MŽP v sedimentech, 1996). Překračuje však opět limit dané hodnotou ERL a TEL.

Lokalita č. 6, u které byly hodnoty koncentrace nejvyšší až $1,0365 \text{ mg/kg} \pm 0,0398$ v květnu 2014 v 5-10 cm, přesahuje limit A a odpovídá mírnému zvýšení zátěže tímto prvkem. Přesahuje i limit daný Vyhláškou č. 13/1994 Sb. $0,6 \text{ mg}$ pro lehké půdy a $0,8 \text{ mg}$ pro ostatní půdy. Tyto sedimenty nesmí být použity podle Vyhlášky č. 257/2009 Sb. na zemědělské půdy. I zde hodnoty překračují kritéria ERL a TEL a dokonce i vyšší limit ERM a PEL, což znamená častý negativní účinek na bentické organismy (přes 50 %) a pravděpodobný účinek na organismy (viz kapitola 2.1.11.1).

Lokalita č. 7 opět odpovídá limitu A a koncentrace Hg zde představuje hodnoty přirozeného výskytu tohoto prvku. Ačkoli lokalita č. 8 vykazuje vyšší hodnoty T-Hg než lokalita 7, ani zde nebyla přesažena hodnota odpovídající limitu A. I zde však došlo přesahu limitních hodnot ERL a TEL.

Borovec et al., 2001 tvrdí, že znečištění Jordánu (voda i sedimenty) bylo v minulosti způsobeno splachy ze zemědělských pozemků a průsaky nevyhovujících žump. Před 35 lety byla voda z Jordánu znehodnocena vypláchnutím cisterny s jedovatým postřikem. K znečištění také přispívá autokempink u Malého Jordánu. Další příčinou kontaminace bylo vypouštění nebezpečných látek vlivem nákladové vlečky jihozápadní dráhy ČD, která je v těsné blízkosti. Jakost vody a sedimentů může být ovlivněna blízkostí frekventovaných silnic a vypouštěním rybníků v povodí.

5 ZÁVĚR

Na údolní nádrži Jordán byl v minulosti prováděn komplexní monitoring rizikových prvků ve vodě a v sedimentech (Kutná, 2005). Vodní sediment ukazuje kontaminaci dané lokality lépe než voda. V sedimentu byla nejvyšší koncentrace Hg zjištěna 4,7 mg/kg v hloubce 6-11 cm v odběrovém místě, odkud byly sedimenty spláchnuty při havárii v důsledku protržením provizorní hráze. Výrazné znečištění tímto prvkem je způsobeno zemědělskou činností, atmosférickými srážkami, které způsobují vymývání zemědělských půd a zanesení tímto prvkem (Borovec et al., 2001).

Tato práce se zabývá zjištěním obsahu Hg v kalech vyplavených z Jordánu v důsledku havárií v prosinci 2012 a v červnu 2013. V období od listopadu 2013 do června 2014 zde byly odebírány vzorky z osmi odběrových lokalit ve čtyř různých hloubkách. Zpracované vzorky byly měřeny na atomovém absorpčním spektrometru AMA – 254.

Tři lokality byly zvoleny jako kontrolní (na Košínském potoce před nádrží Jordán). Obsahy rtuti v těchto lokalitách byly velmi nízké a odpovídaly obsahům přirozeného prostředí.

Dalších pět odběrových míst bylo zvoleno pod nádrží Jordán, kam se dostaly sedimenty z Jordánu. Obsahy Hg zde byly značně vyšší než u kontrolních lokalit. Nicméně hodnoty v lokalitách z Tismenického potoka a z řeky Lužnice nepřekračovaly limity dané vyhláškami MŽP a podle Metodického pokynu MŽP z r. 1996 a odpovídaly přirozeným obsahům. Pouze jediná lokalita (před soutokem potoka a řeky) vykazovala vyšší hodnoty tohoto prvku. Nejvyšší koncentrace byla naměřena v květnu v hloubce 5-10 cm a činila $1,0365 \text{ mg/kg} \pm 0,0398$. Tento obsah překročil limity dané vyhláškami č. 13/1994 Sb. a č. 257/2009 Sb. Přesahuje i limit A (Metodický pokyn MŽP z r. 1996) a odpovídá mírnému zvýšení zátěže tímto prvkem. Z toho vyplývá, že by tyto sedimenty neměly být použity na zemědělské půdy a mělo by se zamezit případnému prosáknutí tohoto prvku do podzemních vod. Vyšší nárůst Hg byl zjištěn od března, což vypovídá o pohyblivosti tohoto prvku v Tismenickém potoku, jelikož tato hodnota byla zjištěna po roční prodlevě od druhé havárie. Vyšší obsahy Hg v sedimentech by bylo možné očekávat po měření ihned po havárii a zřejmě by odpovídaly hodnotám Kutné 2005 a Gergela 2004.

