

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

Analýza zdrojů kontaminace podzemních vod ČR

Diplomová práce

Bc. Adam Ježek

Technologie odpadů

prof. Ing. Radka Kodešová, CSc.

© 2022 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Analýza zdrojů kontaminace podzemních vod ČR" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 14. 4. 2022

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval své vedoucí diplomové práce paní prof. Ing. Radce Kodešové, CSc. a svému konzultantovi diplomové práce panu Mgr. Vítu Kodešovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, vstřícnost při konzultacích a věnovanému času při vzniku této diplomové práci.

Analýza zdrojů kontaminace podzemních vod ČR

Souhrn

Hlavní cíl této diplomové práce bylo vyhodnotit data, která byla monitorována v rámci monitoringu jakosti podzemních vod ČHMÚ a najít způsob, jak na základě dat z monitoringu provést identifikaci zdrojů kontaminace podzemních vod. Tato práce se věnuje fingerprintingu – tedy identifikaci zdrojů kontaminace podzemních vod.

Na začátku této práce bylo nutné se obeznámit s problematikou a rozřadit velké množství cizojazyčné odborné literatury. V úvodní části této diplomové práce byly definovány jednotlivé druhy vod vyskytující se v životním prostředí, a i definice vod dle zákona. Na tuto část navazuje kapitola hydrogeologických rajónů v České republice. Následuje podrobnější charakteristika podzemní vody a také popsání chování podzemí vody v životním prostředí. V další části je charakteristika jednotlivých potenciálních kontaminantů, které mohou vodu kontaminovat, jsou zde uvedeny chemické a fyzikální ukazatele znečištění vody a ukazatele znečištění anorganickými a organickými látky. V této části bylo též popsáno, jakým způsobem se kontaminanty dostávají do prostředí, jak vznikají a jaký mají dopad na zdraví člověka. Následně bylo popsáno hodnocení šíření kontaminace v podzemních vodách a vlastnosti ovlivňující výskyt organických mikropolutantů v podzemních vodách. V další části byl vypsán způsob přiřazení jednotlivých kontaminantů k potenciálnímu zdroji. Následovalo určení a přiřazení jednotlivých látek k možným zdrojům kontaminace.

Tato práce se věnovala identifikaci zdrojů polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), kde se k této identifikaci použily diagnostické poměry. Použité poměry jasně prokázaly, že největší kontaminace podzemních vod v České republice pochází z pyrogenního původu, ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Dále se práce zabývala identifikací zdrojů kontaminace původem ze zemědělství, lesnictví, průmyslu, dopravy a komunálního znečištění. Bylo zjištěno, že nejvíce podzemní vodu v České republice kontaminuje zemědělství, následuje komunální znečištění.

V této práci se tedy podařilo, na základě složení polutantů zjištěných v rámci monitoringu jakosti podzemních vod ČHMÚ, identifikovat hlavní typy kontaminace podzemních vod v České republice. Výsledky práce budou použity pro optimalizaci monitoringu kvality podzemních vod v ČR. V rámci zpracování této diplomové práce jsem nedohledal práci, která by se problematice identifikace zdrojů kontaminantů v podzemních vodách věnovala. Tato práce přinese další poznatky, které mohou nápomoci k ochraně podzemních vod v České republice.

Klíčová slova: kontaminace; podzemní voda; zdroje kontaminantů; monitoring kvality podzemních vod; identifikace kontaminantů a jejich zdrojů; fingerprinting;

Analysis of sources of groundwater contamination in the Czech Republic

Summary

The main objective of this thesis was to evaluate the groundwater quality monitoring data of the Czech Hydrological Monitoring Institute (CHMI) and to find a way to identify the sources of groundwater contamination. This thesis also focuses on fingerprinting - i.e. identification of groundwater contamination sources.

In the introductory part, the different types of water occurring in the environment were defined, as well as the definition of water according to the law. This section is followed by the definition of hydrogeological regions in the Czech Republic, more detailed characteristics of groundwater and the behaviour of groundwater in the environment. In the next section, the characteristics of individual potential contaminants are described, as well as chemical and physical indicators of water pollution and indicators of pollution by inorganic and organic substances. This section also describes how contaminants enter the environment, how they are formed and how they affect human health. Subsequently, the distribution of contamination in subsurface waters and the characteristics affecting the occurrence of organic micropollutants in groundwater were evaluated. The next section examines the attribution of each contaminant to a potential source. This was followed by the identification and assignment of each contaminant to potential sources of contamination.

This work focused on the identification of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), using diagnostic ratios. The ratios used clearly showed that the largest contamination of groundwater in the Czech Republic is of pyrogenic origin – coal, wood and grass burning. Furthermore, the work dealt with the identification of sources of contamination originating from agriculture, forestry, industry, transport and municipal pollution. It was found that agriculture contaminates groundwater in the Czech Republic the most, followed by municipal pollution.

In the conclusion of this paper, the results obtained were described and evaluated. Based on the composition of pollutants detected in the groundwater quality monitoring of the CHMI, the main types of groundwater contamination in the Czech Republic were identified.

The results of this work will be used for optimization of groundwater quality monitoring in the Czech Republic. At the time of writing this thesis, no other work was found that addressed the issue of identification of contaminant sources in groundwater. This thesis will provide additional knowledge that can help to protect groundwater in the Czech Republic.

Keywords: contamination; groundwater; sources of contaminants; groundwater quality monitoring; identification of contaminants and their sources; fingerprinting;

Obsah

1. Úvod	8
2. Vědecká hypotéza a cíle práce	9
3. Literární rešerše.....	10
3.1 Definice vod	10
3.1.1 Povrchová voda.....	10
3.1.2 Podpovrchová voda.....	10
3.1.3 Definice pojmů dle vodního zákona	10
3.2 Podzemní voda	11
3.2.1 Vliv geologie na charakter hydrogeologického prostředí.....	12
3.2.2 Hydraulické parametry a jejich rozdělení.....	13
3.2.3 Proudění podzemní vod.....	14
3.2.4 Zdroje podzemních vod	16
3.3 Hydrogeologická rajonizace ČR.....	17
3.3.1 Charakteristiky hydrogeologických rajonů.....	17
3.4 Kontaminace podzemních vod.....	19
3.4.1 Fyzikální ukazatele znečištění vody	19
3.4.2 Chemické ukazatele znečištění vody.....	19
3.4.2.1 Ukazatele znečištění anorganickými látkami	19
3.4.2.1.1 Nutrienty.....	20
3.4.2.1.2 Stopové prvky	21
3.4.2.1.3 Radioaktivní látky.....	22
3.4.2.2 Ukazatele znečištění organickými látkami	22
3.4.2.2.1 Obecné ukazatele organického znečištění.....	23
3.4.2.2.2 Organické mikropolutanty.....	23
3.4.2.2.2.1 Perzistentní organické mikropolutanty	23
3.4.2.2.2.2 PAU	25
3.4.2.2.2.3 Léčiva a prostředky osobní péče	26
3.4.2.2.2.4 Pesticidy	27
3.4.2.2.2.5 TOL.....	30
3.4.2.2.2.6 Alkylfenoly.....	31
3.4.2.2.2.7 Komplexony.....	31
3.4.2.2.2.8 Benzotriazoly.....	31
3.4.2.2.2.9 Ostatní	32
3.5 Hodnocení šíření kontaminace v podpovrchových vodách.....	33
3.5.1 Šíření kontaminantů	33
3.5.2 Matematické modelování	33

3.5.3	<i>Modely šíření znečištění ve vodním prostředí</i>	35
3.6	Vlastnosti ovlivňující výskyt organických mikropolutantů v podzemních vodách	36
3.7	Fingerprinting	38
3.7.1	<i>Izotopový fingerprinting</i>	38
3.7.2	<i>Chemické profilování</i>	40
3.7.2.1	<i>Využití diagnostických poměrů</i>	40
3.7.2.2	<i>Využití poměru koncentrací a přítomnosti/nepřítomnosti látek</i>	40
3.7.3	<i>Určení zdrojů PAU</i>	42
3.7.4	<i>Určení zdrojů ze zemědělství</i>	47
3.7.5	<i>Určení zdrojů komunálního znečištění</i>	48
3.7.6	<i>Určení průmyslových zdrojů</i>	49
3.7.7	<i>Určení starých zátěží</i>	51
4.	Materiál a metody	52
5.	Výsledky	54
5.1	Zdroje PAU	54
5.2	Zdroje komunálního znečištění, zemědělství, lesnictví, průmyslu a dopravy	62
6.	Diskuze	71
6.1	Zdroje PAU	71
6.2	Zdroje komunálního znečištění, zemědělství, lesnictví, průmyslu a dopravy	73
7.	Závěr	75
8.	Seznam literatury	76
9.	Samostatné přílohy	I

1. Úvod

Voda je všude kolem nás, bez vody byl nebyl život. Voda společně se vzduchem tvoří základní podmínky pro existenci života na Zemi. Většina organismů obsahuje přibližně 60 % vody, některé organismy dokonce i 99 %. Proto je voda častokrát označována jako symbol planety Země. Vzhledem k omezenému množství vody na planetě, je důležité se zabývat problematikou ochrany vod.

V poslední době se velmi často objevuje z médií informace o nedostatku vody u nás či ve světě a také se především hovoří o tom, jak jsou moře a oceány zamořovány mikroplasty. Kontaminace mikroplasty je jednodušeji identifikovatelný a viditelný problém na rozdíl od kontaminace podzemních vod, které jsou kontaminovány rozpuštěnými nebezpečnými látkami. Podzemní voda může být kontaminovaná pesticidy, léčivými a dalšími nebezpečnými látkami.

Kromě povrchových vod mohou být kontaminovány i vody podzemní, které se velmi často využívají jako pitné vody. V suchých obdobích může být podzemní voda jako jediný zdroj vody. V České republice bylo v roce 2019 zásobování obyvatelstva vodou tvořeno 47 % podzemní vodou, 53 % zásobování obyvatelstva vodou tvoří voda povrchová (Ministerstvo zemědělství ČR, 2020). Podzemní vody jsou přitom největším sladkovodním zásobníkem na světě a tvoří více než 97 % z celkového objemu sladkých vod (kromě ledovců).

Pravidelný monitoring jakosti podzemních vod v České republice ukazuje, že podzemní vody často obsahují cizorodé látky, jejichž zdrojem může být jak zemědělství, tak průmysl, komunální znečištění, doprava a další (ČHMÚ, 2020). Proto je potřeba identifikovat jakým způsobem a odkud se tyto cizorodé látky do podzemních vod dostávají.

Pro další ochranu podzemních vod je důležité porozumět chování podzemní vody v životním prostředí. Dále charakterizovat všechny možné kontaminanty a následně přiřadit potenciální zdroje kontaminace k jednotlivým látkám. V neposlední řadě je nutné znát technologie a metody k určování jednotlivých zdrojů.

Problematika ochrany a využívání podzemních vod byla a je velmi aktuální i do budoucna.

2. Vědecká hypotéza a cíle práce

V rámci monitoringu Českého hydrometeorologického ústavu je monitorována kvalita podzemních vod ČR. Kontaminanty nacházené v podzemních vodách pocházejí z různých zdrojů. Aby bylo možné monitoring správně nastavit, je potřeba určit pravděpodobný zdroj znečištění (tj. zemědělství, průmysl, komunální zdroje apod.). Hlavním **cílem** této práce tedy bylo vyhodnotit data, která jsou monitorována v ČHMÚ a najít způsob, jak tuto identifikaci provést. Byla zformulovaná **hypotéza**, že na základě složení polutantů zjištěných pro dané prostředí je možné identifikovat hlavní typy zdrojů kontaminace tohoto prostředí.

Aby tato hypotéza mohla být potvrzena či vyvrácena musely být splněny následující úkoly:

- seznámit se s problematikou související s podzemními vodami, tj. charakteristikou a popisem jednotlivých druhů vod, včetně jejich definic a charakteristikou podzemních vod v ČR,
- prostudovat a roztřídit vědecké práce, které se zabývají jak vlastní kontaminací podzemních vod, tak metodami pro identifikaci jejich kontaminace, a vytvořit jejich databázi,
- charakterizovat jednotlivé zdroje kontaminantů podzemní vody a vybrat vhodnou metodu pro analýzu dat monitorovaných v letech 2017 až 2021,
- monitorovaná data zvolenou metodou zpracovat, výsledky vyhodnotit statisticky, a vypracovat mapy se zdroji kontaminace.

3. Literární rešerše

3.1 Definice vod

Tato část kapitoly definuje povrchovou vodu, podpovrchovou vodu a jsou zde vypsány i definice dle zákona.

3.1.1 Povrchová voda

Povrchové vody se přirozeně vyskytují na zemském povrchu, dělí se na stojaté (lentické) a tekoucí (lotické). Povrchové vody jsou charakteristické dynamikou prostředí a změnami v čase. U lotického – tekoucího typu vod se toto projevuje prohlubováním koryta toku, rozšiřováním příčného průřezu, erozí, meandry, vyrovnáním dna. U lentických – stojatých vod dochází k zarůstání, sedimentaci, hromadění živin. Přirozeným biologickým procesem je stárnutí jezer, kterým se jezera zarůstáním a zabahňováním mění v mělčiny a bažiny. Povrchové vody se přirozeně vyskytují na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních (MŽP).

3.1.2 Podpovrchová voda

V případě podpovrchové vody můžeme rozlišit dvě zóny, zónu nasycenou a nenasycenou. Zóna nasycená (zóna saturace) je část zemské kůry, v níž podzemní voda vytváří souvislá tělesa – zvodně – v níž jsou většinou všechny póry vyplněny vodou. Zóna nenasycená (zóna aerace) je část přípovrchového kolektoru (zóny), ve které srážková nebo povrchová voda po infiltraci vertikálně sestupuje do hlubší nasycené zóny. V nenasycené zóně se v pórech kromě vody vyskytují i vzdušniny (Krásný et al., 2012).

Podpovrchovou vodu můžeme dále dělit na pásmo půdní vody, přechodové pásmo, pásmo kapilárního vzlínání a pásmo podzemní vody. Výška pásma půdní vody přibližně odpovídá hloubce kořenové zóny, voda v tomto pásmu je dostupná pro rostliny, pásmo půdní vody spadá do nenasycené zóny. Přechodné pásmo je též součástí nenasycené zóny a vyplňuje prostor mezi pásmo půdní vody a kapilárního vzlínání. Do nenasycené zóny spadá i část pásma kapilárního vzlínání, které není z hladiny podzemní vody plně nasycena vodou. Do nasycené zóny patří část pásma kapilárního vzlínání, které je plně nasycené vodou z hladiny podzemní vody, a pásmo podzemní vody.

3.1.3 Definice pojmů dle vodního zákona

Zákon č. 254/2001 Sb. definuje následující pojmy tímto způsobem:

- **Povrchové vody** – „jsou vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních.“;
- **Podzemní vody** – „jsou vody přirozeně se vyskytující pod zemským povrchem v pásmu nasycení v přímém styku s horninami; za podzemní vody se považují též vody protékající podzemními drenážními systémy a vody ve studních.“;

3.2 Podzemní voda

Podzemní voda je na rozdíl od vody povrchové, tedy v povrchových tocích a nádržích většinou skrytá po zemském povrchem a v porovnání s vodou povrchovou je méně viditelná. Nejvíce nápadný povrchový projev podzemní vody jsou prameny či zamokřená místa.

Výskytem podzemní vody pod povrchem Země jsou dány její hlavní rozdíly od vody povrchové. Z těchto rozdílů lze uvést především často vhodnější kvalitu k lidskému užívání, lepší přirozenou ochranu vůči různému znečištění z povrchu a menší kolísání hladin a objemů podzemních vod v čase. Další odlišnosti vyplývají z možnosti mnohých horninových prostředí hromadit velké množství podzemní vody. V globálním měřítku je podzemní voda ve srovnání s vodou povrchovou rozšířena daleko rovnoměrněji. Toto platí především i o územích s extrémními klimatickými podmínkami. V aridních a semiaridních územích je podzemní voda často jediným zdrojem pitné a užitkové vody. Také v oblastech trvale sužovaných mrazy poskytuje podzemní voda často jedinou možnost zásobování vodou. V mnohých evropských zemích je jako zdroj pitné vody více využívána právě voda podzemní než povrchová (Krásný et al., 2012).

Podzemní a povrchové vody spolu tvoří nedílnou součást celkového oběhu vod na Zemi. Přes různé odlišnosti v odhadech zastoupení jednotlivých druhů vod v zemské hydrosféře se různí autoři (Feth, 1973, Nace, 1971) shodují v názoru, že z celosvětového objemu všech vod tvoří kromě přibližně 94 až 97 % slaných vod v mořích a oceánech ze zbývajících vod sladkých (prostých, neslaných) největší podíl podzemní vody a vody ledovců. Odhady všech vod v ledovcích se pohybují kolem 2 %, u vod podzemních kolísají v rozmezí 1 až 4 %. Přitom všechna neslaná povrchová voda jezer a řek se odhaduje pouze v řádech setinách až tisícinách procent. Při těchto různých odhadech, je však nutné si uvědomit, že hlavně ve větších hloubkách, ale v mnohých územích i při povrchu je značná část podzemních vod slaná (Krásný et al., 2012).

V České republice tvoří podzemní vody kolem 43 % celkového odtoku ve vodních tocích (Krásný et al., 1982). Podzemní voda je v obdobích sucha často jediným zdrojem vody v povrchových tocích. Již takto velký význam podzemních vod stoupne v souvislosti v očekávanými a již probíhajícími globálními klimatickými změnami.

Podzemní voda je ve srovnání s povrchovou vodou obvykle méně zranitelná vůči kontaminaci a hodí se k využití jako pitná voda hlavně pro své stálější vlastnosti. Zásobování obyvatelstva v České republice podzemní vodou bylo v roce 2019 na 47 % (Ministerstvo zemědělství ČR, 2020), zbytek tvoří voda povrchová. V posledních letech však množství využití podzemní vody stále stoupá. V některých jiných evropských zemích je podíl využívání podzemních vod mnohem větší a dosahuje až 80 % (Krásný et al., 2012).

Studiem podzemních vod se zabývá hydrogeologie, která je definována jako aplikovaný, environmentálně orientovaný interdisciplinární obor, zabývající se původem, výskytem, pohybem a kvalitou podzemních vody ve vztahu ke stavbě a složení zemské kůry, jejím využíváním a ochranou (Krásný et al., 2012).

Při hydrogeologických úvahách a řešení konkrétních hydrogeologických úkolů je nutné vycházet ze tří základních hledisek, které zahrnují hlavní problémové okruhy. První dvě hlediska – geologické a hydrologické – jsou kvantitativní, třetí hledisko je kvalitativní.

Geologické hledisko umožňuje za základně geologických znalostí definovat přírodní, popřípadě antropogenně ovlivněné podmínky, v nichž se podzemní voda vyskytuje a pohybuje. Geologické hledisko představuje jakousi kostru pro další úvahy. Lze tak vymezit hlavní hydrogeologická tělesa, určit jejich geometrii a anatomii a tím také převažující typ hydrogeologického prostředí. Základní hydrogeologická tělesa jsou kolektory – tělesa lépe propustná, poloizolátory a izolátory – tělesa méně propustná až tělesa výjimečně nepropustná. V hydrogeologických kolektorech se vytváří souvislá tělesa podzemní vody označovaná jako zvodně. Nejdůležitější vlastnosti tohoto prostředí je schopnost propouštět a akumulovat podzemní vodu. Z tohoto hlediska jsou nejdůležitější vlastnostmi hydrogeologického prostředí propustnost spolu s transmisivitou (průtočnost) a storavitou (zásobnost).

Zvodeň je hydraulicky souvislé těleso gravitační podzemní vody v nasycené zóně hydrogeologického kolektoru. Podle charakteru svrchního omezení se zvodně rozlišují na:

- Zvodeň volná – je svrchu omezena volnou hladinou, probíhá v hydrogeologickém kolektoru. Hydrostatický tlak při horní hranici volné zvodně se shoduje s tlakem atmosférickým. Tyto volné zvodně se obvykle objevují v přípovrchových kolektorech hydrogeologických masivů a v pánevních kolektorech, kde má převahu průlinová propustnost.
- Zvodeň napjatá – zvodně v hydrogeologickém kolektoru, svrchu je omezená hydrogeologickým izolátorem nebo v prostředí s převládající puklinovou pórovitostí. Hydrostatický tlak v místě naražení podzemní vody vrtem či studní je potom větší než atmosférický tlak. To znamená že hladina zvodně napjaté stoupne o rozdíl mezi hladinou napjatou a volnou.
- Zvodeň freatická – nachází se mělko pod povrchem terénu, především v kvartérních hydrogeologických kolektorech.
- Zvodeň zavěšená – je obvykle ne příliš rozsáhlá zvodně v nenasycené zóně, spočívajících na polohách málo propustných sedimentů.

Hydrogeologické hledisko se zabývá přímo podzemní vodou, která se může vyskytovat a pohybovat a projevovat se kvalitativními či kvantitativními změnami jen v prostředí určeném geologickými podmínkami.

Kvalitativní hledisko nabývá na důležitosti s posledními roky, neboť kvalita podzemních vod je velmi často ohrožována antropogenními vlivy. Přírodní kvalita podzemní vody může být v některých prostředích výrazně ovlivňována faktory biologickými (Krásný et al., 2012).

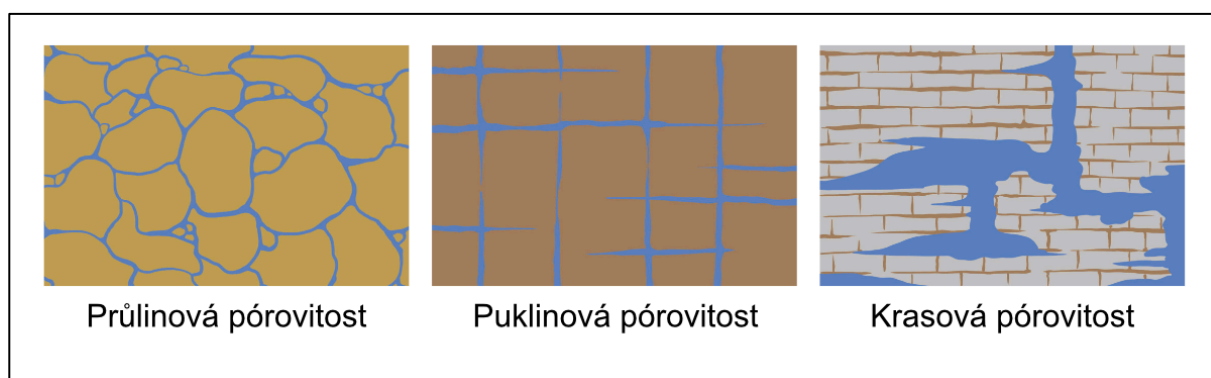
3.2.1 Vliv geologie na charakter hydrogeologického prostředí

Hydrogeologické prostředí je utvářeno geologickými a dalšími procesy působícími v období geologického vývoje příslušného území, tedy v časových intervalech, které trvaly

desítky či stovky milionů let. Výsledkem tohoto vývoje je prostorové rozmístění, tvar a vnitřní charakter hlavních hydrogeologických těles – tedy kolektorů a izolátorů, tedy jejich atributy označované jako anatomie a geometrie. Geometrií se vyznačuje celkový tvar, to je rozsah a mocnost těchto těles, anatomii se rozumí jejich vnitřní charakter daný typem pórovitosti, jejím prostorovým rozdělením a uspořádáním (Krásný et al., 2012).

Pórovitost je obvykle chápána jako kvantitativní vlastnost horniny – objem všech dutin a mezer v hornině, vyjádřený v poměru k celkovému objemu horniny v procentech. Podle vazeb a vztahu horniny a podzemní vody rozlišujeme několik typů pórovitosti: efektivní, celková, kapilární a další. Zde v hydrogeologii je nejdůležitější tzv. pórovitost efektivní (účinná), která vyjadřuje objem všech pórů umožňující proudění podzemní vody působením gravitace – tzv. gravitační podzemní vody, která utvářejí tělesa podzemní vody – zvodně, proudí do vrtů v při přítokových zkouškách a při využívání podzemních vod vyvěrá v pramenech nebo přitéká do vodních toků nebo nádrží. V závislosti na typu horniny se efektivní pórovitost obvykle pohybuje v rozmezích od desetin procenta do přibližně 30 % celkového objemu horniny, výjimečně i více (Krásný et al., 2012).

Na rozdíl od tohoto kvantitativního rozdělení, rozlišujeme z hlediska kvalitativního hlediska tyto dva základní typy pórovitosti (obrázek 1): Průlinová pórovitost je typická pro nezpevněné a málo zpevněné sedimenty, puklinová pórovitost je typická pro sedimenty silně zpevněné a pro většinu vyvěřelých hornin. Přechodným typem mezi průlinovou pórovitostí a puklinovou pórovitostí je pórovitost dvojná, která je typická pro zpevněné pískovce a slepence, s různým podílem obou typů pórovitosti. V některých lepě rozpustných horninách (většinou v karbonátech), může docházet v důsledku rozšíření otevřených puklin k postupnému vzniku pórovitosti krasové. Následně se může v hornině objevovat pórovitost puklinová, průlinová a krasová – tyto horniny se označují jako s trojnou pórovitostí. Znalost tohoto prostorového rozdělení pórovitosti je zásadní pro úspěšné rozmístění vrtů a stanovení charakteru proudění podzemních vod, přenosu různých látek podzemní vodou včetně kontaminantů i účinné provádění případných sanačních prací (Krásný et al., 2012).



Obrázek 1 Typy pórovitostí (VÚV TGM, 2018)

3.2.2 Hydraulické parametry a jejich rozdělení

Při řešení kvantitativních hydrogeologických úloh jsou nejdůležitější dvě základní vlastnosti hydrogeologického prostředí. První je schopnost propouštět podzemní vodu, druhá je schopnost akumulovat podzemní vodu. Obě tyto vlastnosti se vyjadřují hydraulickými

parametry. Schopnost propouštět podzemní vodu se vyjadřuje buď koeficientem hydraulické vodivosti K , popřípadě koeficientem propustnosti k anebo koeficientem transmisivity T . Schopnost akumulovat podzemní vodu vyjadřujeme koeficientem storativity S . K jejich stanovení se používá různých postupů, obvykle se využívá přítokových zkoušek ve vrtech a laboratorních testů (Krásný et al., 2012).

Koeficient hydraulické vodivosti K (dříve označovaný jako koeficient filtrace) byl definován Henry Darcym již v roce 1856 a vyjadřuje schopnost daného prostředí vést vodu (nebo jinou kapalinu). Koeficient hydraulické vodivosti je možné stanovit pomocí čerpacích zkoušek, kdy jsou analyzována data naměřená v průběhu ustáleného radiálního proudění k testovanému vrtu (popřípadě, jeli možné odebrat neporušené vzorky porézního prostředí, použít některou z laboratorních metod). Tento koeficient hydraulické vodivosti o rozměru rychlosti (m/s anebo m/d) se běžně využívá při řešení obyčejných hydrogeologických úloh (Krásný et al., 2012).

Koeficient propustnosti k je, na rozdíl od koeficientu hydraulické vodivosti, absolutní mírou propustnosti hydrogeologického prostředí bez ohledu na charakter jím proudící kapaliny. Nezávisí tedy na hustotě a dynamické viskozitě tekutiny a gravitačním zrychlení (Krásný et al., 2012). Mezi hodnotami K a k platí následující vztah:

$$K = \frac{\rho g}{\mu} k \quad (1)$$

Koeficient hydraulické vodivosti (koeficient filtrace) K [LT⁻¹]

Koeficient propustnosti k [L²]

μ je dynamická viskozita kapaliny [M⁻¹L⁻¹T⁻²]

ρ je měrná hmotnost kapaliny [ML⁻³]

g je tíhové zrychlení [LT⁻²]

Koeficient transmisivity T vyjadřuje úhrnné množství podzemní vody protékající za daných podmínek celou mocností kolektoru nebo vrtem otevřeného úseku. Vyjadřuje schopnost hydrogeologického kolektoru propouštět vodu (Krásný et al., 2012) a je dána následujícím vztahem:

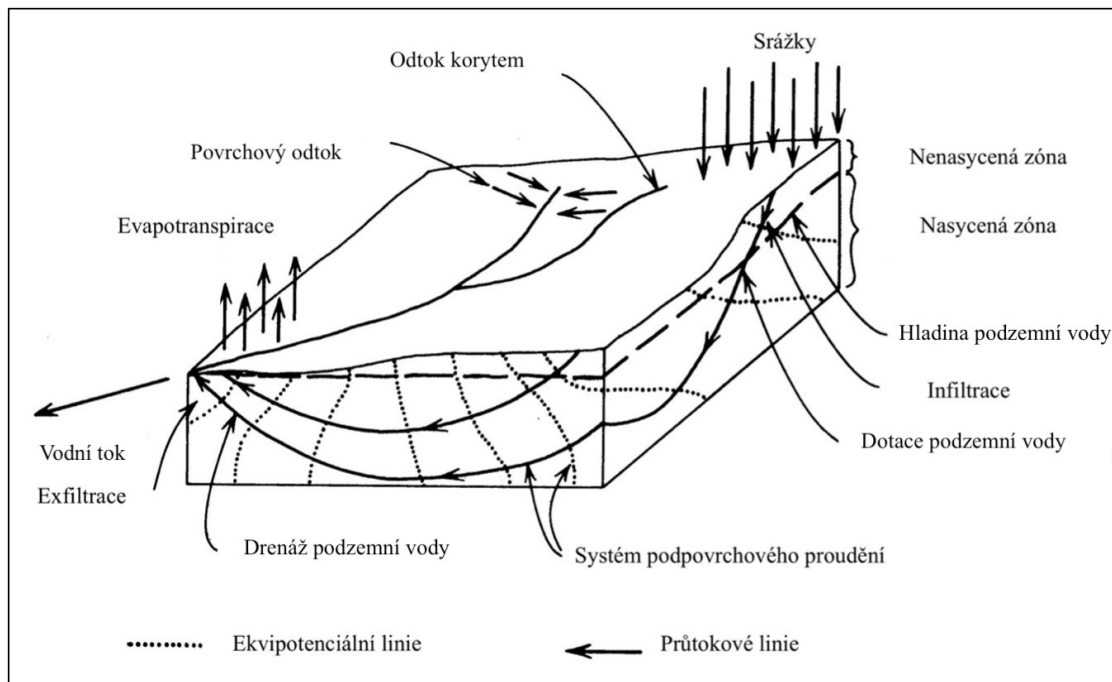
$$T = K m \quad (2)$$

kde m je možnost zvodně.

Koeficient storativity S vyjadřuje schopnost horniny přijmout či uvolnit podzemní vodu. Stanovuje se čerpací zkouškou nebo laboratorním měřením (Krásný et al., 2012).

3.2.3 Proudění podzemní vod

Oběh vody na Zemi (obrázek 2) zjednodušeně spočívá ve výparu vody z vodních toků, nádrží či moří a v evapotranspiraci ze zemského povrchu a z rostlinného pokryvu na zemském povrchu, následné kondenzaci páry, spadu různých forem atmosférických srážek na zemský povrch, zčásti dochází ke vsaku do podzemí a následně k odtoku vod – gravitačnímu pohybu povrchové a podzemní vody z výše položených míst k místům nižším až k moři (Krásný et al., 2012).



Obrázek 2 Koloběh vody (Freeze a Cherry, 1979, upraveno)

Součástí celkového oběhu vody na Zemi je proudění podzemní vody v horninovém prostředí od míst, kde voda vstupuje (infiltruje) z povrchu do podzemní vody, až k místům, kde se opět objevuje na povrchu. Na rozdíl od povrchových vod je pohyb a výskyt podzemních vod většinou skrytý a mnohem komplikovanější, a proto také hůře sledovatelný.

Proces proudění podzemních vod a zákonitosti výskytu podzemních vod lze popsat takto: ve výše položených územích a místech se voda z povrchu vsakuje do půdy a hornin – tento proces se označuje jako infiltrace, k tomuto procesu dochází v důsledku přímého vsakování části srážkových vod (Krásný et al., 2012).

Původ velké většiny podzemních vod infiltrací z povrchu je označován jako vadózní.

- Vadózní voda – voda proniká do hornin z povrchu země a pohybuje se v mělkých vrstvách zemské kůry. Podle toho se označuje vadózní voda – mělká (Netopil, 1984).

U malé části podzemních vod je odhadovaný původ juvenilní v podobě hydrotermálních roztoků, které vystupují na povrch z velkých hloubek. Voda infiltrovaná ze zemského povrchu sestupuje tzv. nenasycenou zónou (zóna aerace) vertikálně, až dosáhne hladiny souvislé akumulace podzemní vody – zvodně, tedy nasycené (saturované) zóny hydrogeologického kolektoru nebo méně propustného povrchu hydrogeologického izolátoru, po němž může stékat (Krásný et al., 2012).

V hydrogeologických kolektorech setrvává podzemní voda různě dlouhou dobu. Z velké většiny se podzemní voda pohybuje – proudí účinkem gravitace obvykle horizontálně, ve směru hydraulického gradientu – k zónám (územím) drenáže. V tomto místě se podzemní voda přibližuje k povrchu anebo vystupuje přímo na povrch. Vztlínáním pak následně vznikají podmáčená místa – mokřiny (Krásný et al., 2012).

Doba a rozsah proudění podzemních vod se za srovnatelných hydrogeologických podmínek všeobecně mění s hloubkou zvodněného systému, tudíž je proudění podzemních vod vždycky trojrozměrné. V závislosti na rozsahu, hloubce a době proudění podzemní vody byly definovány tři vertikální zóny. Svrchní zóna lokálního (intenzivního, mělkého) proudění, střední zóna intermediárního (regionálního) proudění a spodní zóna zpomaleného (hlubokého, velmi pomalého) proudění podzemní vody (Krásný et al., 2012).

3.2.4 Zdroje podzemních vod

Přírodní zdroje podzemních vod tvoří množství podzemní vody doplňované za přírodních podmínek do určitého hydrogeologického celku – zvodněného systému. Tato podzemní voda dále proudí zvodněným systémem a z něj následně za přírodních poměrů po různé době vystoupí v zónách drenáže na povrch nebo je odebírána v jímacích objektech. Ke tvorbě přírodních zdrojů dochází přírodní infiltrací – vsakem ze srážek, vcezením z povrchových toků a nádrží, ale také přetékáním z okolních zvodnělých systémů – kolektorů. Avšak při nynějších stále výrazněji se uplatňujících antropogenních vlivech přestává být tvorba přírodních zdrojů bezpodmínečně přírodním procesem. Jako příklady antropogenního ovlivnění lze uvést odvodňování v infiltračních územích anebo změny průtoku a hladin na tocích. K dalšímu samovolnému vzniku umělých (antropogenních) zdrojů podzemních vod dochází hlavně v urbanizovaných a industrializovaných oblastech, kde většinou dochází k úniku z vodovodních a kanalizačních sítí. Tyto uměle vzniklé zdroje podzemních voda mohou mít často nepříznivé dopady na kvalitu podzemních vod, vlivem například kontaminovaných vod (Krásný et al., 2012).

3.3 Hydrogeologická rajonizace ČR

Hydrogeologické mapy patří k nejčastějším a nejdůležitějším způsobům přehledného zobrazení hydrogeologických poměrů. Regionalizací v geologii a stejně tak v hydrogeologii se rozumí rozdělení určitého území na menší celky, které jsou si na základě daných vybraných znaků podobné či naopak odlišné (Krásný et al., 2012).

Rozdělení území do rajonů podzemních vod má na našem území již padesátiletou tradici. První hydrogeologické rajony byly vytyčeny v povodí Labe již v roce 1959. Od této doby se principy rajónování postupně vyvíjeli jednak podle účelu a jednak podle úrovně poznání geologické stavby a oběhu podzemních vod. První rajonizace pro území Československa proběhla v roce 1965, v roce 1973 dále pak proběhla aktualizace. Další rajonizace se uskutečnila v roce 1986 a zatím poslední v roce 2005. Rajonizace 2005 představuje kromě promítnutí nových hydrogeologických a vodohospodářských poznatků zejména velký posun v technickém zpracování dat a jejich možném následném využití v informačních systémech (Olmer et al., 2006).

3.3.1 Charakteristiky hydrogeologických rajonů

Hydrogeologický rajon jako základní bilanční jednotka podzemních vod s nadefinovanými okrajovými podmínkami a fázemi oběhu vody byl vyznačen na základě hydrologických, hydrogeologických, geologických a morfologických hledisek. Mezi základní přírodní charakteristiky rajonů patří geologická jednotka, skupina rajonů, litologie, u skupiny křídových rajonů také stratigrafie, dále typ kvartérních sedimentů, typ zvodnění, průměrná mocnost kolektoru, jaký je charakter podzemní vody, typ propustnosti, převládající celková mineralizace a převládající chemický typ podzemních vod (Olmer et al., 2006).

Aktuální vymezení hydrogeologických rajonů (obrázek 3) je dáno vyhláškou č. 5/2011 Sb., o vymezení hydrogeologických rajonů a útvarů podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod. Údaje evidence hydrogeologických rajonů zpracovává a do informačního systému veřejné správy vkládá Český hydrometeorologický ústav.



Obrázek 3 Hydrogeologická rajonizace 2005 (HEIS VÚV TGM, 2005)

3.4 Kontaminace podzemních vod

Kontaminace podzemních vod je většinou uměle vyvolaný, méně často přírodní proces, v jehož důsledku dochází ke změně chemických, fyzikálních anebo biologických vlastností vody. Například může docházet ke zvýšení obsahu rozpuštěných látek, výskytu nebo zvýšení obsahu nežádoucích látek, ke změnám teploty vod. Kontaminace podzemní vody vede často ke znečištění povrchových vod a půd. Zdroji znečištění podzemních vod často bývá průmyslová činnost, urbanizace – mj. úniky odpadních vod, zemědělská činnost – nadměrné hnojení, používání pesticidů, důlní činnost, havárie při přepravě toxických, radioaktivních a jiných nebezpečných látek, skládkování odpadů, energetika, doprava a další. Kontaminace může být buď z lokálních nerozsáhlých – bodových zdrojů kontaminace, anebo regionální – difúzní, které postihuje rozsáhlé území (Krásný et al 2012).

3.4.1 Fyzikální ukazatele znečištění vody

Fyzikální ukazatele patří mezi základní kritéria pro hodnocení kvality vody. Například teplota velmi ovlivňuje množství kyslíku ve vodě. Díky nízkému obsahu kyslíku ve vodě je pak negativně ovlivněn život v řece. Toto teplotní znečištění nejvíce hrozí u malých toků. Teplotu toků mohou výrazně zvýšit například výpusti elektráren a odpadních vod. V podzemních vodách dokumentuje tento ukazatel spíše vliv horninového prostředí (vliv geotermického gradientu, popřípadě vulkanické činnosti), v případě termálních vod se jedná o žádoucí vlastnost pro účely lázeňství případně energetiky. Mezi další sledované parametry patří turbidita, tedy zákal vody. Turbidita je způsobena nerozpuštěnými anorganickými a organickými látkami, kterými často jsou hydratované oxidy železa a manganu, jílové minerály, plankton a bakterie a dispergované organické látky – ropné látky, škrob, tuk. Zákal je optická vlastnost vody, kde jsou suspendované sedimenty a další materiály rozptýleny ve vodě a absorbují světelné paprsky. Turbiditou velmi často trpí povrchové vody, naopak podzemní vody jsou zakaleny ojedinele (Braniš et al., 1999).

3.4.2 Chemické ukazatele znečištění vody

Mezi chemické ukazatele znečištění vody patří hodnota pH, která ukazuje, zda je voda kyselá nebo zásaditá. Do chemických ukazatelů znečištění vody patří i chemické složení vody. Další ukazatel znečištění může být i elektrolytická vodivost. Elektrolytická vodivost je míra koncentrace ionizovatelných anorganických a organických součástí vody. Elektrolytická vodivost slouží také ke kontrole výsledků chemického rozboru vody (Pitter, 2009).

3.4.2.1 Ukazatele znečištění anorganickými látkami

Obsah anorganických látek přírodního původu se mění od přirozené tvrdosti vody až po minerální vody. Antropogenním působením se může obsah nežádoucích rozpuštěných chemických sloučenin zvýšit až do vysokých hodnot. Podzemní vody obsahují látky, které se rozpustily během průchodu horninovým prostředím. Hlavně obsahují různé soli sodíku, draslíku, hořčíku, vápníku, železa a dalších prvků, především ve formě kationů. Z biogenních prvků má velký význam obsah fosforu a dusíku, jsou nezbytné pro biologické čištění vod, avšak

při jejich velké koncentraci mají negativní vliv a podporují eutrofizaci vod (Pitter, 2009). Sloučeniny dusíku jsou významným kontaminantem podzemních vod, obrázek 4 dokumentuje hodnoty průměrných ročních koncentrací dusíkatých látek v podzemních vodách zjištěných v objektech ČHMÚ v roce 2019. Žlutou, oranžovou a červenou barvou jsou vyznačeny objekty, kde jednotlivé formy dusíkatých látek překračují limity vyhlášky ŽP a MZe č. 5/2011 Sb. (v aktuálním znění) pro podzemní vodu. Tmavě modrá barva značí nepřekročení limitů pro podzemní vodu, ale zjištění přítomnosti látek v koncentracích nad mezí stanovitelnosti, světle modrá barva pak označuje objekty s koncentracemi pod mezí stanovitelnosti, tedy objekty, kde se vyskyt dusíkatých látek neprokázal.