Z řeky Lužnice byly odebírány vzorky z lokality před a za soutokem Tismenického potoka. Jedna lokalita tedy sloužila jako kontrolní, kde byly obsahy vždy nižší než po soutoku. Nicméně obsahy Hg na obou lokalitách odpovídaly hodnotám přirozeného pozadí výskytu tohoto prvku. Lze předpokládat, že se rtuť z Tismenického potoka před soutokem řeky Lužnice vymyla. Tím mohlo dojít k transportu a následné akumulaci Hg. To by zřejmě vedlo k nárůstu obsahu Hg zejména od srpna 2014 v Lužnici za soutokem.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

6.1 Odborné publikace

ADÁMEK, Z., HELEŠIC, J., MARŠÁLEK, B., RULÍK, M., 2010. *Aplikovaná hydrobiologie. 2. vydání.* České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 57; 82; 289.

ALBRECHT, J. A KOL., 2003. *Českobudějovicko, Chráněná území České republiky, svazek VIII.* Praha, Agentura ochrany přírody a krajiny ČR a EkoCentrum Brno, s. 417.

BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J., 1984. *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. 1. vydání.* Praha, Avicenum, s. 264.

BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. (1995): *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. 2. vydání.* Praha, Avicenum, s. 288.

BICANOVÁ, M., 2005. *Použití metody ekomorfologického monitoringu v povodí Košínského potoka s pomocí nástrojů GIS.* [Diplomová práce]. Praha, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.

BOROVEC, J., HEJZLAR, J., PORCAL, P., ŽALOUDEK, J., PORCALOVÁ, P., 2001. Podaří se zvrátit eutrofizaci vodárensky využívané nádrže Jordán?. Sborník konference *Pitná voda 2001*, České Budějovice, W&ET Team, s. 283-288.

BOSZKE, L., SOBCZYŃSKI, T., GŁOSIŃSKA, G., KOWALSKI, A., SIEPAK, J., 2004. Distribution of mercury and other heavy metals in bottom sediments of the middle Odra river (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 13 (5): 495-502.

CIBULKA, J. A KOL., 1991. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře.* Praha, Academia, s. 432.

COTTON, F.A., WILKINSON, G., 1973. *Anorganická chemie.* Praha, Academia, s. 583.

ČERNÁ, M., 2004. Opatření mezinárodních institucí a České republiky k omezování rizika znečišťování životního prostředí rtutí. *Chemické listy*, 98: 916-924.

DRBAL, K., KRÍŽEK, M., 1999. *Analytická chemie.* České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, s. 118.

GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A., 1993. *Chemie prvků II.* Praha, Informatorium, s. 1490.

HESLOP, R.B., JONES, K., 1982. *Anorganická chemie – průvodce pro pokročilé studium*. Praha, SNTL, s. 764.

HETEŠA, J., KOČKOVÁ, E., 1997. *Hydrochemie*. Brno, Mendlova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, s. 84.

HLÓDÁK, M., MATÚŠ, P., URÍK, M., 2014. Geochémia ortuti a analytické metódy stanovenia a frakcionácie ortuti v pôdach a rastlinách. *Chemické listy*, 108: 1119-1124.

HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK, J. A KOL., 1987. *Analytická chemie*. Praha, Nakladatelství technické literatury, s. 286; 505.

HOUSEROVÁ, P., JANÁK, K., KUBÁŇ, P., PAVLÍČKOVÁ, J., KUBÁŇ, V., 2006. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické listy*, 100: 862-876.

KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J., 2002. Těžké kovy v půdě a jejich toxicita. *Chemické listy*, 96: 611-61.

KALÁČ, P., TRÍSKA, J., 1998. *Chemie životního prostředí*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, s. 34; 121.

KLIKORKA, J., HÁJEK B., VOTINSKÝ J., 1985. *Obecná a anorganická chemie. 1. vydání*. Praha, SNTL, s. 568.

KOMÁREK, J., 2000. *Atomová absorpční spektrometrie. 1. vydání*. Brno, Masarykova univerzita, s. 85.

KOPLÍK, R., ČURDOVÁ, E., MESTEK, O., 1997. Specializace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*, 91: 38-47.

KUBECOVÁ, J., ŠVEHLA, J., 2008. Obsah rtuti v rybách z údolní nádrže Jordán. Sborník konference *Pitná voda 2008*, České Budějovice, W&ET Team, s. 401-406

KUTNÁ, M. 2005. *Dynamika výkyvů koncentrací rizikových prvků ve vodě nádrže Jordán v Táboře*. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra chemie.

LELLÁK, J., KUBÍČEK, F., 1992. *Hydrobiologie*. Praha, Univerzita Karlova, Karolinum, s. 172.

LOCHOVSKÝ, P., 1993. K problematice těžkých kovů v hydrosféře. *Planeta*, 1: 22-23.

MAGGI, C., BERDUCCI, M. T., BIANCHI, J., GIANI, M., CAMPANELLA, L., 2009. Methylmercury determination in marine sediment and organism by Direct Mercury Analyser. *Analytica Chimica Acta*, 641: 32-36.

MALIŠOVÁ, K., MESTEK, O., 2012. Příprava vzorků biologického původu pro specializační analýzu rtuti pomocí plynové a kapalinové chromatografie. *Chemické listy*, 106: 1034-1041.

MARŠÁLEK, P., 2006. Methylrtuť ve vodních ekosystémech. *Bulletin VÚRH Vodňany*, 42: 117-124.

MARŠÁLEK, P., SVOBODOVÁ, Z., RANDÁK, T., 2005. Mercury and methylmercury contamination of fish from Skalka reservoir: A case study. *Acta Veterinaria Brno*, 74: 427-434.

MARÍKOVÁ, H., 2008. *Výskyt rtuti a olova v sedimentech horního toku Vltavy a nádrže Lipno*. [Diplomová práce]. České Budějovice, Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra chemie.

MUCK, A., 2006. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Academia, s. 407.

PITTER, P., 1999. *Hydrochemie*. Praha, VŠCHT, s. 128.

PLZÁK, Z., 2009. Jak překládat precision, accuracy a trueness?, In: Z. PLZÁK, ed. *Metodické listy*, Praha, EURACHEM-ČR.

RANDALL, P. M., CHATTOPADHYAY, S., 2013. Mercury contaminated sediment sites-An evaluation of remediation options. *Environmental Research*, 125: 131-149.

REMY, H., 1971. *Anorganická chemie II. díl*. Praha, SNTL, s. 465.

REZA, R., SINGH, G., 2010. Assessment of heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *International Journal of Environment Science and Technology*, 7 (4): s. 785-792.

SUNDERLAND, E. M., AMIRBAHMAN, A., BURGESS, N.M., DALZIEL, J., HARDING, G., JONES, S.H., KAMAI, E., KARAGAS, M., SHI, X., CHEN, C.Y., 2012. Mercury sources and fate in the Gulf of Maine. *Environmental Research*, 119: 27-41.

SYSALOVÁ, J., KUČERA, J., FIKRLE, M., DRTINOVÁ, B., 2013. Determination of the total mercury in contaminated soils by direct solid sampling atomic absorption spectrometry using an AMA-254 device and radiochemical neutron activation analysis. *Microchemical Journal*, 110: 691-694.

ŠVEHLA, J., DRBAL, K., BASTL, J., MIKULÁŠ R., HEZINA, T., 1999. Distribuce některých rizikových kovů ve vodě a sedimentech vodárenské nádrže Římov u Českých Budějovic. Sborník konference *Pitná voda 1999*, České Budějovice, W&ET Team, s. 379-384.