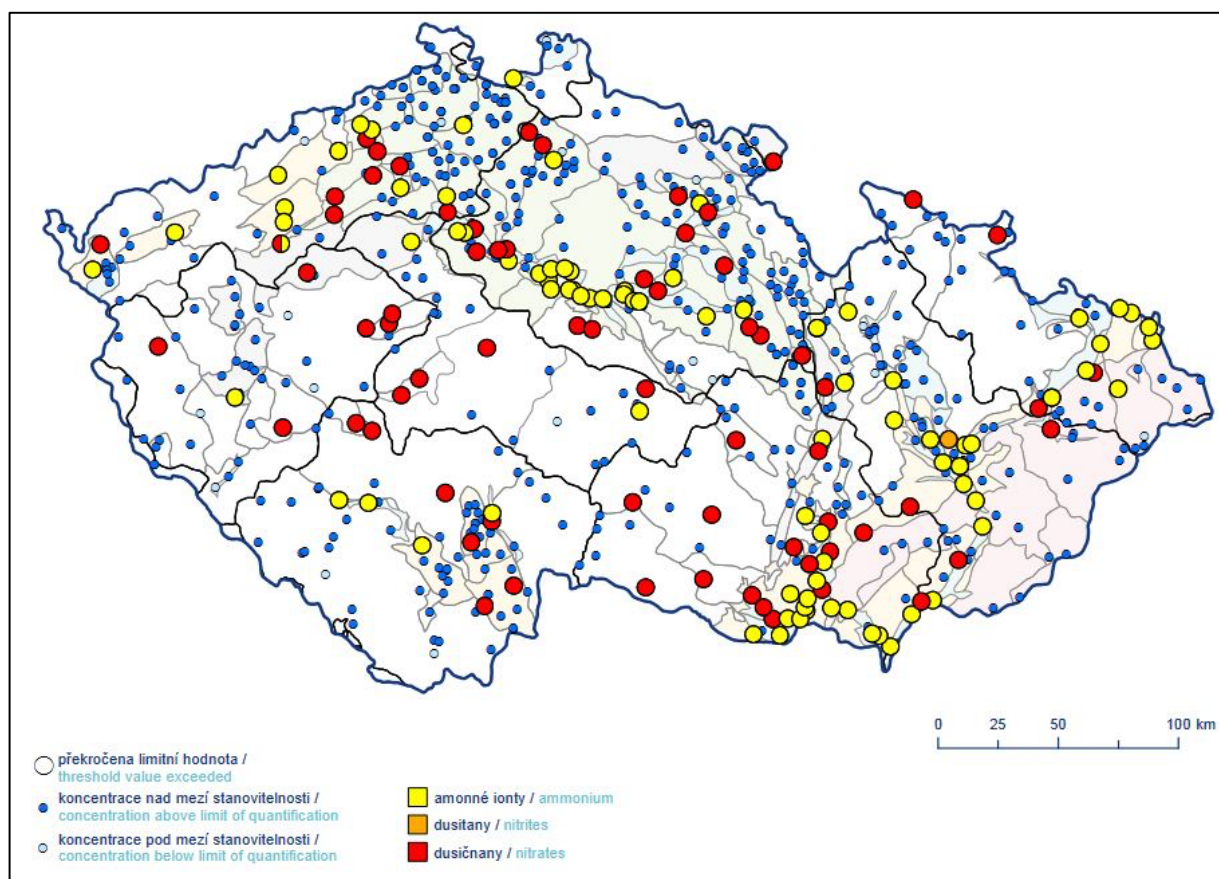
3.4.2.1.1 Nutrienty

Dusík a fosfor patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky. Patří do skupiny takzvaných nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Uplatňuje se při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vod (Pitter, 2009).

Sloučeniny dusíku mohou být buď anorganického nebo organického původu. Sloučeniny dusíku v biosféře neovlivněné antropogenní činností jsou především biogenního původu, vznikají rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu. Splaškové vody jsou také velkým zdrojem anorganických a organických sloučenin dusíku (Pitter, 2009).

Přírodním zdrojem fosforu ve vodách může být rozpuštění a vyluhování některých půd, minerálů a zvětralých hornin. Antropogenním zdrojem anorganického fosforu mohou být některé prací, odmašťovací, čisticí a mycí prostředky (Pitter, 2009).

Fosfor a dusík patří mezi významné nutrienty, které negativně ovlivňují eutrofizaci povrchových vod (Pitter, 2009). Na obrázku 4 je znázorněna kontaminace nutrienty v podzemních vodách v ČR.



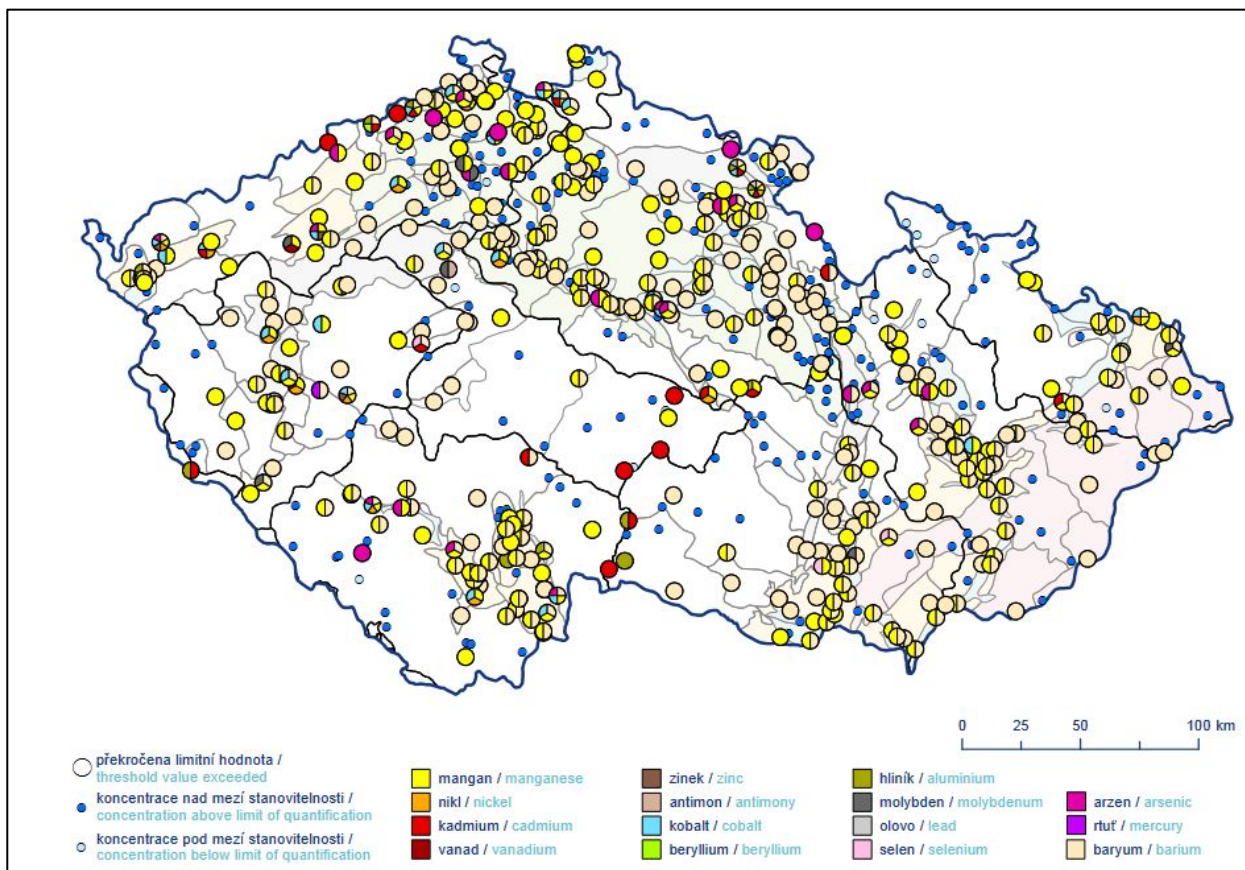
Obrázek 4 Amonné ionty, dusitany a dusičnany v podzemních vodách v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

3.4.2.1.2 Stopové prvky

Mezi stopové prvky patří například As, Al, B, Cd, Cr, Cu, F, I, Pb, Li, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V a Zn. Se stále intenzivnějšími antropogenními aktivitami se znečišťující látky, spolu se stopovými prvky, dostávají do životního prostředí, kde mají negativní vliv nejen na zdraví člověka. Výsledky několika studií ukázaly (například Shuangmei, 2021), že průměrné hodnoty stopových prvků ve většině povrchových vod byly vyšší než ve vodách podzemních. Většina stopových prvků jsou potřebné pro život organismů, avšak vyšší množství je toxické. Mezi stopové prvky, které se nejvíce vyskytují v životním prostředí patří především arsen, který je karcinogenní. Riziková je také kontaminace například rtuťí nebo olovem, kdy se tyto prvky ukládají v tělech organismů (Shuangmei et al., 2021).

Stopové prvky jsou nebezpečné díky své toxicitě, perzistenci a bioakumulaci. Ve vodním prostředí se nejvíce stopových prvků objevuje v sedimentech. Stopové prvky se do prostředí dostávají ve velké míře i díky zemědělství, mezi další zdroje patří doprava, spalování paliva, těžba a úprava kovů, kožedělní průmysl a další průmyslové činnosti. Zdroje mohou být i přírodního původu (Zhenyu, 2020). Ve studii Zhenyu (2020) bylo prokázáno, že v říčních sedimentech byla mnohem větší koncentrace stopových prvků antropogenního původu než původu přírodního.

U vyhodnocení stopových prvků (obrázek 5) se nejčastěji v nadlimitních koncentracích pro podzemní vodu vyskytovaly baryum (49 % nadlimitních vzorků), arsen a kobalt (5 % nadlimitních vzorků), kadmium (3 % nadlimitních vzorků), nikl a hliník (oba asi 2 % nadlimitních vzorků) (ČHMÚ, 2020).



Obrázek 5 Stopové prvky v podzemních vodách v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

3.4.2.1.3 Radioaktivní látky

Pro stanovení přírodní zátěže radionuklidů se běžně používají ukazatele: celková objemová alfa aktivita (ukazatel obsahu přírodních radionuklidů emitujících záření alfa ve vodě), celková objemová beta aktivita (ukazatel obsahu přírodních radionuklidů emitujících záření beta ve vodě) a objemová aktivita radonu 222. Pro indikaci antropogenního zatížení vod (jaderné testy, jaderné elektrárny) se používá např. ukazatel aktivita tritia. Tento ukazatel se dá též využít jako stopovač nebo indikátor hydrogeologických kolektorů s porušeným nadložním izolátorem (Marešová et al., 2018; Marešová et al., 2019).

3.4.2.2 Ukazatele znečištění organickými látkami

Znečištění organickými látkami zahrnuje početnou směs různých organických látek, které mohou být antropogenního nebo přírodního původu. Pitter 2009 uvádí, že organické znečištění antropogenního původu pochází ze splaškových a průmyslových vod a také ze

zemědělství. Mezi přírodní zdroje organického znečištění patří například výluhy z půdy a sedimentů a produkty životní činnosti živočišných a rostlinných organismů a bakterií (Pitter, 2009).

Z hygienického i vodohospodářského hlediska je nutné rozlišovat látky, které podléhají biologickému rozkladu ve vodách a při čištění odpadních vod a látky, které jsou biochemicky rezistentní – mohou se hromadit v hydrosféře a půdě. Znečištění vod biologicky těžko rozložitelnými látkami je nežádoucí, protože jen pomalu podléhají biologickým procesům v podzemních, odpadních a povrchových vodách, navíc mohou přecházet i do vod pitných (Pitter, 2009).

Z organických látek, které se vyskytují ve vodách a mají zvláštní hygienický význam nebo význam pro provoz čistíren odpadních vod a vodáren například humínové látky, fenoly, komplexotvorné látky, uhlovodíky, halogenové organické látky, pesticidy (Pitter, 2009).

Mohou ovlivňovat barvu, pach, a chuť vody, ovlivňovat pěnivost vody, mohou také zhoršovat přestup kyslíku do vody. (Pitter, 2009).

3.4.2.2.1 Obecné ukazatele organického znečištění

Protože je organických látek v přírodě, a i ve vodě velké množství, zjišťuje se jejich přítomnost pomocí komplexních ukazatelů – CHSK (chemická spotřeba kyslíku), BSK (biochemická spotřeba kyslíku) a TOC (celkový organický uhlík) (Chudoba, 1991).

Při stanovení CHSK se koncentrace organických látek ve vodě posuzuje podle množství organického činidla, které se za určitých podmínek spotřebuje na jejich oxidaci (Pitter, 2009).

BSK je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém prostředí biochemickou oxidací organických látek ve vodě (Pitter, 2009).

Celkové organické látky přítomné ve vodách lze také určovat nepřímým stanovením organického uhlíku, které se stále více prosazuje. Tyto metody jsou založené na oxidaci organických látek na oxid uhličitý (Pitter, 2009).

3.4.2.2.2 Organické mikropolutanty

Pod mikropolutanty bývají zahrnuty látky organického i minerálního původu, které mohou být perzistentní v životním prostředí, mít toxické účinky a mít bioakumulativní vlastnosti.

Organické látky mohou významně ovlivňovat chemické a biologické vlastnosti vody. Například mohou mít karcinogenní, genotoxické mutagenní, alergenní nebo teratogenní účinky (Pitter, 2009).

3.4.2.2.2.1 Perzistentní organické mikropolutanty

Perzistentní organické látky (POP) jsou látky toxické, těžko rozložitelné v prostředí a významně akumulující se v organismech, půdě a sedimentech (Pitter, 2009).

V dnešním světě existuje tisíce chemických látek, které se označují jako perzistentní organické látky – POPs (Persistent Organic Pollutants). POPs jsou v životním prostředí perzistentní (stálé) a mají dlouhý poločas rozpadu. Velkým problémem je, že se POPs jen velmi těžko ze životního prostředí odstraňují, zůstávají tak například i v půdě, kde se hromadí. Díky své velké toxicitě jsou nebezpečné nejen pro lidi, ale také převážně škodí vodním organismům. Ve vodním prostředí se POPs akumulují v organismech anebo se váží na částice kalu a ukládají se v sedimentech. Perzistentní organické polutanty jsou karcinogenní (způsobují rakovinu), teratogenní (ovlivňují plod matky a mohou způsobovat různé mutace), a způsobují reprodukční toxicitu. Tyto látky jsou většinou hydrofobní (nerozpustné ve vodě) a lipofilní (dobře rozpustné v tucích) (Jones, 1999). Za kvantitativní míru polaritity se považuje rozdělovací koeficient K_{ow} , častěji uveden jako $\log K_{ow}$, který popisuje rozdělení dané látky v referenčním systému oktanol-voda. Koeficient $\log K_{ow}$ tak vyjadřuje míru lipofility dané látky. Čím je $\log K_{ow}$ vyšší, tím má látka lipofilnější charakter a je proto hydrofobnější. Dalším kritériem je bioakumulace. U rezistentních organických látek bývá bioakumulační koeficient větší než 5000, resp. $\log K_{ow}$ větší než 5, což ukazuje na jejich zvýšenou bioakumulaci (Pitter, 2009).

Velmi důležitá vlastnost je že POPs snadno přechází do plynné fáze, mohou se tam akumulovat v oblastech, které jsou vzdálené od místa, kde byly vyrobeny. Mezi perzistentní organické polutanty patří například PCBs (polychlorované bifenyly), PCDD/Fs (polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany), PBDE (polybromované difenylethery), různé organochlorové pesticidy (například DDT) a další. Zdrojem POPs je například aplikace na plodiny a půdy v zemědělství, či vznikají jako sekundární produkty chemické výroby (Jones, 1999).

Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (MŽP, 2001) byla podepsána roku 2001. Tato úmluva vstoupila v platnost roku 2004 i pro Českou republiku. Úmluva poskytuje rámec, který si zakládá na předběžné opatření a je určen k odstranění výroby, použití, dovozu a vývozu perzistentních organických polutantů uvedených v úmluvě. Úmluva vede k jejich bezpečnému nakládání a zneškodnění, u nezáměrně vyráběných POPs má za cíl snížení jejich úniků a jejich odstranění.

Stockholmská úmluva se týká těchto látek: Aldrin, alpha-Hexachlorocyclohexane, Chlordan, Chlordecon, Decabromodiphenyl ether (BDE-209), Difocol, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexabromobiphenyl, Hexabromocyclododecan, Hexabromodiphenyl ether a Heptabromodiphenyl ether, Hexachlorobenzen, Hexachlorobutadien, Lindan, Mirex, Pentachlorobenzen, Pentachlorofenol a jeho soli a estery, Kyselina perfluoroktanová (PFOA), její soli a sloučenina související s PFOA, Polychlorované bifenyly (PCB), Polychlorované naftaleny, včetně dichlorovaných naftalenů, trichlorovaných naftalenů, tetrachlorovaných naftalenů, pentachlorovaných naftalenů, hexachlorovaných naftalenů, heptachlorovaných naftalenů, oktachlorovaných naftalenů, Chlorované parafíny s krátkým řetězcem + chlorované uhlovodíky s přímým řetězcem, Endosulfan, Tetrabromdifenylether a Pentabromdifenylether, Toxafen (UNEP, 2020).

3.4.2.2.2 PAU

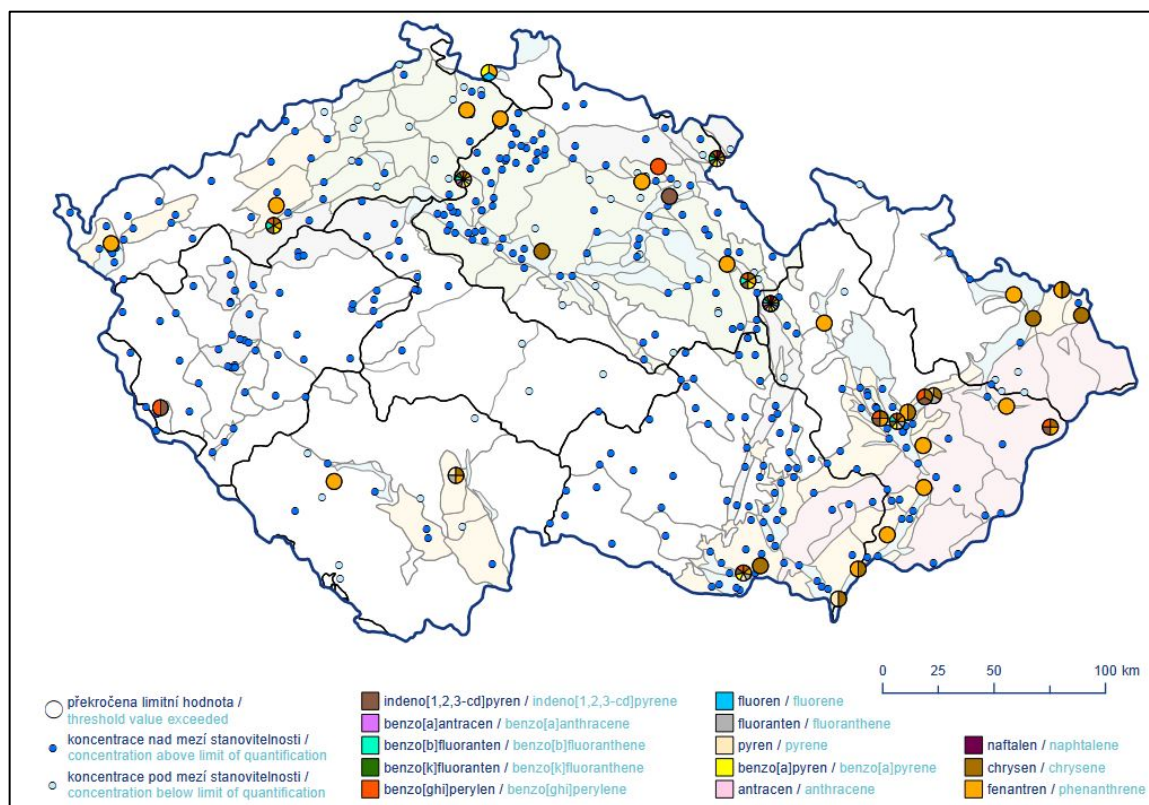
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou typickými představiteli prazistenních sloučenin. Mezi PAU patří naftalen, anthracen, fenanthren, acenaftalen, acenaften, pyren, fluoren, fluoranthen, chrysen, benzo(a)anthracen, benzo(a)pyren, benzo(k)fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(ghi)perylen, indenp(1,2,3-cd)pyren.

PAU se nacházejí ve vzduchu, půdách, sedimentech, ve vodních útvech, ale také v tkáních zvířat a rostlin. PAU patří mezi velmi rizikové látky, hlavně díky své karcinogenitě, teratogenitě, genotoxicitě a své perzistentní povaze. Má se za to, že expozice člověka PAU významně souvisí se zvýšeným výskytem různých druhů rakoviny (např. rakovina plic), kromě toho jsou PAU schopné narušit imunitní systém. PAU jsou nevyhnutelnými vedlejšími produkty nedokonalého spalovacího procesu zahrnující uhlíkatý materiál. Zdroje polycyklických aromatických uhlovodíků mohou být přírodního původu (lesní požáry, sopečná erupce) anebo antropogenního původu (spalování fosilních paliv, pyrolýza organické hmoty) (Zhang et al., 2019).

V pitných vodách se nacházejí koncentrace PAU obvykle v jednotkách až desítkách ng l⁻¹. V podzemních a povrchových vodách se obvykle nacházejí vyšší koncentrace, v desítkách i stovkách, resp. tisících ng l⁻¹ (Pitter, 2009).

Leizou (2019) prováděl metodou GC-MS průzkum řeky v Africe, zda se v řece nachází PAU. V řece bylo identifikováno mnoho látek, které spadají do PAU: naftalen, acenaftalen, fluoren, antracen, pyren benzo(a)antracen a další. Zjistil, že hlavní zdroj znečištění je ropný průmysl a spalovací procesy.