TUČEK, M., BENCKO, V., KRÝSL, S., 2007. Zdravotní rizika ze zubních amalgámů. *Chemické listy*, 101: 1038-1044.

ULLRICH, S.M., TANTON, T.W., ABDRAŠITOVA, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. Critical Review. *Environmental Science and Technology*, 31: 241-293.

VELÍŠEK, J., SVOBODOVÁ, Z., BLAHOVÁ, J., MÁCHOVÁ, J., STARÁ, A., DOŠÍKOVÁ, R., ŠIROKÁ, Z., MODRÁ, H., VALENTOVÁ, O., RANDÁK, T., ŠTĚPÁNOVÁ, S., KOCOUR KROUPOVÁ, H., MARŠÁLEK, P., GRABIC, R., ZUSKOVÁ, E., BARTOŠKOVÁ, M., STANCOVÁ, V., 2014. *Vodní toxikologie pro rybáře*. Vodňany, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 467.

WON, J.H., PARK, J.Y., LEE, T.G., 2007. Mercury emissions from automobiles using gasoline, diesel, and LPG. *Atmospheric environment*, 4: s. 7547–7552.

6.2 Internetové odkazy

<http://www.turistika.cz/vylety/mesto-tabor> „staženo dne 12. 2. 2015“.

<http://cs.wikipedia.org/wiki/T%C3%A1bor> „staženo dne 12. 2. 2015“.

<http://www.taborsko.cz/docstore/zasady-protipovodnove-politiky.pdf>
„staženo dne 12. 2. 2015“.

http://taborczech.eu/vismo/o_utvar.asp?id_org=16470&id_u=1580 „staženo dne 12. 2. 2015“.

<http://www.taborjinak.cz/index.php/temata/17-jordan/46-vodni-nadrz-jordan>
„staženo dne 12. 2. 2015“.

[http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_\(T%C3%A1bor\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Jord%C3%A1n_(T%C3%A1bor)) „staženo dne 12. 2. 2015“.

http://cs.wikipedia.org/wiki/Mal%C3%BD_Jord%C3%A1n „staženo dne 12. 2. 2015“.

http://cs.wikipedia.org/wiki/Tismenick%C3%BD_potok „staženo dne 12. 2. 2015“.

http://www.kosin.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=71 „staženo dne 13. 2. 2015“.

<http://www.topvylet.cz/index.php?detail=1015> „staženo dne 13. 2. 2015“.

http://cs.wikipedia.org/wiki/Ko%C5%A1%C3%ADnsk%C3%BD_potok „staženo dne 13. 2. 2015“.

<http://cs.wikipedia.org/wiki/Lu%C5%BEnice> „staženo dne 13. 2. 2015“.

<http://www.turistika.cz/mista/luznice-reka> „staženo dne 13. 2. 2015“.

<http://www.mapy.cz> „staženo dne 15. 1. 2015“.

<http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=2469&cid=6.html> „staženo dne 24. 2. 2015“.

<http://osel.cz/tisk.php?clanek=3502> „staženo dne 9. 3. 2015“.

http://www.chytej.cz/rybarska_vida/2037/obnova-jordanu-2011-14/ „staženo dne 9. 3. 2015“.

<http://voda.chmi.cz/hr04/kap3.html> „staženo dne 10. 3. 2015“.

<http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Rtut.pdf> „staženo dne 10. 3. 2015“.

http://voda.chmi.cz/hr04/tab_3_2.pdf „staženo dne 10. 3. 2015“.

http://voda.chmi.cz/hr04/images/m_3_10.jpg „staženo dne 10. 3. 2015“.

http://zpravy.idnes.cz/odbahneni-nadrze-jordan-0sm-/domaci.aspx?c=A121123_160322_budejovice-zpravy_khr „staženo dne 15. 3. 2015“.