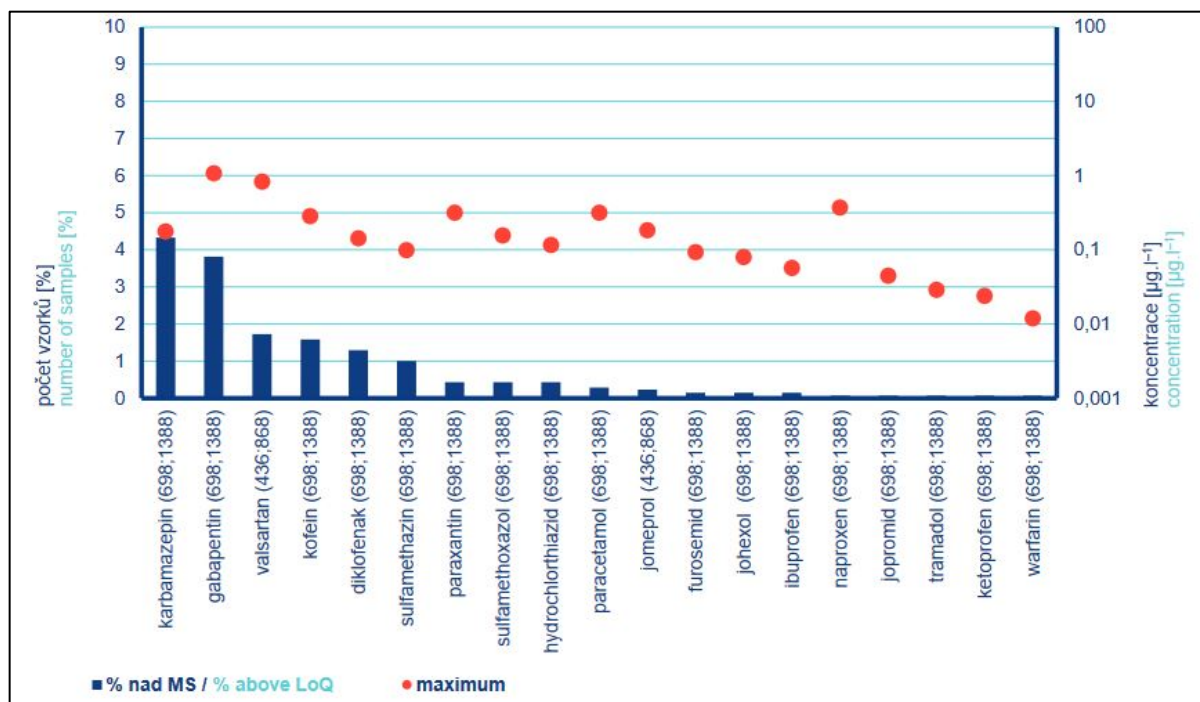
V podzemních vodách ČR (obrázek 6) se u skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků v nadlimitních koncentracích nejčastěji vyskytovaly polutanty s přísnějším limitem jako fenantren (7 % nadlimitních vzorků) a chrysen (5 % nadlimitních vzorků) (ČHMÚ, 2020).



Obrázek 6 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) v podzemních vodách v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

3.4.2.2.3 Léčiva a prostředky osobní péče

Léčiva používají pro zlepšení svého zdravotního stavu jak lidé, tak ale i zvířata. Zbytky léků, které tělo nespotebovalo je vylučováno močí a stolicí ven z těla. Následně se zbytky léčiv dostávají na čistírnu odpadních vod, kde se léčiva obtížně odstraňují. Látky se do kanalizace mohou dostat i díky špatnému likvidování léků lidmi, například vypouštění do umyvadla nebo do toalety. Zbývající látky se tak mohou dostávat do prostředí vypouštěním vody do recipientu anebo jako čistírenský kal aplikovaný na půdu jako hnojivo (EEA, 2018). Mezi tyto látky patří antibiotika, antidepresiva, antiepileptika, protizánětlivé látky, hormonální antikoncepce a další. Léčiva a podobné látky již byly objeveny i v podzemních vodách, včetně zdrojů pitné vod (EEA, 2011). To dokazují i výsledky monitoringu léčiv v podzemních vodách ČR (obrázek 7), kde dominují antiepileptika (karbamazepin, gabapentin), přípravky na léčbu vysokého krevního tlaku (valsartan), protizánětlivé látky (diklofenak). Dalším zdrojem látek mohou být i statková hnojiva (Charuaud et. al., 2019).



Obrázek 7 Četnost hodnot léčiv ve vzorcích podzemních vod v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

Van Stempvoort (2013) popisuje metodu, kdy lze umělá sladidla a různé farmaceutické sloučeniny užitečně využít jako pomocné indikátory odpadních vod v podzemních vodách. Jako nejspolehlivější indikátor přítomnosti odpadních vod v podzemních vodách vyšel ve studii acesulfam K. Tato studie se zabývala především znečištěním v městských oblastech.

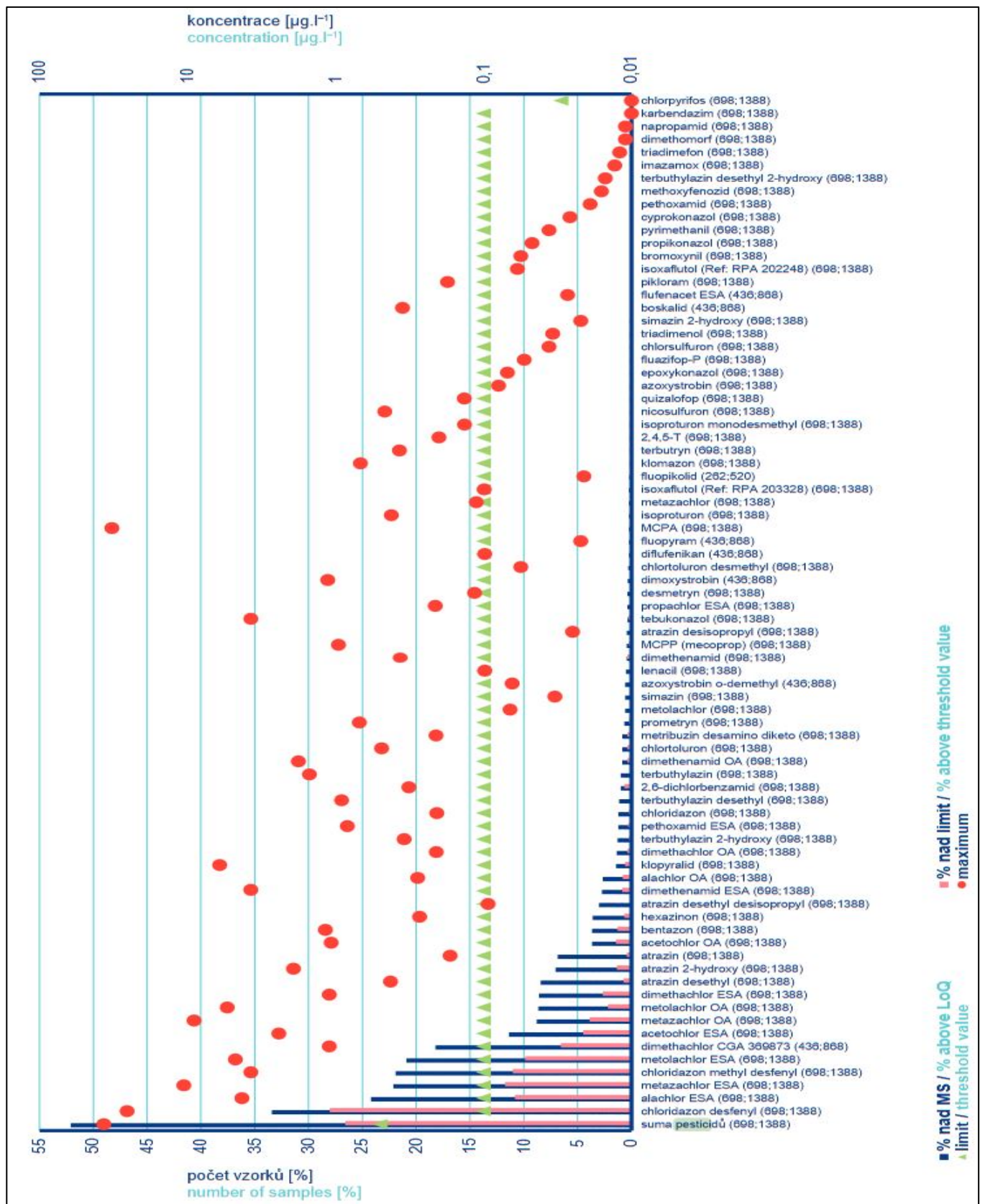
3.4.2.2.4 Pesticidy

Pesticidy je velmi široký pojem, do kterého spadají nejen přípravky na ochranu rostlin (herbicidy, fungicidy, insekticidy apod.) ale i biocidy (jakákoliv látka nebo směs určená k hubení, odpuzování nebo omezování škodlivých organismů). Navzdory velmi velkému používání pesticidů stále nemáme dostatečné informace o působení na životní prostředí (EEA, 2018). Kontaminace prostředí pesticidy je typické difúzní znečištění, avšak může dojít i k bodovému znečištění, například při nevhodné manipulaci či při nevhodném skladování. Zemědělství může dále způsobit kontaminaci například kadmíem, které slouží k výrobě hnojiv, zinkem, který se přidává do krmiv pro zvířata, mědí, která se nachází v krmivu a následně hnojem se může dostat do prostředí a která se využívá jako dezinfekce pro hospodářská zvířata (EEA 2011).

Studie Mc Manus et al., (2017) se věnuje šíření pesticidů v podzemní vodě, zkoumala vliv hydrogeologických charakteristik na šíření pesticidů. Zjistila, že koncentrace pesticidů v prostředí několikrát překročila kritickou hodnotu EU pro pitnou vodu. Dále tato studie potvrzuje že hydrogeologické podloží má vliv na šíření a výskyt pesticidů. Největší procentuální frekvenci výskytu v podzemních vodách měly písčité půdy a šterk.

Monitoringem pesticidů a jejich metabolitů v podzemních vodách se dlouhodobě věnuje i ČHMÚ (obrázek 8). Mezi látky, které se nacházejí ve vyšších koncentracích a nejčastěji patří

herbicidey a jejich metabolity (např. chloridazon desfenyl, metazachlor, MCPA) včetně těch, které již řadu let nejsou v zemědělství používány (např. atrazin, desetylatrazinu).



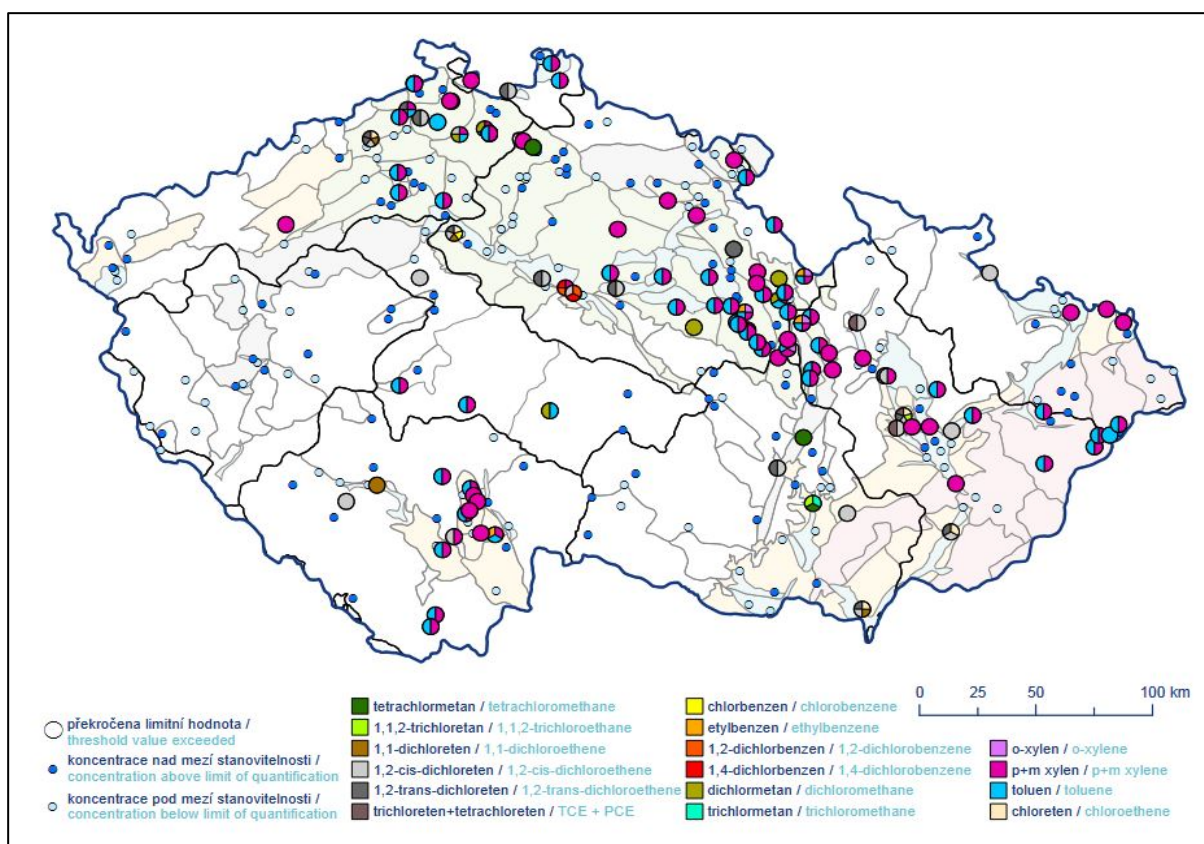
Obrázek 8 Četnost hodnot pesticidů ve vzorcích podzemních vod v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

3.4.2.2.5 TOL

Těkavé organické látky (TOL) označují třídu organických sloučeniny, které mají bod varu 50-260 °C a jsou těkavé při pokojové teplotě. Tisíce TOL se vyskytuje v různých mediích životního prostředí z různých antropogenních a přírodních zdrojů. TOL zahrnují monocyklické aromatické uhlovodíky, halogenové organické látky, benzeny, organické sloučeniny síry a další. Mezi TOL patří například benzen, styren, naftalen, toluen a mnoho dalších. TOL jsou potenciálně karcinogenní, teratogenní, mutagenní, toxické a neurotoxické (Zhang et al., 2021).

Mezi těkavé organické látky patří rozpouštědla, paliva, barvy, nátěrové hmoty. Mezi zdroje těkavých organických látek patří například spalování biomasy, spalování uhlí, spalování paliva benzínových a diesellových vozidel, výroba a používání rozpouštědel. Těkavé organické látky mohou negativně lidské zdraví. Těkavé organické sloučeniny jsou široce přítomny ve vodním prostředí, což může ohrozit ekologickou udržitelnost a lidské zdraví (Liu et al., 2020). 1,2-cis-dichlorethen je syntetická látka, která se přirozeně nevyskytuje v přírodě. Do prostředí se 1,2-cis-dichlorethen uvolňuje během průmyslové výroby a skladování, popřípadě z nedostatečně zabezpečené skládky odpadu. Kontaminuje půdu, vodu i vzduch. Tato látka má negativní vliv na lidské zdraví. Většina světové produkce 1,2-cis-dichlorethenu je používáno na výrobu vinylchloridu. 1,1,2,2-tetrachlorethen je umělá, organická látka, které se dříve používala jako silné organické činidlo v čistících, odmašťovacích a odrezovacích přípravcích.

V podzemních vodách ČR (obr. 9) byly například v roce 2019 identifikovány toluen, dichlormetan, p+m xylen a tetrachlormetan.



Obrázek 9 Těkavé organické látky v podzemních vodách v ČR v roce 2019 (ČHMÚ, 2020)

3.4.2.2.2.6 Alkylfenoly

Alkylfenoly jsou široce používány jako detergenty v průmyslových čističích, smáčedlech, emulgátorech. Ve vodním prostředí jsou alkylfenoly více perzistentní, lipofilnější a toxičtější. Narušují endokrinní systém a způsobují změny v reprodukci. Alkylfenoly mohou být obsaženy jak ve vodě, tak i v sedimentech. Alkylfenoly mají tendenci se bioakumulovat ve vodních organismech, především v masožravých rybách. Pro vodní organismy jsou vysoce toxické. (Xie et al., 2020). Alkylfenoly patří mezi xenoestrogeny – látky s podobným účinkem jako estrogeny (samičí hormony).

Mezi alkylfenoly patří nonylfenoly, bisfenol A, 4-octylphenol monoethoxylate, 4-nonylphenol diethoxylate a 4-nonylfenoly (rozvětvené).

V hodnocení podzemních vod v ČR za rok 2019 byly ve skupině alkylfenolů nalezeny hodnoty nad mezí stanovitelnosti $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ pouze u ukazatele 4-nonylfenoly, kde na 20 sledovaných objektech ze 40 odebraných vzorků bylo 8 pozitivních, ovšem ani jedna hodnota nepřekročila limit pro podzemní vodu ve výši $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ (ČHMÚ, 2020).

3.4.2.2.2.7 Komplexony

Komplexony mohou do značné míry měnit chemické i biologické vlastnosti vody. Komplexony mohou být ve vodách přítomny buď u přírodního nebo antropogenního zdroje. Typickým příkladem komplexotvorných látek přírodního původu jsou humínové látky. Z komplexotvorných látek antropogenního původu připadají v úvahu především aktivizační přísady v pracích a čističích prostředcích – polyfosforečnany, NTA, EDTA, citronová kyselina, fosfonany, polykarboxyláty. Vodohospodářský význam komplexonů závisí na jejich chování v prostředí, především pak na jejich biologické rozložitelnosti. Škodlivé jsou především ty látky, které jsou biologicky velmi rezistentní. Zvýšená pozornost je proto kladena na kyselinu nitrilotriocetovou (NTA) a také diaminotetraoctové kyselině (EDTA). Mezi další rezistentní komplexotvorné látky patří i PDTA (Pitter, 2009).

3.4.2.2.2.8 Benzotriazoly

Benzotriazol a jeho deriváty, klasifikované jako chemikálie pro velkoobjemovou výrobu, byly široce detekovány v různých médiích životního prostředí, včetně atmosféry, vody, půdy a prachu, stejně jako v organismech (Yang et al., 2022). Mezi benzotriazoly patří 1-methyl-1H-benzotriazole, 5-methyl-1H-benzotriazole, benzotriazol (1H-Benzotriazole).

Benzotriazol a jeho deriváty tvoří důležitou třídu inhibitorů koroze, které se obvykle používají jako stopová aditiva v průmyslových chemických směsích, jako jsou chladicí kapaliny, odmrazovací prostředky, povrchové nátěry, řezné kapaliny a hydraulické kapaliny. Deriváty benzotriazolu jsou také hlavní složkou kapalin pro odmrazování letadel. Odpadní voda z operací odmrazování letadel se může dostat do povrchových vodních toků a jezer a může také prosakovat půdními horizonty do podzemních vod (Pillard et al., 2001).

3.4.2.2.2.9 Ostatní

Mezi další ostatní významné látky mohou patřit ftaláty, které se používají jako změkčovadlo při výrobě plastů (Pitter, 2009). Mezi další látky patří DEET, které se využívá jako repelent proti hmyzu, dále DEHP, který se využívá jako změkčovadlo plastů.

3.4.3 Mikrobiologické ukazatele znečištění vody

Ukazatele mikrobiologického znečištění vody jsou důležité zejména z hygienického hlediska u vod využívaných pro zásobování obyvatelstva pitnou vodou. Mikrobiální znečištění může být jak původu přírodního, tak i antropogenního (netěsná kanalizace, septiky, jímky). Obvykle se používají ukazatele fekálního znečištění (*Escherichia coli* a intestinální enterokoky) a ukazatel koliformní bakterie. Zdrojem koliformních bakterií nemusí být výhradně střevní mikroflóra teplotokrevných živočichů (ale také půda, zbytky rostlin apod.) a ve vodě se některé druhy mohou pomnožovat (Baudišová a Mlejnková, 2017).

3.5 Hodnocení šíření kontaminace v podzemních vodách

V této kapitole je popsáno šíření kontaminantů, matematické modelování a jednotlivé modely šíření znečištění ve vodním prostředí.

3.5.1 Šíření kontaminantů

Mezi hlavní procesy, které ovlivňují šíření kontaminantů v horninovém prostředí mohou být procesy fyzikální – advekce, disperze, difúze anebo chemické – srážení, rozpuštění, rozpad. Fyzikální transport hmoty hraje nejdůležitější roly při osudu organické i anorganické látky v prostředí (Marion, 2008).

Advekce – je definována jako transport skalární veličiny, která je transportována ve vektorovém poli. V ekologii je skalární veličinou hmotnost transportované látky, zatímco vektorové pole je pole proudění tekutiny. Pokud je látka rozpuštěná, má stejnou hustotu jako médium, není významný vliv její vztahové hmotnosti, bude se každý prvek látky šířit ve směru vektoru rychlosti stejnou cestou jako médium (Marion, 2008).

Difúze – je spontánní šíření hmoty. Hlavním rysem všech difúzních procesů je tok hmoty z vyšší koncentrace do nižší koncentrace. K transportu dochází pouze tehdy, pokud existuje prostorová změna koncentrace (Marion, 2008).

Disperze – je definována jako kombinovaný efekt advekce a difúze působící v proudovém poli s gradienty rychlosti. Látky se mohou šířit v rychlostech, které mohou být větší či menší než lineární průměrná rychlost (Marion, 2008).

3.5.2 Matematické modelování

Pro pochopení migrace polutantů a jejich případné další transformace na jiné látky se používají různé matematické modely. Sestavování i užívání matematických modelů předpokládá dodržování určitých zásad dobré praxe, které vycházejí jednak z podstaty matematického modelování, ale i ze složitosti výpočetních postupů – algoritmů (Bízek et al., 2011). Obecně je model definován jako umělý objekt nebo myšlenkový koncept, který se užívá při reprezentaci izolované části reálného světa. Používání modelů sahá daleko do historie. Matematický model je tvořen matematickými vztahy – rovnicemi, zákony, nerovnostmi, logickými podmínkami a dalšími, a okrajovými podmínkami jejich platnosti (Bízek et al., 2011).

Pro modelování proudění vody a transportu rozpuštěných látek v porézním prostředí mohou být použity různé přístupy. Procesy mohou být modelovány jedním modelem nebo i komplexem vzájemně propojených modelů. Teoretický základ a komplexnost modelu je pak dána charakterem prostředí, tj. jedná-li se proudění například jen v půdě či nenasycené zóně, nebo jen v podzemní vodě a podobně. Podle teorie jednoho kontinua se předpokládá, že stacionární proudění vody jak v nasycené, tak nenasycené zóně může být popsáno Darcyho zákonem, který představuje lineární závislost rychlosti proudění na hydraulickém gradientu. V případě tranzientního (nestacionárního) proudění vody musí být navíc použita i rovnice kontinuity, která popisuje, jak se změní množství vody v dané jednotce objemu v případě

odlišného přítoku a odtoku vody z toho objemu. Pro jednoduchost jsou zde obě rovnice uvedeny pro jednorozměrné proudění ve vertikálním směru (Kodešová, 2005). Darcyho zákon:

$$v_z = -K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \quad \text{nebo} \quad q_z = -K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \quad (3)$$

kde v_z je rychlost proudění vody, kterou též můžeme definovat jako hustotu toku vody q_z [LT^{-1}], H je celkový potenciál [L], $K(h)$ je hydraulická vodivost [LT^{-1}], a z je souřadnice [L]. Hydraulická vodivost závisí na nasycení půdy vodou, tj. na objemové vlhkosti θ [L^3L^{-3}]. Protože existuje vztah mezi θ a tlakovou výškou vody h [L], který nazýváme retenční čára půdní vlhkosti, závisí hodnota K i na hodnotě h . Rovnice kontinuity:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial v_z}{\partial z} \quad \text{nebo} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} \quad (4)$$

kde t je čas [T]. Dosazením vztahu 3 do rovnice 4 pak vznikne Richardsova rovnice, která popisuje jak nestacionární, tak stacionární proudění vody jak v nenasyčeném, tak nasyceném prostředí:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad (5)$$

V případě transportu rozpuštěné látky se pak předpokládá, že možné pro popis použít advektivně-disperzní rovnici, tj. látka je transportována tekoucí vodou neboli advekcí a hydrodynamickou disperzí (Kodešová, 2005):

$$q_a = qc \quad \text{a} \quad q_d = -D\theta \frac{\partial c}{\partial z} \quad (6)$$

kde q_a je advekční tok [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], c je koncentrace dané látky ve vodě [ML^{-3}], q je tok kapaliny v porézním prostředí [LT^{-1}] (tj. makroskopická rychlost proudění kapaliny), q_d je tok způsobený hydrodynamickou disperzí [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], D je hydrodynamická disperse [L^2T^{-1}], θ je objemová vlhkost [L^3L^{-3}] a z je souřadnice [L]. Tyto dvě rovnice je pak rovněž nutné dosadit do rovnice kontinuity vyjádřené pro bilanci roztoku v daném jednotkovém objemu:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = -\frac{\partial(q_a + q_d)}{\partial z} \quad (7)$$

Po dosazení rovnic 6 do rovnice 7 vznikne advektivně-disperzní rovnice pro popis konzervativního transportu rozpuštěné látky.

$$\frac{d(\theta c)}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D\theta \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z} \quad (8)$$

V případě, že se jedná o nekonzervativní transport, to znamená, že například dochází k chemickému rozpouštění, transformaci látky v jinou, sorpci na pevné částice, těkání atd. je potřeba rovnici doplnit o další členy, které tyto jevy popisují. Rovnici 8 lze doplnit o člen R_w :

$$\frac{d(\theta c)}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \theta \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z} - R_w \quad (9)$$

který obecně vyjadřuje, zda látka z roztoku v daném jednotkovém objemu a čase ubyla či naopak v roztoku z různých důvodů přibyla. Hodnota R_w může být také simulována vhodným chemickým modelem, který je propojen s modelem simulujícím proudění vody a transport rozpuštěných látek.

V případě, že proudění vody a transport látek nelze zjednodušit na jednorozměrný (1D) model, pak musí být rovnice rozšířeny o další rozměry (tj. 2D a 3D), což dělá rovnice i jejich výpočet mnohem komplikovanější. Rovněž se zvětšujícím se rozsahem a komplexností modelované oblasti se zvyšují nároky nejen na model ale i dostupná data (vlastnosti prostředí vstupující do modelu a podobně) proto bývá tento modelový přístup zjednodušován nebo jsou dokonce využívány úplně jiné koncepce.

3.5.3 Modely šíření znečištění ve vodním prostředí

V současné době je k dispozici řada softwarových produktů, které jsou použitelné pro modelování proudění podzemní vody a transportu rozpuštěných látek. Řada komerčních produktů je koncipována jako grafické rozhraní pro simulační model MODFLOW, který je vyvinut americkou geologickou službou USGS. MODFLOW představuje jakýsi standard mezi simulačními programy a existuje pro něj řada dalších navazujících programů pro simulaci transportu, včetně geochemických interakcí, například MT3D, RT3D, PHT3D atd. Kromě softwarových produktů, založených na programu USGS MODFLOW existují například i další softwarové programy, které využívají jiné metody řešení řídicí rovnice, například FEFLOW (DHI-WASY), FEMWATER, AQUA3D apod. (Kohout et. al., 2014). Rozdíly mezi těmito produkty jsou hlavně v přístupu k simulaci proudění podzemní vody podle typů propustnosti (průlinové x puklinové), komfortu jejich obsluhy a v jejich možnostech modelování transportu a interakcí rozpuštěných látek (Kohout et. al., 2014).

Mezi další velmi rozšířené softwarové programy patří programy HYDRUS, které umožňují modelování proudění vody a pohyb látek v nenasycené i nasycené porézním prostředí. Nejčastěji je používán model HYDRUS-1D, který například umožňuje simulovat vertikální proudění vody a transport rozpuštěných látek ve vadózní zóně. Byla vytvořena i aplikace, kdy je model HYDRUS-1D propojen s modelem MODFLOW tak, aby simuloval dotaci vody a látek do podzemních vod nebo naopak vztlínání z hladiny podzemní vody. Existují i vícerozměrné (2D a 3D) verze modelu, které umožňují modelovat proudění vody a chování rozpuštěných látek komplexně (Radcliffe a Simunek, 2010).

3.6 Vlastnosti ovlivňující výskyt organických mikropolutantů v podzemních vodách

Kontaminant se v horninovém prostředí může vyskytovat v různých formách, což má velký vliv na jeho pohyb a distribuci. Poznání mechanismů migrace kontaminantu v prostředí je důležité pro provádění průzkumu znečištění horninového prostředí a podzemní vody a vyhodnocování jeho následných dopadů na všechny složky životního prostředí a také na lidské zdraví (Kohout et. al., 2014).

Z hlediska výskytu a migrace je nutno rozlišit hlavně nesaturovanou a saturovanou zónu (Kohout et. al., 2014). Kontaminant vniká do horninového prostředí hlavně z povrchu. Po vsaku pod povrch terénu se dostává do nesaturované zóny, kde se díky gravitaci pohybuje v zásadě ve vertikálním směru dolů k hladině podzemní vody. Především v případě kontaminace organickými látkami tvoří půdní pokryv v nesaturované zóně klíčovou bariéru, kde probíhají důležité procesy jako degradace a adsorpce na půdním materiálu, které zamezují vstup kontaminantu do horninového prostředí. Po kontaminaci podzemních vod jsou důležité nejen fyzikálně chemické vlastnosti kontaminantů a jejich perzistence, ale i vlastnosti prostředí. Základními vlastnostmi, které ovlivňují chování většiny polutantů v životním prostředí jsou: perzistence látky, adsorpční charakteristiky, rozpustnost ve vodě a těkavost (Kohout et. al., 2014).

- Perzistence je charakterizována poločasem rozpadu, což je čas potřebný na to, aby se polovina množství látky rozpadla a přeměnila na produkty tohoto rozpadu. Perzistence je ovlivněna zejména bakteriální aktivitou, fotolýzou a hydrolýzou. Látky, které nepodléhají degradaci jsou schopny v životním prostředí setrávat po delší dobu, a tak mají větší potenciál ho kontaminovat. Z hlediska ochrany podzemních vod před kontaminací cizorodými látkami, jsou látky s poločasem rozpadu v půdě větší než 30 dní považovány za potenciální kontaminanty (Kohout et. al., 2014).
- Adsorpce je kromě degradace jedním z klíčových faktorů při transportu látek nesaturovanou zónou. Látky s větším adsorpčním potenciálem mají tendenci se vázat na povrch pevných částic, látky které se nasorbují na pevné částice se pak méně pohybují s proudící vodou, protože ve vodě nejsou rozpuštěny. Čím větší sorbce, tím menší je mobilita. Mezi základní adsorpční charakteristiky patří rozdělovací koeficient oktanol-voda K_{ow} a rozdělovací koeficient organický uhlík-voda K_{oc} (Kohout et. al., 2014).
- Rozpustnost ve vodě bývá zpravidla nepřímo úměrná adsorpčním vlastnostem látek, tedy látky dobře rozpustné ve vodě mají tendenci se nesorbovat na půdních částicích ani neakumulovat se v tukových tkáních (Kohout et. al., 2014).
- Těkavost ovlivňuje schopnost látek kontaminovat podzemní vodu. Těkavé látky nejsou schopny kontaminovat podzemní vodu v takové míře jako látky netěkavé, jelikož za vhodných podmínek vytěkají dříve, než dojde k jejich transportu půdním profilem (Kohout et. al., 2014).

Jakmile kontaminant pronikne k hladině podzemní vody, projeví se odlišné vlastnosti kontaminantů, které podle jejich chování můžeme rozdělit na:

- Kontaminanty dobře rozpustné ve vodě – většina anorganických látek a organické látky polárního charakteru. Označují se zkratkou NON-NAPLs. Tyto látky se postupně rozpouštějí do podzemní vody a ve směru proudění se bude šířit kontaminační mrak rozpuštěného kontaminantu, který bude postupně zasahovat hlubší a hlubší zvodně. Mezi hlavní kontaminanty této skupiny patří dusičnany a polární pesticidy (především herbicidy) (Kohout et. al., 2014).
- Kontaminanty omezeně rozpustné ve vodě, jejichž měrná hmotnost je menší, než voda jsou označovány jako LNAPLs. Látky se budou soustřeďovat na hladině podzemní vody, kde postupně mohou vytvářet samostatnou kapalnou fázi. Částečně se mohou do podzemní vody rozpouštět a kontaminovat svrchní část zvodně. Jedná se především o ropné látky (Kohout et. al., 2014).
- Látky omezeně rozpustné ve vodě, jejichž měrná hmotnost je větší, než voda jsou označovány zkratkou DNAPLs. Tyto látky po dosažení hladiny podzemní vody budou pokračovat ve vertikálním sestupném pohybu i v saturované zóně. Po dosažení báze kolektoru se kontaminující látky hromadí a vytváří samostatnou fázi, které se následně rozpouští do proudící podzemní vody a dlouhodobě ji kontaminují. Typický zástupcem této skupiny jsou chlorované uhlovodíky (Kohout et. al., 2014).

3.7 Fingerprinting

Součástí forenzních environmentálních věd je fingerprinting. Přehledné shrnutí forenzních použitelných metod uvádí např. Morisson and Murphy (2006). Principy fingerprintingu se ve forenzních environmentálních vědách používají pro charakterizaci prostředí a určení geneze zájmových látek a jejich směsí. Například v hydrogeologii se dá fingerprinting využít pro hydrogeochemickou charakterizaci vody a její příslušnosti ke specifickému nebo pro identifikaci zdrojů kontaminace a jejího stáří. Rostoucí využívání vodních zdrojů pro lidské, průmyslové a zemědělské účely přineslo v posledních desetiletích pozornost ke kontrole vody. Geologové obvykle vyvíjejí monitorovací síť a na základě poskytnutých vzorků vytvářejí obraz základního koncepčního hydrogeologického modelu dané oblasti a poskytují prototyp monitorování pro kontinuální získávání dat. Poté se ručně anebo pomocí statistických nástrojů pokusí vytvořit model proudění více zvodněných vrstev za účelem získání znalostí o jejich hydrogeologických charakteristikách a přesnějšího fingerprintingu. Tento proces je však velmi nákladný a je zde zvýšené riziko chyb (Di Roma et al., 2020). V posledních letech s k procesem fingerprintingu začaly využívat výpočetní statistiky a metody umělé inteligence. Geochemický fingerprinting je založen na tom, že geologické procesy zanechávají ve vzorcích fyzikální a chemické, někdy i izotopické vzorce. Mnoho z těchto vzorů se od sebe mohou lišit pouze v jemných detailech. Z tohoto důvodu vyžaduje přístup k fingerprintingu vysoce přesnou analýzu dat. Aplikace fingerprintingu má široké využití, od studií starověkých artefaktů, jako je staré sklo či keramika, přes identifikaci minerálů a objev kimberlitu z doby Jury, monitorování transportu prachu až po podzemní vody a identifikace zdrojů kontaminace (Di Roma et al., 2020).

Při hodnocení původu vody a zdrojů kontaminace se běžně používají dva přístupy: izotopový fingerprinting a fingerprinting založený na složení a poměrech látek nebo jejich skupin (specifický chemický profil).

3.7.1 Izotopový fingerprinting

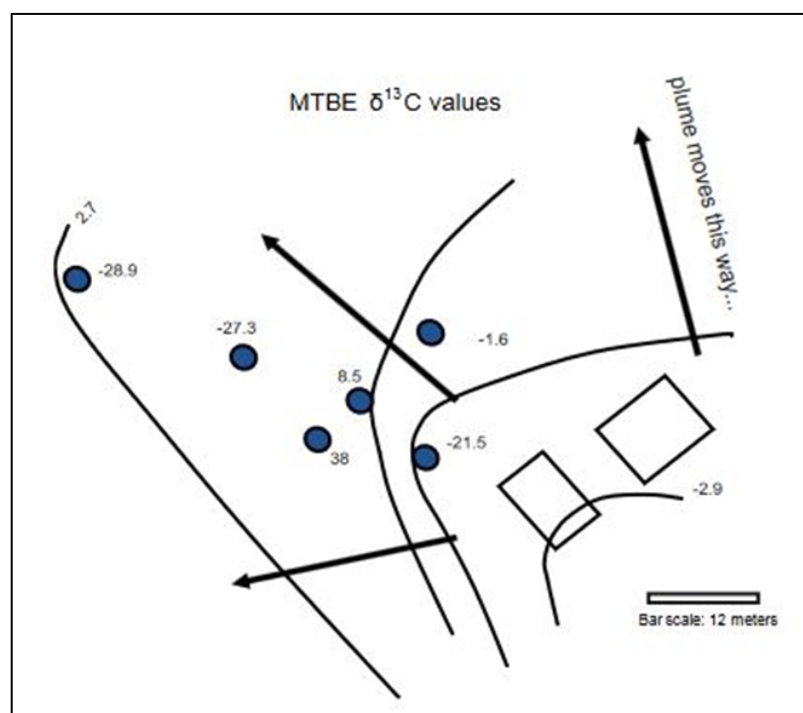
Pro fingerprinting se využívají izotopy jako indikátory, podle kterých mohou zjistit odkud voda pochází, jak se podzemní voda pohybuje, je-li zranitelná vůči znečištění. Izotopový fingerprinting využívá jak stabilní, tak i nestabilní izotopy.

Izotopové techniky umožňují vědcům porozumět složkám vody, což jim pomáhá lépe odhadnout množství, kvalitu a udržitelnost vody. Nejvíce komplikované je porozumět podzemní vodě. Používají se přirozeně vyskytující se izotopy jako indikátory, podle kterých mohou zjistit odkud voda pochází, jak se podzemní voda pohybuje, je-li zranitelná vůči znečištění. Voda z různých míst má své izotopové rysy neboli jedinečný otisk. Fingerprinting používá tyto otisky ke sledování a vyhodnocování. Izotopový fingerprinting využívá jak stabilní, tak i nestabilní izotopy. Stabilní izotopy nejsou radioaktivní, nestabilní izotopy podléhají radioaktivnímu rozpadu (Ortega and Gil, 2019).

Stabilní izotopový fingerprinting podzemních vod je výkonnou technikou, která byla dříve využívána v jiných oblastech. Například se identifikovaly rozdíly mezi vodonosnými vrstvami Chapman et al. (2013) spárovali izotopy stroncia s konvenční geochemií, aby

identifikovali zdroje kapalin unikajících z ropných a plynových vrtů. Izotopový fingerprinting se stále více stává populárnější v ekologii a antropologii (Skuce et al., 2015).

Stanovení stabilních izotopů má například již dlouhou historii v ropném průmyslu. Stabilní izotopy byly také velmi široce využívány pro charakterizaci vzorků zemního plynu a stanovení jeho původu a historie (Philp, 2014). Zdroj znečištění a typologií procesu produkce odpadu lze identifikovat aplikací analýzy stabilních specifických izotopů. Izotopické složení chemické látky je ovlivněno výrobou látky. Dále izotopové složení materiálu a specifické procesy syntézy mohou ovlivnit izotopové složení produktu. Různí výrobci mohou využívat různé výrobní postupy s použitím různých surovin, což vede ke specifickému fingerprintingu umožňujícímu identifikaci zdrojů. Tyto výrobní procesy se mohou v průběhu měnit a v důsledku toho lze stabilní izotopové složení používat buď k identifikaci znečišťovatelů, nebo k identifikaci specifických výrobních procesů. Izotopový fingerprinting chemické látky proto může poskytovat důkazy k identifikaci výrobních cest a souvisejících znečišťovatelů, které je jinak obtížné určit. Izotopové složení se však může změnit v důsledku biologického rozkladu a může sloužit jako indikátor biologického rozkladu, což může komplikovat forenzní izotopové přístupy k identifikaci zdrojů znečištění (Nijenhuis et al., 2013). Technika izotopové analýzy zahrnuje spalování vzorků na CO_2 a H_2O při vysoké teplotě s následnou analýzou izotopového složení čistěného CO_2 pomocí hmotnostního spektrometru s poměrem izotopů (metoda IRMS) (Wang and Fingas, 2003). Philp (2014) uvádí příklad použití izotopového fingerprintingu v prostředí s výskytem MTBE v podzemních vodách. Příklad je v oblasti čerpací stanice v Kalifornii. Na obrázku 10 je vidět, že existuje jedna oblast, kde jsou hodnoty izotopu ^{13}C velmi vysoké, což ukazuje na velmi rozsáhlou degradaci MTBE.



Obrázek 10 Diagram znázorňující změny hodnot izotopu ^{13}C MTBE na čerpací stanici v Kalifornii (Philp, 2014).

Vzhledem k tomu, že data o izotopovém složení nejsou běžně k dispozici, nelze tento přístup pro řešení problematiky v této práci využít.

3.7.2 Chemické profilování

Chemické profilování využívá nejčastěji tzv. diagnostické poměry vybraných ukazatelů nebo porovnává poměry koncentrací či přítomnost/nepřítomnost zájmových látek ve vzorku. Některé látky mohou sloužit jako “stopovače“ typické pro daný druh zdroje znečištění a jejich přítomnost ve vzorku poukazuje na to, že daný typ zdroje ovlivňuje kvalitu vody, jako příklad lze při určité míře zjednodušení uvést: umělá sladidla, léčiva, prostředky personální péče, aktivační přísady do pracích a čistících prostředků reprezentují komunální znečištění, těkavé chlorované uhlovodíky (odmašťovadla) a kovy reprezentují průmyslové zdroje, popřípadě staré zátěže, PCB a organochlorované pesticidy jako DDT a HCH reprezentují staré zátěže, pesticidy a dusíkaté látky reprezentují zemědělství (v případě pesticidů, které se používají také v biocidních přípravcích může být zdrojem také komunální znečištění, a to jak odpadní vody, tak prosté splachy z povrchů ošetřených těmito biocidními přípravky, typicky střechy, fasády, dřevěné konstrukce, v případě herbicidu glyfosát to může být i doprava či provoz infrastruktury spojené s dopravou (ošetřování železničních svršků, okolí silnic) či lesnictvím (likvidace lesního podrostu), v případě dusíkatých látek může být zdrojem také komunál popřípadě živočišná výroba atd. Existuje široké spektrum látek, které nemají takto jednoznačně definovaný zdroj a přesto se ve vodách často nacházejí např. surfaktanty jako alkylfenoly (průmysl, komunál), perfluorované látky (průmysl, komunál, doprava), zhášeče hoření (průmysl, komunál), antikoroziiva (energetika, průmysl, komunál) apod. Některé látky jsou naopak typické pro dané průmyslové odvětví (elektrotechnický, textilní, strojírenský, kožedělný, papírenský průmysl, energetika, těžba). Souhrnný rešeršní přehled výskytu těchto látek v podzemních vodách uvádí např. Postigo and Barceló (2015).