http://budejovice.idnes.cz/taborem-duni-vybuchy-trhaviny-delnici-razi-vypust-pod-dnem-jordanu-1pw-/budejovice-zpravy.aspx?c=A120305_102054_plzen-zpravy_pp „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://tvstav.cz/clanek/3281-obnova-rybnika-jordan-v-tabore> „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://www.nase-voda.cz/rybari-zacali-po-181-letech-vypoustet-jordan/> „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/208985-napor-vody-prorazil-hraz-odbahnovane-nadrze-jordan/> „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/217743-pri-protrzeni-hraze-se-v-jordanu-udusilo-bahnem-16-tun-ryb/> „staženo dne 15. 3. 2015“.

http://budejovice.idnes.cz/protrzene-provizorni-hraze-jordanu-d7x-/budejovice-zpravy.aspx?c=A131211_101319_budejovice-zpravy_mav „staženo dne 15. 3. 2015“.

http://budejovice.idnes.cz/hraz-jordanu-praskla-kvuli-pocasi-firmy-nakonec-nemusi-platit-pokutu-1kt-/budejovice-zpravy.aspx?c=A131002_1983526_budejovice-zpravy_jkr „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://www.novinky.cz/domaci/303688-v-tabore-praskla-hraz-odbahnovaneho-rybnika-jordan.html> „staženo dne 15. 3. 2015“.

<http://arnika.org/historie-otrav-rtuti> „staženo dne 24. 3. 2015“.

<http://www.modrenoviny.cz/region/uohs-pry-nezpochybnil-tendr-na-odbahneni-jordanu.html> „staženo dne 20. 4. 2015“.

<http://strakonicky.denik.cz/galerie/jordan-hraz.html?mm=4207519> „staženo dne 20. 4. 2015“.

<http://strakonicky.denik.cz/galerie/jordan-hraz.html?mm=4207966> „staženo dne 20. 4. 2015“.

<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/236527-v-jordanu-se-nasla-historicka-vypust/> „staženo dne 20. 4. 2015“.

6.3 Ostatní použité dokumenty

FARA, M., 2004. *Problematika emisí rtuti*, Rešeršní studie k zakázce Technických služeb ochrany ovzduší Praha a. s. v rámci projektu MŽP VaV SM 9/14/04. Dostupné z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-1-problematika-emisi-rtuti.pdf> „staženo dne 20. 3. 2015“.

GERGEL, J., 2004. Posouzení zdravotní nezávadnosti sedimentu z údolní nádrže Jordán včetně způsobu jeho dalšího využití. *Studie pro Město Tábor, České Budějovice. Návod k obsluze AMA – 254*. 2005. Praha, Altec s.r.o., s. 131.

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. Praha 2004.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. Praha 2009.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Praha 2001.

7 PŘÍLOHY

Seznam Příloh

Příloha č. 1. Průměrné hodnoty T-Hg v daných lokalitách

Příloha č. 2. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 1 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 3. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 2 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 4. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 3 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 5. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 4 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 6. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 5 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 7. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 6 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 8. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 7 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 9. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 8 za období listopad 2013 až červen 2014

Příloha č. 10. Fotografie údolní nádrže Jordán

Příloha č. 11. Protržení provizorní hráze při odbahňování Jordánu

Příloha č. 12. Tismenický potok s kaly z údolní nádrže Jordán

Příloha č. 13. Vypuštěný a odbahňovaný Jordán

Lokalita č.	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
1	0 - 2	0,037032	0,0170
	5 - 10	0,046020	0,0147
	15 - 20	0,042914	0,0195
	25 - 30	0,043154	0,0152
2	0 - 2	0,033790	0,0171
	5 - 10	0,037044	0,0140
	15 - 20	0,033110	0,0036
	25 - 30	0,033467	0,0081
3	0 - 2	0,025258	0,0086
	5 - 10	0,020981	0,0050
	15 - 20	0,029216	0,0114
	25 - 30	0,030406	0,0137
4	0 - 2	0,107971	0,0468
	5 - 10	0,154978	0,0770
	15 - 20	0,121767	0,0461
	25 - 30	0,158192	0,1017
5	0 - 2	0,092268	0,0533
	5 - 10	0,144412	0,0854
	15 - 20	0,085524	0,0355
	25 - 30	0,184556	0,1475
6	0 - 2	0,278602	0,2389
	5 - 10	0,266915	0,2604
	15 - 20	0,303545	0,2114
	25 - 30	0,320266	0,1985
7	0 - 2	0,043987	0,0394
	5 - 10	0,039267	0,0311
	15 - 20	0,054743	0,0348
	25 - 30	0,061974	0,0307
8	0 - 2	0,125136	0,0469
	5 - 10	0,150718	0,0519
	15 - 20	0,121036	0,0564
	25 - 30	0,167552	0,1214