3.7.2.1 Využití diagnostických poměrů

Diagnostické poměry jsou využívány, pro charakterizaci typického složení podzemních vod v jednotlivých kolektorech a jejich přiřazení ke správnému kolektoru při použití poměrů elektrická vodivost/chloridy a elektrická vodivost/vápník (Di Roma et al., 2021), pro identifikaci podzemních vod ohrožených netěsnými septiky při použití poměru chlor/brom (Katz et al., 2011) anebo pro rozlišení původu znečištění PAU (spalovací procesy, koksárenství, petrochemie, doprava).

3.7.2.2 Využití poměru koncentrací a přítomnosti/nepřítomnosti látek

Fingerprinting na základě poměru koncentrací a přítomnosti/nepřítomnosti látek je druhá metoda. Tento princip využívá látky jako stopovače. V literatuře bylo publikováno několik studií při využití tohoto principu např. pro zdroje komunální (White et al, 2016, Vystavna et al, 2019, McCance et al., 2018, Koroša, 2016), rozlišení vlivu komunálního a zemědělského (Stuart et al., 2014), ověření funkčnosti hydraulické bariéry (Alberti et al., 2015).

Fingerprinting sedimentů zahrnuje pět hlavních kroků: klasifikace zdrojů sedimentů, identifikace jedinečných identifikátorů pro každý zdroj sedimentu, sběr a analýza vzorků sedimentu ze zdrojů, zohlednění fyzikálních a biogeochemických změn v sedimentech a indikátorech a použití modelu pro odhad množství sedimentu z každého zdroje. V první krok zahrnuje identifikaci potenciálních zdrojů sedimentu, bere se v potaz eroze půdy, prohlížení leteckých snímků nebo vývoj modelů geografických informačních systémů. Fingerprinting sedimentu spoléhá na přirozené indikátory, které jsou charakteristikou pro sedimenty u jeho zdroje. Příklady přírodních stopovacích látek, které tvoří tzv. otisk prstu sedimentu jsou barva, tvar, obsah organické hmoty, poměr izotopů dusíku, obsah olova, obsah beryllia a mikrobiální populace. Cílem fingerprintingu je identifikovat jedinečnou kombinaci přírodních indikátorů, které od sebe odlišují zdroje sedimentů (Chattopadhyay, 2016). Problematiku fingerprintingu sedimentů přehledně shrnuli Collins et al. (2017)

Pro fingerprinting, který je založen na složení anebo kombinaci látek lze použít např. nástroj FALCON (Fingerprint Analysis of Leachate Contaminants). FALCON je flexibilní technika analýzy dat, která kombinuje data ze dvou nebo více kontaminantů k vytvoření chemické stopy. Výsledný výstup fingerprintingu založený spíše na relativním množství, než na skutečných koncentracích jednotlivých kontaminantů poskytuje mechanismus pro identifikaci zdroje a monitorování environmentálního chování emisí a výluhů. Tyto zdrojové vzory poskytují vizuální charakterizaci kontaminantů v kapalných a pevných matricích. Nástroj FALCON lze využít k charakterizaci kontaminantů u jejich zdrojů, porovnávat a vyhodnocovat úroveň kontaminantů s antropogenními zdroji, zřídit vnitřní sledovací zařízení pro sledování migrace kontaminujících látek podzemní vodou, k rozlišení dvou zdrojů stejného kontaminantu a odhadne relativní míšení (Plumb, 2004).

3.7.3 Určení zdrojů PAU

Srovnání distribuce jednotlivých uhlovodíků a jejich poměrného zastoupení umožňuje do určité míry odlišit jejich genezi. Například s klesajícím poměrem fluorantenu k pyrenu vzrůstá pravděpodobnost původu z emisí z dopravy oproti emisím z uhlí. Převaha fluorantenu a benzofluorantenu ukazuje na původ z vysokoteplotních pyrolytických procesů (Pitter, 2009). Právě pro PAU je k dispozici nejvíce diagnostických poměrů použitelných pro fingerprinting.

Cecinato (2014) se věnuje ve své studii využití fingerprintingu PAU pro identifikaci zdrojů znečištění ve vzduchu. Tato studie založená na diagnostickém poměru byl aplikován v různých městech Itálie. Jako největší zdroj znečištění vyšla doprava – spalování fosilního paliva, další hlavní zdroj PAU bylo spalování dřeva. Naopak zdroje PAU v průmyslu byly zanedbatelné.

V literatuře jsou popsány následující diagnostické poměry pro odlišení typu zdroje PAU: Fenantren/Antracen, Fluoranten/Pyren, Fenantren/Metylfenantren, Benzo(e)pyren/(Benzo(e)pyren + Benzo(a)pyren), Indeno[1,2,3-cd]pyren/(Indeno[1,2,3-cd]pyren + Benzo[ghi]perylene), Benzo(a)antracen/Chrysen (Wang and Fingas, 2003), Metylfluoranten + Metylpyren/Pyren (Nádudvari et al., 2018), Reten/Chrysen, Reten/Benzo(a)pyren, Benzo(e)pyren/Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranten/Benzo(k)fluoranten (Mauro and Rousch, 2008), Benzo(a)anthracen/(Benzo(a)anthracen + Chrysen) (MacAskill et al., 2016), (Zhao et al., 2017), (El-Naggar et al., 2021), (Dvorská et al., 2011), (Finardi et al., 2017) (Olgun and Doğan 2020), (Taneza a Philp 2009), Antracen/(Antracen + Fenantren) (Yunker, 2002), Naftalen/Fenantren (Seopela et al., 2020), Fluoren/(Fluoren + Pyren), Fluoranten/(Fluoranten + Pyren), Benzo[a]pyrene/(Benzo[a]pyrene + Benzo[e]pyrene, Retene/(Retene + Chrysen), 2-methylnaphthalene/Fenantren, Benzo[a]pyrene/Benzo[g,h,i]perylene (Tobiszewski, 2012). V tabulce 1 je přehled diagnostických poměrů.

Vlastní přiřazení typu zdroje PAU je:

1. výsledkem daného diagnostického poměru např. Diagnostický poměr Antracen/(Antracen+ Fenantren) menší než 0,1 se obvykle považuje za indikaci ropy, zatímco poměr větší než 0,1 označuje zdroj ze spalování. Poměr Fluoranten/(Fluoranten + Pyren) obvykle rozlišuje indikaci ropného původu a emisí ze spalování, tento poměr pod 0,5 indikuje ropné znečištění, poměr větší než 0,5 indikuje spalování (Yunker et al., 2002).

2. kombinací několika několika diagnostických poměrů např. dominanci petrogenního zdroje potvrdily poměry Fluoren/Pyren menší než 1, Fenantren/Antracen větší než 0,5 a Naftalen/Fenantren menší než 1. Poměr Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chrysen) a Indeno(1,2,3-cd)pyren/(Indeno(1,2,3-cd)pyren + Chrysen) ukazují, že při hodnotách menších než 0,2 se ve vzorku vyskytuje ropa, emise ze spalování ropy mají hodnotu 0,2 – 0,5 a spalování fosilních paliv vykazují hodnotu větší než 0,5 (Seopela et al., 2020).

Diagnostický poměr Fenantren/Antracen vyšší než 10 je považován za zdroj petrogenních PAU a poměr menší než 10 lze považovat za zdroj ze spalování. Poměr Fluoren/Pyren větší než 1 pochází z pyrolytického původu, zatímco menší než 1 vykazují petrogenní zdroj (Leizou et al., 2019).

PAU petrogenního zdroje jsou obecně charakterizovány vysokým poměrem Fenantren/Antracen (Magi et al., 2002).

Karbuovaný vodní plyn má běžně diagnostický poměr Fluoren/Pyren mezi 0,5 a 0,9, zatímco dehty z karbonizace uhlí a ropného plynu mají poměr větší než 1. Také dehty karbuovaného vodního plynu mají diagnostický poměr Dibenzofuran/Fluoren běžně mezi 0,12 a 0,46, zatímco dehty z karbonizace uhlí a ropného plynu mají poměr mezi 0,39 a 1,11 (Saber et al., 2005).

Diagnostický poměr (Metylfluoranten + Metylpyren)/Pyren od 0 do 1 identifikuje pyrogenní zdroje, naopak petrogenní zdroje vykazují hodnoty větší jak 1,5. Poměr Benzokarbazoly/Methylfenantreny ukazuje petrogenní látky při hodnotách menší než 0,6, pyrogenní látky jsou při hodnotách menší než 0,75. Poměr bifenyl/antracen ukazuje zvýšené obsahy bifenyly v některých tepelně ovlivněných uhelných odpadech. Většina vzorků uhlí a uhelného odpadu v říčních sedimentech se vyznačuje vyššími hodnotami poměru Dibenzofuran/Difenylmethan (Nádudvari et al., 2018).

Diagnostický poměr Benzo(a)antracen/Chrysen ukazuje že PAU ze závodů z koksárenských pecí mají větší poměr než znečištění městskými PAU. Nízký poměr benzofluoren/methylpyren může naznačovat znečištění z ropného průmyslu, naopak větší poměr může naznačovat PAU z městského znečištění a jiný pyrogenní procesy. Poměr dibenzofuran/fluoren může být užitečný pro identifikaci znečištění uhelným a koksárenským dehtem nebo ropného dehtu, tento poměr není příliš vhodný na identifikaci městského znečištění. Diagnostický poměr Reten/Chrysen lze používat ve vzorku, kde jsou přítomny jemné uhelné částice, využití je tedy například na starších městských oblastech, kde byly uhelné pece. Poměr Reten/Benzo(a)pyrene lze použít pro rozlišení městského znečištění s koksárenským, městské PAU vykazují větší poměr. Další poměr je Benzo(e)pyren/Benzo(a)pyren se využívá k rozlišení zdrojů PAU v bývalých závodech na zpracování plynu. Poměr alkylovaných dibenzothiofenů/alkylovaných fenatrenů jsou široce využívány při identifikaci zdrojů úniku ropy. Poměr Fenantren/Anthracen byl navržen jako spolehlivý způsob odlišení petrogenních PAU od pyrogenních PAU. Diagnostický poměr Benzo(b)fluoranten/Benzo(k)fluoranten slouží k rozlišení znečištění městskými PAU a znečištění v bývalých závodech na zpracování plynu a dehtu (Mauro and Rousch, 2008).

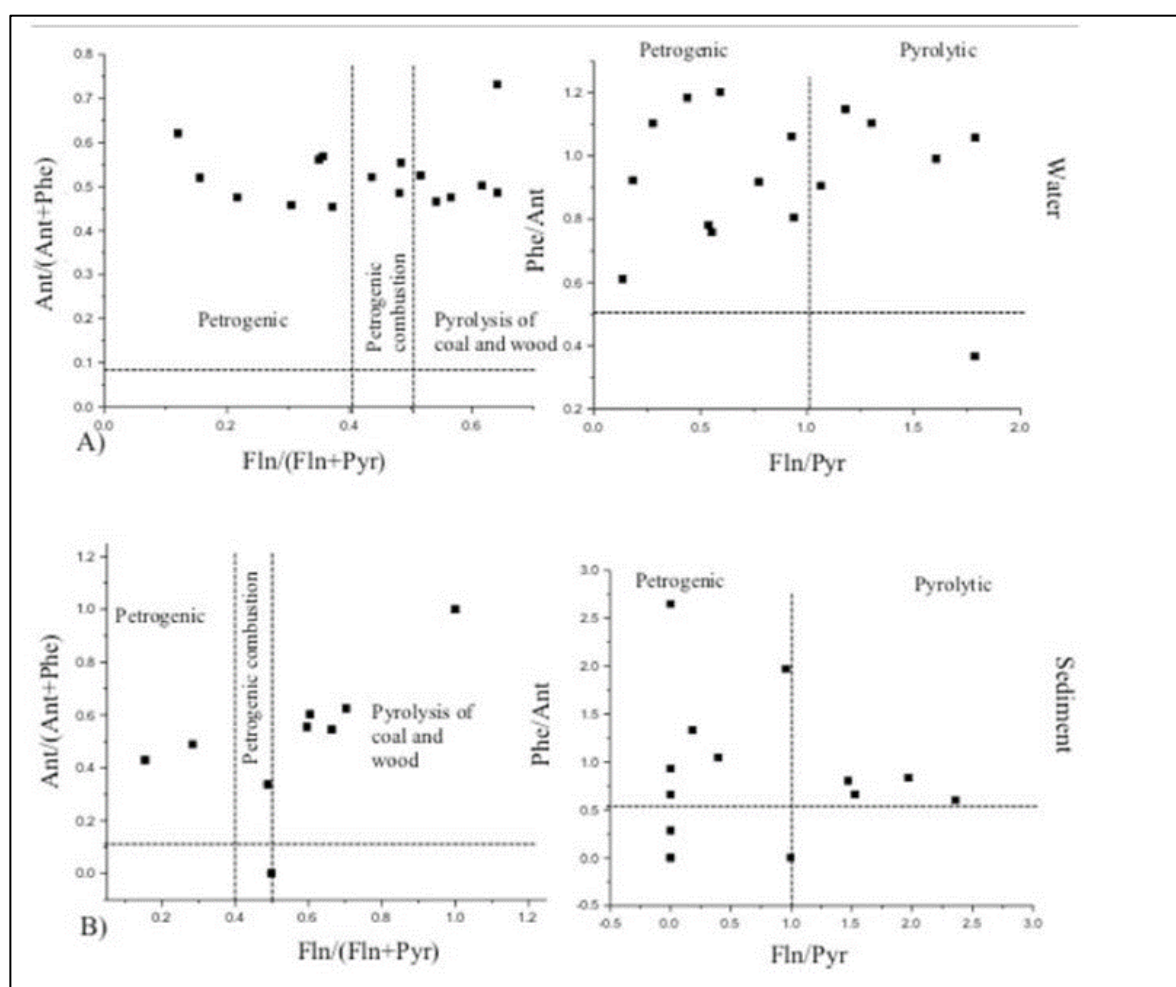
Diagnostický poměr Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chrysen je dobrým indikátorem zdrojů emisí pyrogenního znečištění (MacAskill, 2016).

Poměr Benzo(a)antracen/chrysen u hodnot menších než 0,5 vykazuje emise ropného původu. Poměr Antracen/(Antracen + Fenantren) je využíván k odlišení petrogenního a pyrogenního typu kontaminace. Hodnoty pod 0,1 znamenají dominantní roli ropných látek. Poměry Fluoren/Pyren pod 0,5 bývají obvykle spojovány s emisemi z dopravy, popř. průmyslu zpracovávajícího ropu (Barthová et al., 2016).

Diagnostický poměr Antracen/(Antracen + Fenantren) menší než 0,1 je indikátor pyrogenního původu, zatímco poměr větší než 0,1 petrogenního. Hodnota poměru Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) menší než 0,4 značí zdroj ropy, poměr mezi 0,4 – 0,5 značí spalování fosilních paliv a poměr větší než 0,5 naznačuje spalování biomasy a uhlí. Poměr Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) je považován jako identifikátor spalování uhlí,

ropa se prokáže při poměru menší než 0,2, spalování uhlí, trávy a dřeva je poměr vyšší než 0,35, poměr mezi 0,2 a 0,35 ukazuje spalování fosilních paliv (Zhao et al., 2017). Poměru Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) v sedimentech se věnuje ve své studii i Taneza a Philp 2009, pokud jde o petrogenní původ jsou hodnoty menší než 0,2, při pyrogenní původu jsou hodnoty větší než 0,35. Stejněmu poměru Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) se ve své studii věnovali i El-Naggar et al. 2021, Dvorská et al. 2011, Finardi et al. 2017 a Olgun and Doğan 2020 v identifikaci PAU v půdě, kde byl potvrzen petrogenní původ při hodnotách menších než 0,2, při spalování uhlí, dřeva a trávy byly hodnoty vyšší než 0,35, interval 0,2 – 0,35 připadá na spalování ropy.

Obrázek 11 popisuje alokaci petrogenních a pyrogenních zdrojů PAU v bodě A – ve vodě, a v bodě B – v sedimentech přehrady Loskop v Jižní Africe, pomocí diagnostických poměrů (Seopela et al., 2020).



Obrázek 11 Alokace petrogenních a pyrogenních zdrojů PAU (Seopela et al., 2020)

V České republice se fingerprinting za použití diagnostických poměrů použil například pro identifikaci zdrojů znečištění PAU sedimentů řeky Bíliny (Barthová et al., 2016).

Tabulka 1 Souhrn diagnostických poměrů PAU (Tobiszewski, 2012)

Diagnostický poměr	Hodnota	Zdroj
Fluoren/(Fluoren + Pyren)	<0,5	Emise benzínu
	>0,5	Emise nafty
Antracen/(Antracen + Fenanthren)	<0,1	Petrogenní původ
	>0,1	Pyrogenní původ
Fluoranthren/(Fluoranthren + Pyren)	<0,4	Petrogenní původ
	0,4-0,5	Spalování fosilních paliv
	>0,5	Spalování trávy, dřeva, uhlí
Benzo[a]pyrene/(Benzo[a]pyrene + Benzo[e]pyrene)	~0,5	Čerstvé částice
	<0,5	Fotolýza
Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene)	<0,2	Petrogenní původ
	0,2-0,5	Spalování ropy
	>0,5	Spalování trávy, dřeva, uhlí
Retene/(Retene + Chrysen)	~0,5	Spalování dřeva
	<1	Spalování
2-methylnaphthalene/Fenantren	2-6	Fosilní paliva
Methyl-fenantren/Fenantren	<1	Spalování benzínu
	>1	Spalování nafty
Benzo[b]Fluoranthene/Benzo[k]Fluoranthren	2,5-2,9	Emise z tavení hliníku
Benzo[a]pyrene/ Benzo[g,h,i]perylene	<0,6	Emise mimo dopravu
	>0,6	Emise z dopravy

Pro vody v České republice jsou použitelné tyto diagnostické poměry: Naftalen/Fenantren, Fluoren/Pyren, Fenantren/Antracen, Benzo[a]antracen/Chrysen, Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) Fluoranten/(Fluoranten + Pyren), Antracen/(Antracen + Fenanthren), Benzo[b]Fluoranthene/Benzo[k]Fluoranthren, Benzo[a]pyrene/ Benzo[g,h,i]perylene. Fluoren/(Fluoren + Pyren), Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene). Diagnostické poměry použitelné v ČR jsou vypsány v tabulce 2.

Tabulka 2 Diagnostické poměry využitelné pro vody v České republice

Diagnostický poměr	Hodnota	Zdroj
Benzo[a]pyrene/ Benzo[g,h,i]perylene	<0,6	Emise mimo dopravu
	>0,6	Emise z dopravy
Benzo[b]Fluoranthene/Benzo[k]Fluoranthene	2,5-2,9	Emise z tavení hliníku
Antracen/(Antracen + Fenanthren)	<0,1	Petrogenní původ
	>0,1	Pyrogenní původ
Fluoranthene/(Fluoranthene + Pyren)	<0,4	Petrogenní původ
	0,4-0,5	Spalování fosilních paliv
	>0,5	Spalování trávy, dřeva, uhlí
Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen)	0,2-0,35	Spalování ropných produktů
	<0,2	Petrogenní původ
	>0,35	Pyrogenní původ
Benzo[a]antracen/Chrysen	<0,5	Emise z ropného průmyslu
Fluoren/(Fluoren + Pyren)	<0,5	Emise benzínu
	>0,5	Emise nafty
Naftalen/Fenantren	<1	Petrogenní původ
Fluoren/Pyren	<1	Petrogenní původ
	>1	Pyrolitický původ
	<0,5	Emise z dopravy
Fenantren/Antracen	>10	Petrogenní původ
	<10	Spalování
Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene)	<0,2	Petrogenní původ
	0,2-0,5	Spalování ropy
	>0,5	Spalování trávy, dřeva, uhlí

3.7.4 Určení zdrojů ze zemědělství

V zemědělství je největší riziko znečištění životního prostředí především pesticidy a dusíkatými látky.

Pesticidy se používají ve formě postřiků, prášků nebo aerosolů. Nejvýznamnější je splach pesticidů z polí a z plodin, transport větrem při postřiku a následná infiltrace do podzemních vod. Dalším zdrojem jsou průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování použitého strojního rozstřikovacího zařízení a přímá aplikace ve vodním prostředí (například při chovu ryb). Aplikace pesticidů je většinou sezónní. I když se většina organochlorových pesticidů již nepoužívá, v prostředí jsou stále prokazovány. V tomto případě jde většinou o původ ze starých zátěží, je to způsobeno jejich značnou biologickou a chemickou stabilitou (Pitter, 2009).

Jako indikátor znečištění rostlinné produkce může patřit atrazin, desethylatrazin, deisopropylatrazin, terbuthylazin, desethylterbuthylazin, metolachlor, simazin, propazin (Koroša, 2016).

Pesticidy jsou látky používané převážně v zemědělství; vyskytují se však také v domácnostech a průmyslu, používají se k hubení škůdců, plevelů a chorob rostlin. Používají se také v lesnictví, dřevařském průmyslu, stavbě lodí atd. (Koroša, 2016).

Sloučeniny dusíku v biosféře neovlivněné antropogenní činností jsou převážně biogenního původu, vznikají rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu. Patří do skupiny takzvaných nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Významným zdrojem antropogenního původu jsou splaškové vody. Dalším velkým zdrojem dusíku jsou splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy a některé průmyslové vody (potravinářský průmysl) (Pitter, 2009).

Podle okolností dochází vyplavování dusičnanů z půd. V období vegetačního klidu je vyplavování dusičnanů vyšší než v období vegetačním, závisí také na klimatických podmínkách. Vyplavování dusičnanů z lesních kultur je významně menší než ze zemědělské půdy (Pitter, 2009).

Původ dusičnanů ve vodách lze odhadnout podle poměru $\delta^{15}\text{N}$ k $\delta^{18}\text{O}$. Tento poměr má odlišné hodnoty pro dusičnany, které vznikly rozkladem organických látek v živočišných odpadech a splaškových vodách a pro dusičnany, které vznikly mineralizací organických látek v půdách nebo pokud pocházejí z dusíkatých hnojiv. Dusičnany vznikají především sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku a jsou končným stupněm rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Dalším významným zdrojem je hnojení zemědělsky obhospodařované půdy dusíkatými hnojivy (Pitter, 2009).

Amoniakální dusík je primárním produktem rozkladu většiny organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. Antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku jsou hlavně splaškové vody, odpady ze zemědělských výroby a kalová voda z anaerobní stabilizace čistírenských kalů. Dalším antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku anorganického původu jsou především dusíkatá hnojiva, která se díky infiltraci a splachu ze zemědělských ploch dostávají do podzemních a povrchových vod. Velké množství amoniakálního dusíku je

též obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a galvanického pokovování (Pitter, 2009).

Zvýšená koncentrace dusitanů se může vyskytovat ve vodách s intenzivním chovem ryb, dále se dusitany vyskytují v odpadních vodách z výroby barviv, nebo ze strojírenských závodů, kde se používají při obrábění kovů. Dalším zdrojem dusitanů v kovoprůmyslu jsou vyčerpané lázně z tzv. popouštění oceli. Dusitany jsou součástí některých nemrznoucích kapalin a inhibitorů koroze (Pitter, 2009).

Poblíž orné plochy byl vyšší výskyt atrazinu, což lze označit jako zdroj při obdělávání zemědělské půdy (Stuart, 2014). Atrazin je v Americe jedním z nejpoužívanějších pesticidů, a tedy také nejčastěji vyskytující se v podzemních vodách. Ačkoliv bylo používání atrazinu ve Francii zakázáno, tak atrazin byl detekován ve francouzských podzemních vodách roky po jeho odstranění z trhu (McManus, 2017).

3.7.5 Určení zdrojů komunálního znečištění

Komplexotvorné látky mohou být ve vodách buď antropogenního nebo přírodního původu. Typickým příkladem komplexotvorných látek přírodního původu jsou humínové látky (fulvinové a humínové kyseliny). Z komplexotvorných látek antropogenního původu přicházejí v úvahu především aktivizační přísady v pracích a čistících prostředcích (polyfosforečnany, ethylendiamintetraoctová kyselina – EDTA, nitrilotrioctová kyselina – NTA, citronová kyselina, diaminopropantetraoctová kyselina – PDTA) (Pitter, 2009).

Mezi potenciální zdroje kontaminace podzemních vod léčivy může patřit úniky a průsaky z kanalizací a septiků, úniky odpadních vod ze zařízení sloužící k čištění a přepravě odpadních vod, vyluhování ze skládek pro biologické pevné látky a nedokonalé čištění odpadní vody na čistírně. Čistírny odpadních vod se staly primární cestou, kterou se léčiva dostávají do životního prostředí. Podobně byly v podzemních vodách detekovány také sloučeniny spojené s produkty osobní péče, jako jsou mýdla a opalovací krémy (McCance, 2018).

Používání farmaceutik se osvědčilo jako stopovače znečištění v podzemních vodách. Všudypřítomné sloučeniny jako ibuprofen a kofein, které jsou běžně detekovány v odpadních vodách, mají omezené použití jako indikátory podzemních vod k jejich náchylnosti k mikrobiální degradaci. Naopak perzistentnější farmaceutické látky se naopak ukázaly jako vhodnější indikátory dopadů čistíren odpadních vod na podzemní vody – například benzotriazoly, krotamiton, karbamazepin, kyselina amidotrizoová, primidon, atenolol, estron a gemfibrozil. Antibiotika, jako je sulfamethoxazol, byla přijata jako pomocné indikátory podzemních vod (McCance, 2018).

Mezi pravděpodobné zdroje karbamazepinu patří septiky z domácností, sulfamethoxazol je nejčastěji obsažen v odpadních vodách, zdroj kofeinu může být přírodního či antropogenního zdroje, kofein se účinně odstraňuje během procesů v čištění vod v ČOV (McCance, 2018).

Jako indikátor městského znečištění lze označit karbamazepin, propyfenazon, kofein, 2-methyl-2H-benzotriazol (2-MBT) a 2,4-dimethyl-2H-benzotriazol (2,4-DMBT) (Koroša, 2016).

Karbamazepin je lék, který se téměř padesát let používá k léčbě epilepsie, poruch nálady a jako analgetikum zejména k léčbě chronických onemocnění. Propyfenazon je účinná látka v léčivech působících na nervový systém a je klasifikován jako analgetikum. Používá se v kombinaci s paracetamolem a kofeinem ke zmírnění bolesti a horečky. Kofein je jedním z celosvětově nejpoužívanějších stimulantů. Je přítomen v mnoha nápojích a používá se také k terapeutickým účelům (Koroša, 2016). Má obecný poločas rozpadu v povrchové vodě asi 24 hodin (Zoeteman, 1980), ale podle některých zdrojů může trvat až 12 dní (Buerge et al., 2003).

Veterinární antibiotika, jako jsou sulfonamidy, se často používají v chovu hospodářských zvířat po celém světě. Kvůli špatné absorpci ve střevech zvířat jsou sulfonamidy vylučovány ve značném množství a mohou být následně detekovány v kejďě. Protože se hnůj používá k hnojení půdy, mohou sulfonamidy vstupovat do prostředí touto cestou. Půdy hnojené hnojem kontaminovaným sulfonamidy tak mohou být dlouhodobým zdrojem přenosu antibiotik do podzemních vod (Spielmeyer, 2017).

Konzervační a antimikrobiální látky se používají v široké řadě mýdel, zubních past, kosmetiky, vlasových stylingových přípravků, opalovacích krémů a dalších produktů denní osobní péče. Většina se používá k potlačení růstu mikroorganismů v produktech. Produkty osobní péče se tak dostávají do vod z domácností. Některé složky nejsou účinně odstraněny čištěním odpadních vod a do vodních toků se tak dostávají bez vhodného čištění. Produkty osobní péče patří mezi nejčastěji detekované sloučeniny v povrchových vodách na celém světě (Kimura et al., 2014).

Přírodní a syntetické hormony jsou přítomny v měřitelných hladinách ve vypouštěných odpadních vodách a v povrchových vodách, a proto se pravděpodobně dostanou do zvodnělých vrstev. Ani nízké koncentrace by neměly být přehlíženy, protože estrogení účinky byly pozorovány již při velmi nízkých koncentracích (Postigo, 2015).

Všechna umělá sladidla nalezená v odpadních vodách, tj. acesulfam, cyklamát, sukralóza a sacharin, byla také zjištěna v podzemních vodách. Největším zdrojem těchto látek je tedy odpadní voda z domácností (Postigo, 2015).

3.7.6 Určení průmyslových zdrojů

Téměř všechny kovy a polokovy jsou ve vodách přirozeně obsaženy alespoň ve stopových množstvích, a to v závislosti na geologických podmínkách. K obohacení vody dochází stykem horninami s půdou. Dalším přírodním zdrojem kovů a polokovů může být vulkanická činnost. Hlavním antropogenním zdrojem kovů a polokovů jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, z válcoven, z povrchové úpravy kovů, z fotografického, kožedělného a textilního průmyslu. Také atmosférické vody kontaminované exhalacemi ze spalování fosilních paliv a výfukovými plyny motorových vozidel může být významným zdrojem kovů a polokovů v povrchových vodách – např. Hg, Pb, Zn, Cd, As, Se, aj. (Pitter, 2009).

Odpady závodů na výrobu plynu obsahují kromě jiných směsi organických a anorganických látek včetně těkavých a polotěkavých organických sloučenin a kovy (arsen,

chrom, měď, olovo, nikl a zinek). Kontaminace půdy v důsledku PAU je často spojena s přítomností vysokých úrovní potenciálně toxických kovů (Thavamani et al., 2011).

Wang (2020) uvádí, že těžké kovy se do prostředí dostávají ze 25 % zemědělskou činností, ze 43 % průmyslem a automobilovou dopravou a ze 32 % přírodními zdroji. Dále uvádí, že prvky Cr, Ni, Cu, Zn, Cd a Hg pochází především z průmyslu a automobilové dopravy. Cu a Zn se ve velké míře dostávají do prostředí při opotřebením brzd automobilů a vozovek, opotřebením vozidel a dalších činnostech souvisejících s dopravou. Cu, Zn, Cr a Ni se mohou uvolňovat do životního prostředí prostřednictvím pokovování, lití kovů, spalování paliva, výroby kůže a dalších průmyslových činností (Wang, 2020). Podrobnější popis zdrojů kovů v životním prostředí je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3 Zdroje kovů v životním prostředí (Synáčková, 1996)

Výroba	Výskyt sloučenin prvků
Těžba a zpracování rud	Fe, Zn, As, Hg, Se, Mn, Cu
Hutní průmysl	Al, Cr, Mo, Ni, Pb, V
Strojírenství a povrchová úprava kovů	Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Al
Chemický průmysl	Fe, Al, W, Mo, Zn, Pb, Cu, Hg
Barvy, laky, pigmenty	Hg, Cr, Pb, Zn, Ti, Al, Ba, Sr, Mn, As, Se
Buničina, papír	Ti, Zn, Al, Ba, Sr, Cr, Se, Cu, Hg
Zpracování kůží	Cr, Al, Fe
Textilní průmysl	Cu, Zn, Cr, Pb, Fe
Polygrafický průmysl	Zn, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb
Elektrotechnika	Ag, Se, Ge, Mn, Ni, Pb, Cu, Hg
Spalování uhlí	As, Ti, Al, Ge, Se, Hg, Be, Zn, Mo, Ni, Pb, Sb
Spalování topných olejů	V, Ni, Zn, Cu
Pesticidy	Hg, As, Cu, Zn, Ba
Průmyslová hnojiva	Cd, Mn, As
Koroze potrubí	Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr

Tisíce TOL se vyskytuje v různých mediích životního prostředí z různých antropogenních a přírodních zdrojů. TOL zahrnují monocyklické aromatické uhlovodíky, halogenové organické látky, benzeny, organické sloučeniny síry a další. Mezi TOL patří například benzen, styren, naftalen, toluen a mnoho dalších (Zhang et al., 2021).

Mezi zdroje těkavých organických látek patří například spalování biomasy, spalování uhlí, spalování paliva benzinových a diesellových vozidel, výroba a používání rozpouštědel (Liu et al., 2020).

Emisím TOL z nátěrových hmot dominují toluen a m/p-xylen. Mezi zdroje TOL emisí z nátěrových hmot lze zařadit i benzen a o-xylen. Znečištění styrenem může vzniknout při výrobě a nátěru nábytku. Mezi emise z TOL z chemických nátěrů patří toluen, etylbenzen, m/p – xylen (Zhou et al., 2021).

Alkylfenoly jsou široce používány jako detergenty v průmyslových čističích, smáčedlech, emulgátorech. Alkylfenoly mohou být obsaženy jak ve vodě, tak i v sedimentech (Xie et al., 2020).

Z komplexotvorných látek antropogenního původu připadají v úvahu především aktivační přísady v pracích a čisticích prostředcích – polyfosforečnany, NTA, EDTA, citronová kyselina, fosfonany, polykarboxyláty. Typickým příkladem komplexotvorných látek přírodního původu jsou humínové látky (Pitter, 2009).

Kyanidy se ve vodách vyskytují většinou díky antropogennímu původu. Jsou obsaženy v různých průmyslových odpadních vodách, hlavně z povrchové a tepelné úpravy kovů, tepelného zpracování uhlí a výroby karbidu vápenatého. Kyanidy mohou být obsaženy i v odpadních vodách z fotografického průmyslu. Dalším zdroje kyanidu mohou být posypové soli a tuhé odpady ze strojírenských průmyslů (Pitter, 2009).

3.7.7 Určení starých zátěží

V 70. a 80. letech minulého století patřily polychlorované bifenyly (PCB) k nejvíce sledovaným prioritním škodlivinám v prostředí. Koncem 80. let minulého století byla jejich výroba ve světě sice ukončena, ale vzhledem ke své chemické a biologické stabilitě se stále dostávají do prostředí z bývalých provozů, odpadů a skládek. PCB se dříve využívaly v elektrotechnickém, lakařském a strojírenském průmyslu – například jako náplně transformátorů a kondenzátorů, změkčovadla plastů, aditiva do nátěrových hmot, nehořlavé hydraulické a teplosměnné kapaliny (Pitter, 2009).

Zdroj emisí PCB může být způsoben ukládáním a nekontrolovaným spalováním zastaralých elektronických produktů (Iakovides, 2021).

I když se většina organochlorových pesticidů již nepoužívá, stále je možné je najít v prostředí. V těchto příkladech jde většinou o původ ze starých zátěží, například se objevují ve starých výrobnách a na skládkách se stále může objevovat DDT. Další zdrojem DDT jsou staré zátěže říčních sedimentů, v ČR například v řece Bílině nebo Labi.

Zdroj organochlorovaných pesticidů HCH lze také přiřadit ke starým zátěžím (Iakovides, 2021).

4. Materiál a metody

Zdrojem dat analyzovaných v této diplomové práci byla databáze ČHMÚ z Národního informačního systému jakosti vod ARROW. Všechna využitá data byla z roku 2017 do roku 2021. V této práci byly zpracovány záznamy ze 720 monitorovacích objektů podzemních vod, z čehož bylo k dispozici 6947 vzorků. Ze 6947 vzorků bylo 6226 vzorků pozitivních, to znamená, že tento vzorek vykazoval kontaminaci. 721 vzorků bylo negativní, což znamená bez známky kontaminace. Počet a rozmístění objektů monitorovací sítě je znázorněn na obrázku 12, kde jsou vyznačeny i monitorovací objekty v jednotlivých hydrogeologických rajónech. Celkově se práce věnuje 199 kontaminujícím látkám. Do zpracování výsledků práce nebyly s výjimkou vybraných nutrietů zahrnuty anorganické kontaminanty jako například kovy a metaloidy. Seznam látek, jako potencionálních kontaminantů je uveden v tabulce PI v příloze. Stejně tak je v příloze uvedeno, do jakých kategorií jednotlivé kontaminanty v této práci spadají a na kolika objektech a v jakém počtu vzorků byla data k dispozici pro zpracování. V této diplomové práci se počítalo pouze s daty, které byly svou koncentrací nad mezí stanovitelnosti.

Pro identifikaci zdroje PAU se nejprve vypočítal diagnostický poměr a podle vypočítaných hodnot se pak určil zdroj kontaminace. Pro výpočet diagnostických poměrů byly použity poměry koncentrací odpovídajících látek v jednotlivých vzorcích a následně bylo zkontrolováno, že tyto diagnostické poměry se v období od roku 2017 do roku 2021 nezměnily. To znamená, že tyto diagnostické poměry jsou pro daný monitorovací objekt charakteristické. Nebyl tedy identifikován žádný případ významné změny hodnocení diagnostických poměrů v jednotlivých monitorovacích objektech v hodnoceném období mezi roky 2017–2021, který by vedl k identifikaci jiného zdroje kontaminace. Pro určení převažujícího typu zdrojů PAU ve smyslu rozdělení petrogenní vs. pyrogenní byly použity diagnostické poměry: Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren), Antracen/(Antracen + Fenanthren), Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen), Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene), Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen, Fluoren/(Fluoren + Pyren) a kritéria uvedená v tabulce 4.

Tabulka 4 Kritéria pro určování pyrogenního nebo petrogenního původu PAU

PET	PYR	Třída	Kód	Zdroj
0	0	N/A	0	Není dostatek dat
>0	0	PET	1	Petrogenní
PET>PYR		PET2	2	Převážně petrogenní
PET=PYR		PET/PYR	3	Petrogenní/Pyrogenní
PYR>PET		PYR2	4	Převážně pyrogenní
0	>0	PYR	5	Pyrogenní

Pro určení zdroje kontaminace ze zemědělství, lesnictví, komunálního znečištění a z průmyslu se využilo seznamu látek, které byly rozřazeny do jednotlivých kategorií zdrojů kontaminace. Určování zdrojů ze zemědělství se věnuje kapitola 3.7.4, do skupiny zemědělství spadají pesticidy a nutrienty. Určování zdrojů z komunálního znečištění se věnuje kapitola 3.7.5, mezi kontaminanty, které patří do skupiny z komunálního znečištění, patří komplexony a léčiva a prostředky osobní péče. Určování zdrojů z průmyslu se věnuje kapitola 3.7.6, do skupiny zdrojů z průmyslu patří těkavé organické látky (TOL), alkylfenoly a benzotriazoly.

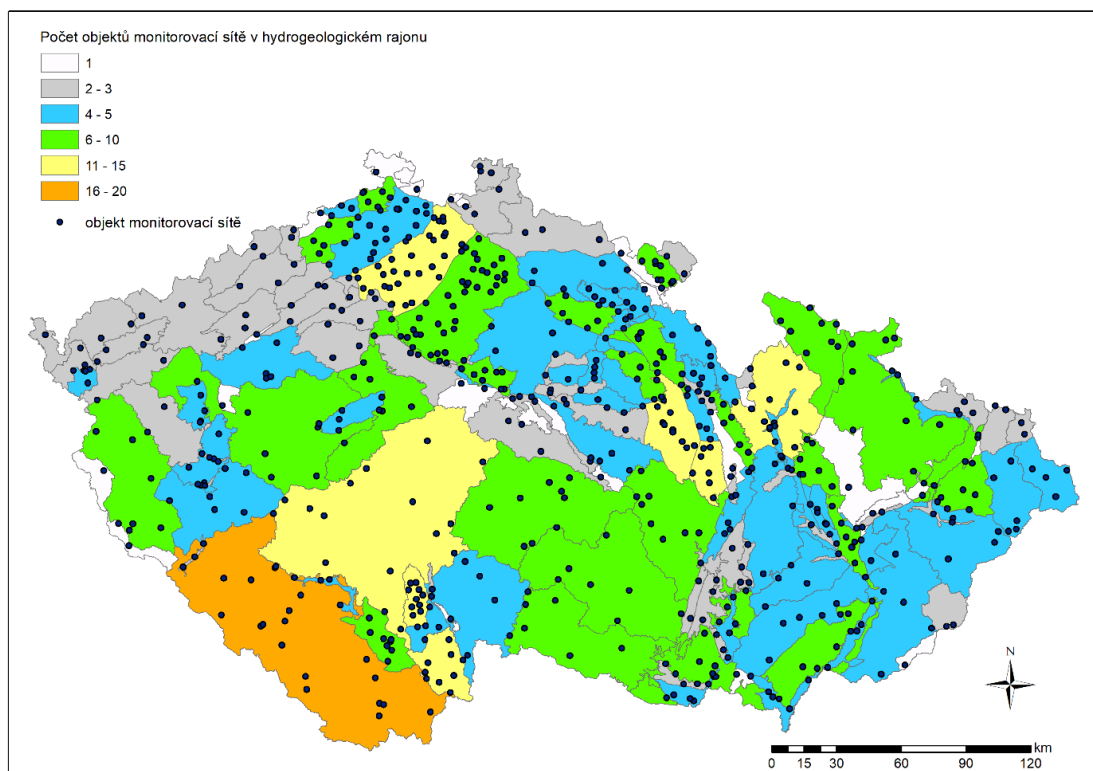
Posuzované látky, s výjimkou nutrientů a částečně PAU, jsou látkami cizorodými, jejichž přítomností se v podzemní vodě identifikuje antropogenní vliv. Z těchto důvodů bylo hodnocení zdroje kontaminace ze zemědělství, lesnictví, komunálního znečištění a z průmyslu provedeno na základě přítomnosti/nepřítomnosti látek v daném vzorku (vyjma nutrientů). Pro tuto diplomovou práci byly použity maximální koncentrace jednotlivých látek v monitorovacích objektech za hodnocené období 2017-2021.

Pro posouzení, zda je nebo není identifikován vliv zemědělství byly zvoleny hodnoty “přirozeného“ pozadí dusičnanů a amonných iontů v podzemní vodě. Dle WHO (2016) přirozené koncentrace dusičnanů v podzemních vodách dosahují jednotek miligramů v litru, v USA přirozené koncentrace dusičnanů obvykle nepřekračují 4-9 mg/l (US EPA, 1987). Pro indikaci podzemních vod zatížených dusičnany byla tedy zvolena hodnota 10 mg/l.