Příloha č. 1. Průměrné hodnoty T-Hg (T-Hg různých měsíců) v daných lokalitách

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
1/1	LISTOPAD	0 - 2	0,0540	0,0033
1/2		5 - 10	0,0472	0,0029
1/3		15 - 20	0,0308	0,0046
1/4		25 - 30	0,0249	0,0017
1/5	PROSINEC	0 - 2	0,0501	0,0060
1/6		5 - 10	0,0489	0,0027
1/7		15 - 20	0,0415	0,0068
1/8		25 - 30	0,0364	0,0029
1/9	ÚNOR	0 - 2	0,0458	0,0064
1/10		5 - 10	0,0413	0,0051
1/11		15 - 20	0,0358	0,0062
1/12		25 - 30	0,0456	0,0048
1/13	DUBEN	0 - 2	0,0405	0,0028
1/14		5 - 10	0,0727	0,0021
1/15		15 - 20	0,0406	0,0024
1/16		25 - 30	0,0310	0,0011
1/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0165	0,0037
1/18		5 - 10	0,0337	0,0035
1/19		15 - 20	0,0276	0,0018
1/20		25 - 30	0,0563	0,0061
1/21	ČERVEN	0 - 2	0,0152	0,0101
1/22		5 - 10	0,0323	0,0112
1/23		15 - 20	0,0812	0,0049
1/24		25 - 30	0,0647	0,0046
Průměrná hodnota T-Hg			0,0423	

Příloha č. 2. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 1

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
2/1	LISTOPAD	0 - 2	0,0284	0,0022
2/2		5 - 10	0,0351	0,0037
2/3		15 - 20	0,0327	0,0014
2/4		25 - 30	0,0281	0,0008
2/5	PROSINEC	0 - 2	0,0268	0,0040
2/6		5 - 10	0,0289	0,0012
2/7		15 - 20	0,0375	0,0007
2/8		25 - 30	0,0319	0,0021
2/9	ÚNOR	0 - 2	0,0389	0,0024
2/10		5 - 10	0,0410	0,0019
2/11		15 - 20	0,0347	0,0033
2/12		25 - 30	0,0252	0,0008
2/13	DUBEN	0 - 2	0,0269	0,0013
2/14		5 - 10	0,0271	0,0022
2/15		15 - 20	0,0338	0,0015
2/16		25 - 30	0,0297	0,0008
2/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0655	0,0159
2/18		5 - 10	0,0634	0,0199
2/19		15 - 20	0,0337	0,0014
2/20		25 - 30	0,0473	0,0021
2/21	ČERVEN	0 - 2	0,0162	0,0003
2/22		5 - 10	0,0267	0,0017
2/23		15 - 20	0,0264	0,0013
2/24		25 - 30	0,0387	0,0008
Průměrná hodnota T-Hg			0,0344	

Příloha č. 3. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 2

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
3/1	LISTOPAD	0 - 2	0,0402	0,0017
3/2		5 - 10	0,0219	0,0098
3/3		15 - 20	0,0162	0,0008
3/4		25 - 30	0,0217	0,0018
3/5	PROSINEC	0 - 2	0,0302	0,0012
3/6		5 - 10	0,0199	0,0025
3/7		15 - 20	0,0356	0,0011
3/8		25 - 30	0,0335	0,0010
3/9	ÚNOR	0 - 2	0,0170	0,0018
3/10		5 - 10	0,0231	0,0031
3/11		15 - 20	0,0422	0,0018
3/12		25 - 30	0,0358	0,0024
3/13	DUBEN	0 - 2	0,0201	0,0042
3/14		5 - 10	0,0173	0,0033
3/15		15 - 20	0,0353	0,0022
3/16		25 - 30	0,0521	0,0051
3/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0238	0,0024
3/18		5 - 10	0,0290	0,0030
3/19		15 - 20	0,0321	0,0013
3/20		25 - 30	0,0276	0,0013
3/21	ČERVEN	0 - 2	0,0202	0,0004
3/22		5 - 10	0,0146	0,0023
3/23		15 - 20	0,0139	0,0009
3/24		25 - 30	0,0117	0,0006
Průměrná hodnota T-Hg			0,0265	

Příloha č. 4. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 3

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
4/1	LISTOPAD	0 - 2	0,1400	0,0147
4/2		5 - 10	0,1894	0,0239
4/3		15 - 20	0,0948	0,0046
4/4		25 - 30	0,1313	0,0062
4/5	PROSINEC	0 - 2	0,1647	0,0191
4/6		5 - 10	0,2610	0,0264
4/7		15 - 20	0,1963	0,0045
4/8		25 - 30	0,2485	0,0078
4/9	ÚNOR	0 - 2	0,0900	0,0061
4/10		5 - 10	0,1782	0,0209
4/11		15 - 20	0,1074	0,0012
4/12		25 - 30	0,1366	0,0144
4/13	DUBEN	0 - 2	0,1301	0,0368
4/14		5 - 10	0,1444	0,0403
4/15		15 - 20	0,1595	0,0194
4/16		25 - 30	0,3091	0,0359
4/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0333	0,0037
4/18		5 - 10	0,0288	0,0018
4/19		15 - 20	0,0970	0,0047
4/20		25 - 30	0,0756	0,0120
4/21	ČERVEN	0 - 2	0,0898	0,0034
4/22		5 - 10	0,1281	0,0090
4/23		15 - 20	0,0756	0,0199
4/24		25 - 30	0,0480	0,0034
Průměrná hodnota T-Hg			0,1357	

Příloha č. 5. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 4

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
5/1	LISTOPAD	0 - 2	0,1637	0,0100
5/2		5 - 10	0,2568	0,0243
5/3		15 - 20	0,1360	0,0067
5/4		25 - 30	0,2529	0,0250
5/5	PROSINEC	0 - 2	0,1132	0,0107
5/6		5 - 10	0,1319	0,0020
5/7		15 - 20	0,1180	0,0087
5/8		25 - 30	0,3491	0,0218
5/9	ÚNOR	0 - 2	0,1350	0,0199
5/10		5 - 10	0,2307	0,0397
5/11		15 - 20	0,0674	0,0115
5/12		25 - 30	0,3443	0,0212
5/13	DUBEN	0 - 2	0,0513	0,0075
5/14		5 - 10	0,1228	0,0277
5/15		15 - 20	0,0853	0,0226
5/16		25 - 30	0,0539	0,0110
5/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0644	0,0144
5/18		5 - 10	0,0958	0,0167
5/19		15 - 20	0,0408	0,0032
5/20		25 - 30	0,0626	0,0110
5/21	ČERVEN	0 - 2	0,0259	0,0032
5/22		5 - 10	0,0284	0,0065
5/23		15 - 20	0,0657	0,0192
5/24		25 - 30	0,0444	0,0083
Průměrná hodnota T-Hg			0,1267	

Příloha č. 6. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 5

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
6/1	LISTOPAD	0 - 2	0,1398	0,0052
6/2		5 - 10	0,1720	0,0099
6/3		15 - 20	0,1938	0,1357
6/4		25 - 30	0,5163	0,0551
6/5	PROSINEC	0 - 2	0,4490	0,0498
6/6		5 - 10	0,1728	0,0186
6/7		15 - 20	0,1779	0,0133
6/8		25 - 30	0,1625	0,0113
6/9	ÚNOR	0 - 2	0,0396	0,0030
6/10		5 - 10	0,0513	0,0063
6/11		15 - 20	0,6375	0,1187
6/12		25 - 30	0,4204	0,0469
6/13	DUBEN	0 - 2	0,8975	0,0447
6/14		5 - 10	0,1016	0,0277
6/15		15 - 20	0,2724	0,0690
6/16		25 - 30	0,5381	0,0656
6/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0996	0,0101
6/18		5 - 10	1,0365	0,0398
6/19		15 - 20	0,4709	0,0541
6/20		25 - 30	0,2228	0,0046
6/21	ČERVEN	0 - 2	0,0462	0,0839
6/22		5 - 10	0,0674	0,0302
6/23		15 - 20	0,0688	0,0203
6/24		25 - 30	0,0616	0,0046
Průměrná hodnota T-Hg			0,2923	

Příloha č. 7. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 6

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
7/1	LISTOPAD	0 - 2	0,1194	0,0057
7/2		5 - 10	0,0969	0,0124
7/3		15 - 20	0,0420	0,0125
7/4		25 - 30	0,0791	0,0128
7/5	PROSINEC	0 - 2	0,0478	0,0052
7/6		5 - 10	0,0385	0,0016
7/7		15 - 20	0,0260	0,0028
7/8		25 - 30	0,0683	0,0013
7/9	ÚNOR	0 - 2	0,0165	0,0044
7/10		5 - 10	0,0220	0,0028
7/11		15 - 20	0,1222	0,0258
7/12		25 - 30	0,0936	0,0191
7/13	DUBEN	0 - 2	0,0145	0,0036
7/14		5 - 10	0,0186	0,0034
7/15		15 - 20	0,0572	0,0060
7/16		25 - 30	0,0218	0,0009
7/17	KVĚTEN	0 - 2	0,0426	0,0019
7/18		5 - 10	0,0475	0,0103
7/19		15 - 20	0,0478	0,0019
7/20		25 - 30	0,0833	0,0024
7/21	ČERVEN	0 - 2	0,0231	0,0013
7/22		5 - 10	0,0121	0,0018
7/23		15 - 20	0,0333	0,0063
7/24		25 - 30	0,0257	0,0035
Průměrná hodnota T-Hg			0,0500	

Příloha č. 8. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 7

Číslo vzorku	Data odběru	hloubka [cm]	T-Hg [mg/kg]	Sd [mg/kg]
8/1	LISTOPAD	0 - 2	0,1436	0,0201
8/2		5 - 10	0,1337	0,0101
8/3		15 - 20	0,1637	0,0066
8/4		25 - 30	0,0949	0,0062
8/5	PROSINEC	0 - 2	0,1137	0,0136
8/6		5 - 10	0,2160	0,0499
8/7		15 - 20	0,0667	0,0034
8/8		25 - 30	0,3105	0,0573
8/9	ÚNOR	0 - 2	0,0703	0,0122
8/10		5 - 10	0,1556	0,0394
8/11		15 - 20	0,1755	0,0266
8/12		25 - 30	0,3065	0,0329
8/13	DUBEN	0 - 2	0,1915	0,0164
8/14		5 - 10	0,2004	0,0057
8/15		15 - 20	0,1014	0,0142
8/16		25 - 30	0,0377	0,0066
8/17	KVĚTEN	0 - 2	0,1544	0,0223
8/18		5 - 10	0,1235	0,0165
8/19		15 - 20	0,1709	0,0040
8/20		25 - 30	0,1938	0,0393
8/21	ČERVEN	0 - 2	0,0773	0,0048
8/22		5 - 10	0,0752	0,0071
8/23		15 - 20	0,0480	0,0125
8/24		25 - 30	0,0619	0,0195
Průměrná hodnota T-Hg			0,1411	

Příloha č. 9. Celkový obsah rtuti v lokalitě č. 8



Příloha č. 10. Fotografie údolní nádrže Jordán

(<http://www.modrenoviny.cz/region/uohs-pry-nezpochybnil-tendr-na-odbahneni-jordanu.html>)



Příloha č. 11. Protržení provizorní hráze při odbahňování Jordánu

(<http://strakonicky.denik.cz/galerie/jordan-hraz.html?mm=4207519>)



Příloha č. 12. Tisemenický potok s kaly z údolní nádrže Jordán
(<http://strakonicky.denik.cz/galerie/jordan-hraz.html?mm=4207966>)



Příloha č. 13. Vypuštěný a odbahňovaný Jordán
(<http://www.ceskatelevize.cz/ct24/regiony/236527-v-jordanu-se-nasla-historicka-vypust/>)