Obdobně dle WHO (2003) přirozené koncentrace amonných iontů v podzemních vodách nepřekračují hodnotu 0,2 mg/l. Hodnota 0,2 mg/l byla tedy zvolena za indikativní pro ovlivnění podzemních vod amonnými ionty.

Pesticidy jako látky cizorodé v podzemních vodách, které se v největším množství používají v zemědělství byly zvoleny jako další indikátor ovlivnění podzemních vod zemědělskou činností. Za indikaci ovlivněné podzemních vod pesticidy byla zvolena přítomnost pesticidů (koncentrace nad mezi stanovitelnosti) v podzemní vodě.

Pro identifikaci zdrojů z komunálního znečištění, zemědělství, dopravy, průmyslu anebo lesnictví byla využita kombinace obou přístupů tj. pro určení zdrojů z oblasti komunální, zemědělství, průmyslu a lesnictví se využil jako indikátor přítomnosti látek a v případě nutrientů překročení přirozených koncentrací v podzemních vodách a pro identifikaci zdrojů z dopravy diagnostický poměr Benzo(a)pyren/Benzo(g,h,i)perylen.



Obrázek 12 Objekty monitorovací sítě a jejich počet v hydrogeologickém rajonu

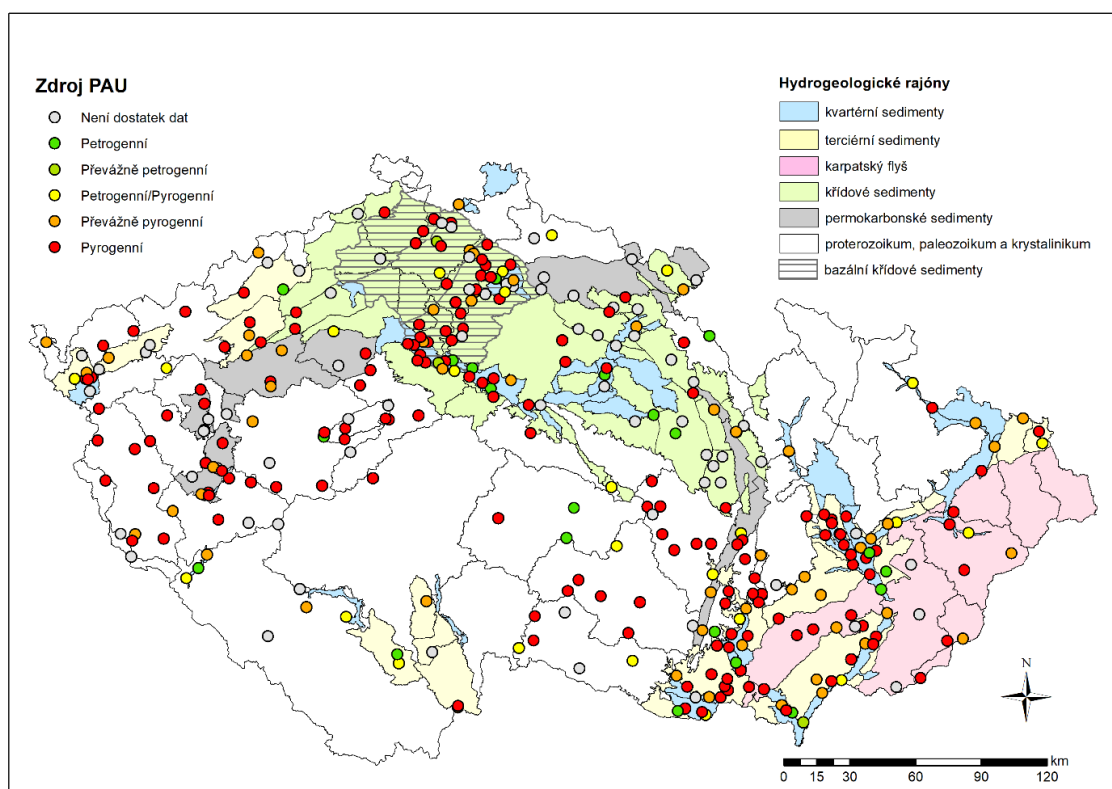
5. Výsledky

V následující kapitole jsou popsány výsledky analýzy zdrojů kontaminace podzemních vod v České republice. Vzhledem k odlišnému způsobu hodnocení jsou výsledky uvedeny ve dvou podkapitolách. První část se zabývá výsledky analýzy diagnostických poměrů polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), druhá část se věnuje kontaminaci z komunálního znečištění, zemědělství, lesnictví, dopravy anebo průmyslu.

5.1 Zdroje PAU

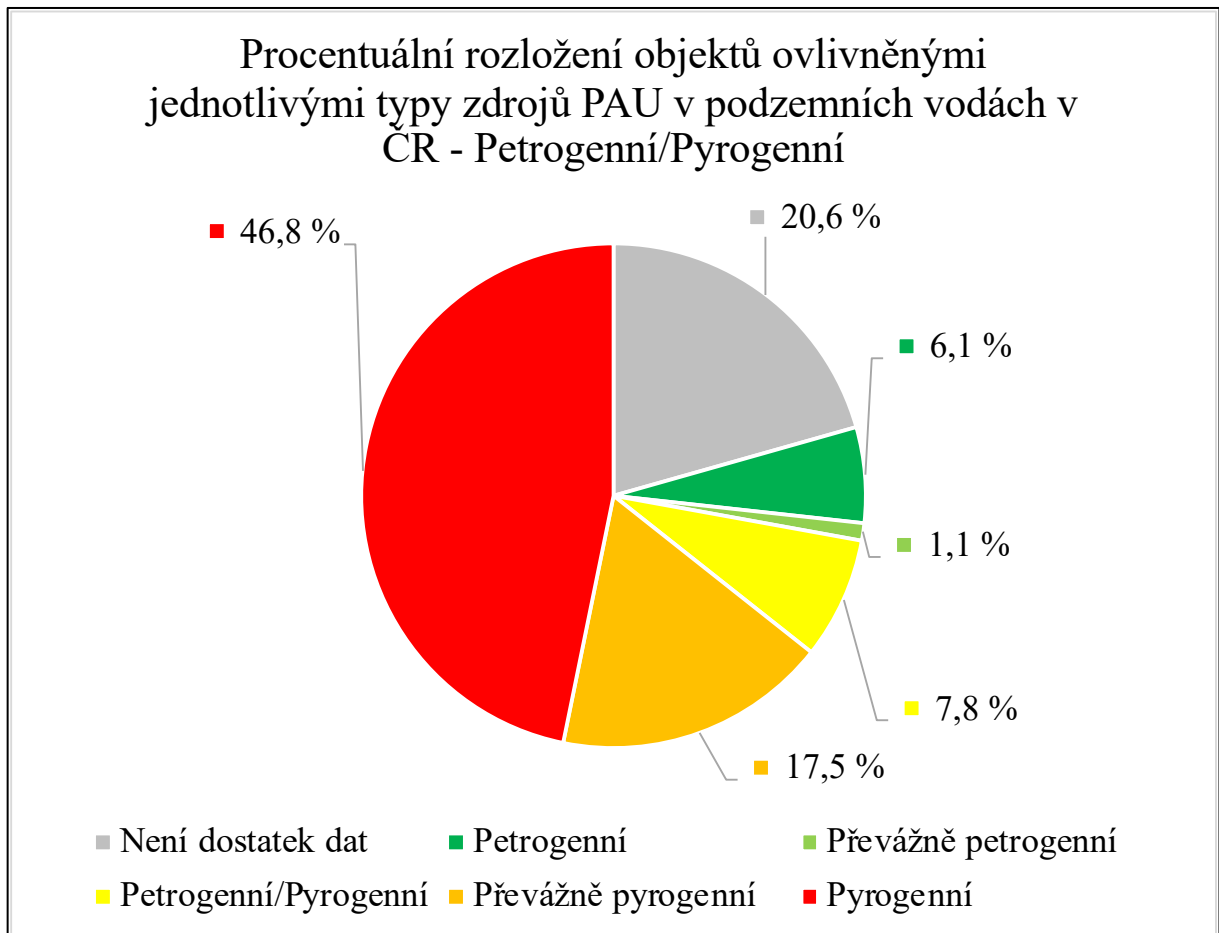
Pomocí diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren), Antracen/(Antracen + Fenanthren), Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen), Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylen), Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen, Fluoren/(Fluoren + Pyren) bylo vyhodnoceno, zda zdroje kontaminace pocházejí z pyrogenních zdrojů anebo z petrogenních zdrojů. Pyrogenní PAU vznikají spalováním, petrogenní zdroje PAU pochází z ropného původu (Yunker et al., 2002). Petrogenní zdroje se do vody dostávají díky nahodilým únikům ropy, vypouštění z běžných operacích tankerů, komunálního a městského odtoku a další. Pyrogenní zdroje pochází ze spalování biomasy a fosilních paliv. Některé PAU se mohou do prostředí dostávat přirozenými procesy (Liu et al., 2008).

Z obrázků 13 a 14 je patrné, že nejčastěji diagnostické poměry PAU v podzemních vodách v České republice ukazují na pyrogenní původ. Nej hustější výskyt objektů s pyrogenním původem kontaminace se nachází kolem hlavního města Prahy, kde se z hlediska hydrogeologických podmínek jedná o křídové sedimenty a kvartérní sedimenty.



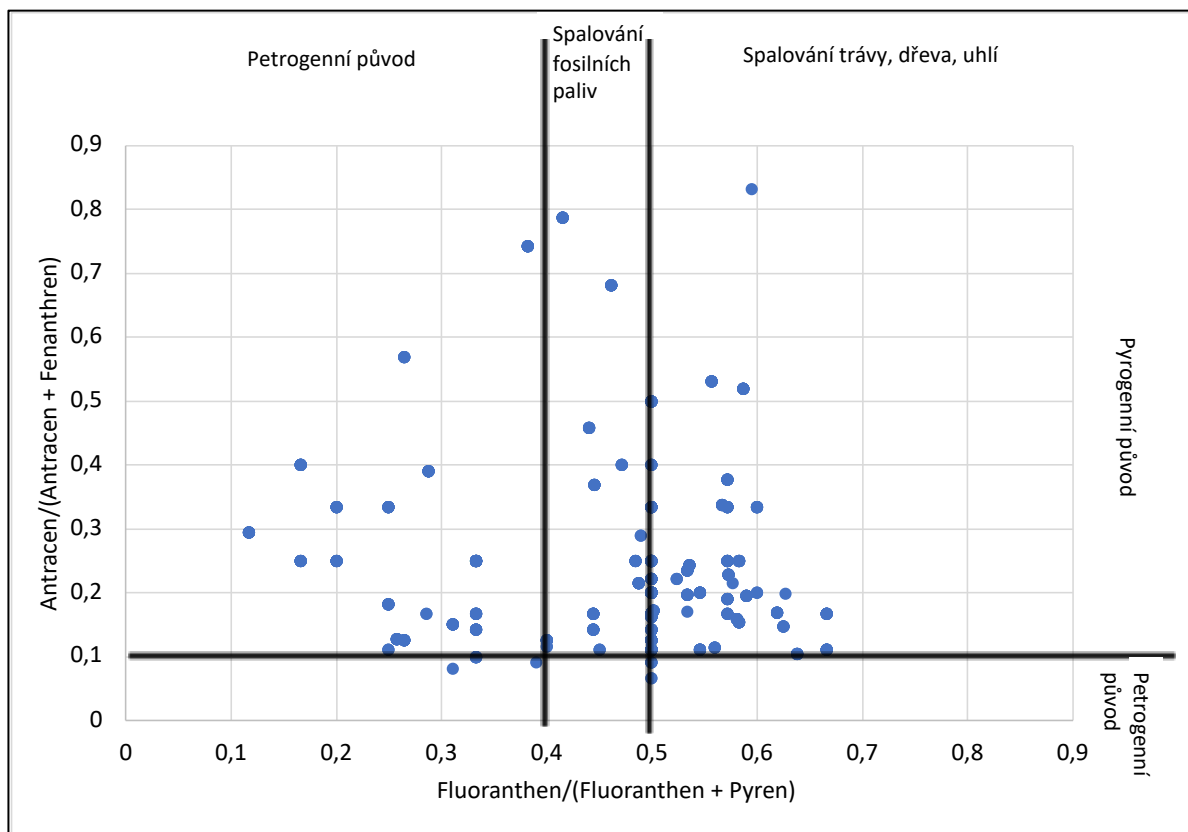
Obrázek 13 Zdroje PAU v ČR – Petrogenní/Pyrogenní

Další velký počet výskytů objektů s pyrogenním zdrojem kontaminace je v Jihomoravském kraji, kde jsou z hlediska hydrogeologického rajónu terciérní a kvartérní sedimenty. Naopak nejnižší počet objektů s pyrogenním zdrojem kontaminace se vyskytuje v Jižních Čechách. Procentuální rozložení vzorků původem ze zdrojů PAU je vyobrazeno na obrázku 14. Až 64,3 % z 359 hodnocených objektů ukazuje na pyrogenní a převážně pyrogenním původ PAU.



Obrázek 14 Procentuální rozložení objektů ovlivněnými jednotlivými typy zdrojů PAU v podzemních vodách v ČR

Výsledky kombinace poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren) na obrázku 15 ukazují z většiny na pyrogenní původ. Nejvíce objektů, které jsou zobrazeny v obrázku 15 jsou kontaminovány PAU původem ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Při pohledu na obrázek 15 je zřejmé, že tyto diagnostické poměry nejsou úplně stoprocentně přesné – část hodnot dle obrázku značí petrogenní původ a současně i pyrogenní původ.



Obrázek 15 Křížový graf diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren)

Počet vzorků v jednotlivých diagnostických poměrech je vidět v tabulce 5 a v tabulce 6.

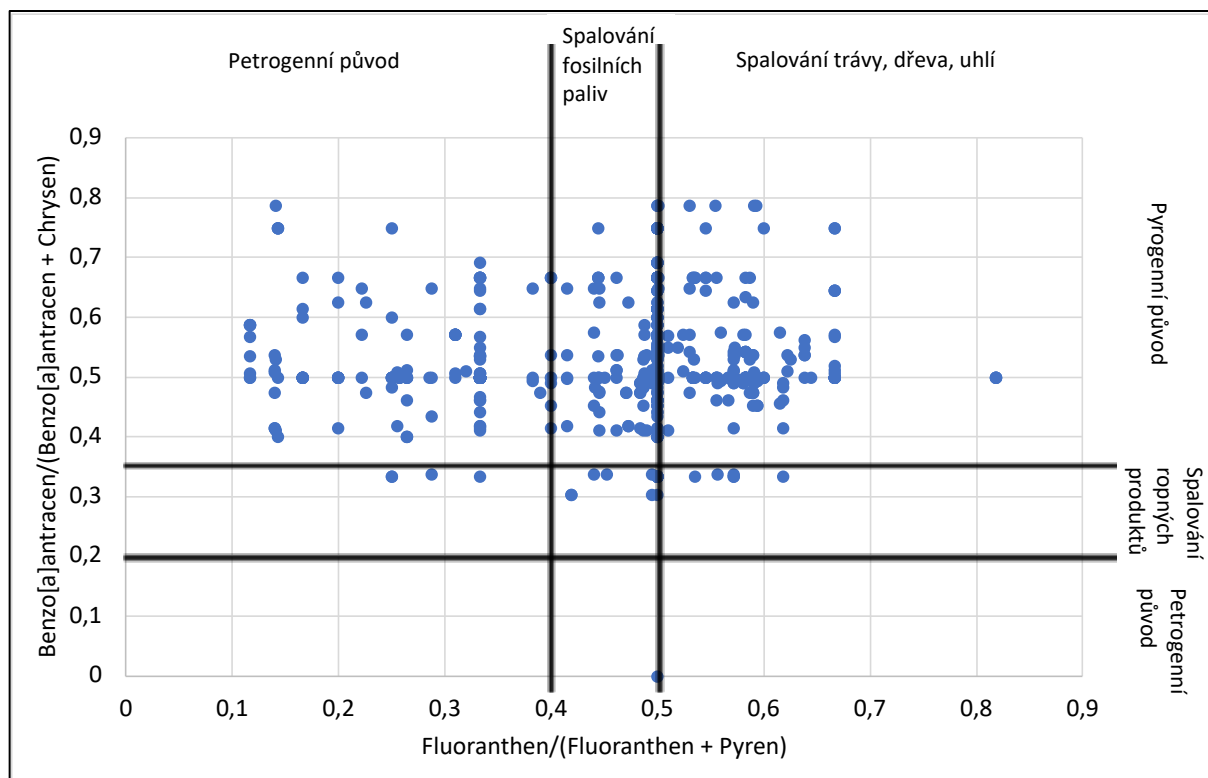
Tabulka 5 Počet vzorků v diagnostickém poměru Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren)

Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren)	
	Počet vzorků
Petrogenní původ	301
Spalování fosilních paliv	682
Spalování trávy, dřeva, uhlí	349

Tabulka 6 Počet vzorků v diagnostickém poměru Antracen/(Antracen + Fenanthren)

Antracen/(Antracen + Fenanthren)	
	Počet vzorků
Petrogenní původ	9
Pyrogenní původ	478

Na obrázku 16 jsou zobrazeny diagnostické poměry Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chrysen). Výsledky kombinace těchto diagnostických poměrů potvrzují, že pyrogenní zdroje patří mezi hlavní zdroje znečištění. Tyto poměry udávají i převažující zdroje znečištění ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Další významný zdroj kontaminace PAU pochází ze spalování fosilních paliv. Stejně jako u předchozího diagnostického poměru, lze i u kombinací poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chryse) nalézt mírnou nepřesnost, kdy data z obrázku 16 ukazují současně na petrogenní a pyrogenní původ. Počet vzorků v diagnostickém poměru Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chrysen) je popsáno v tabulce 7.

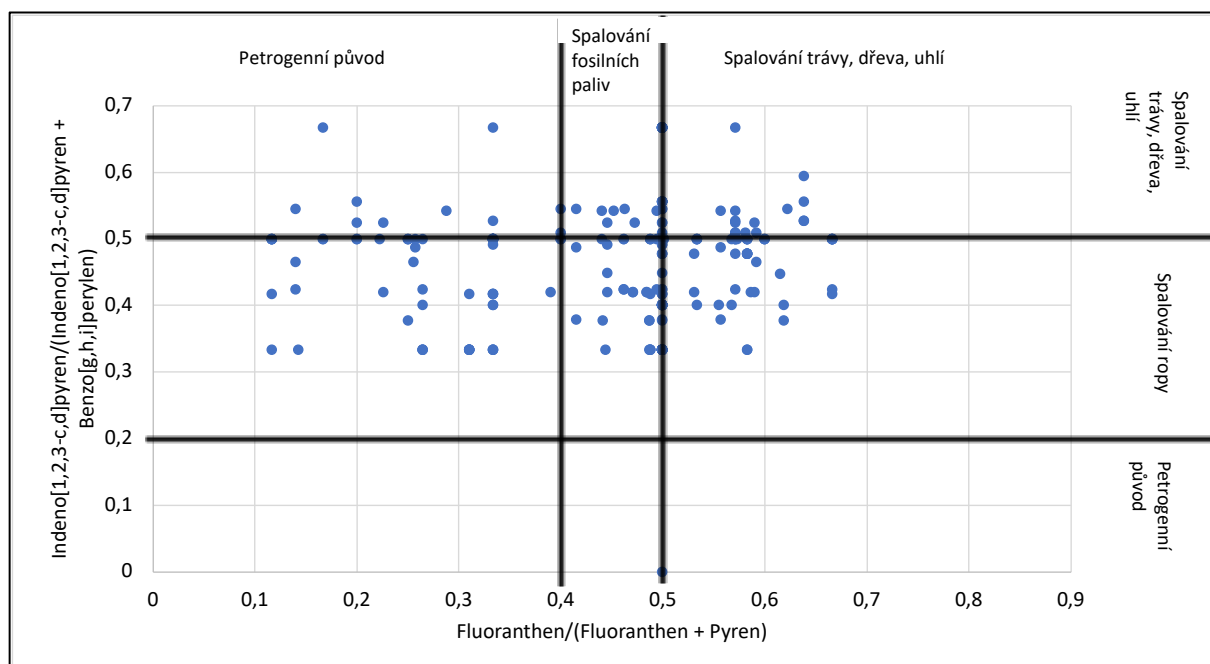


Obrázek 16 Křížový graf diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen)

Tabulka 7 Počet vzorků v diagnostickém poměru Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen)

Benzo(a)Antracen/(Benzo(a)Antracen + Chrysen)	
	Počet vzorků
Petrogenní původ	0
Spalování ropných produktů	12
Pyrogení původ	437

Velmi podobné výsledky se objevily i při diagnostických poměrech Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene), které jsou naznačeny na obrázku 17. Výsledky těchto poměrů ukazují na zdroje ze spalování trávy, dřeva, uhlí, dále ze spalování fosilních paliv a ropy. I tento diagnostický poměr nelze považovat za úplně stoprocentně přesný, viz. hodnoty na obrázku 17, avšak zdá se, že je nejpřesnější z výše uvedených diagnostických poměrů. Počet vzorků v diagnostickém poměru Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene) je znázorněno v tabulce 8.



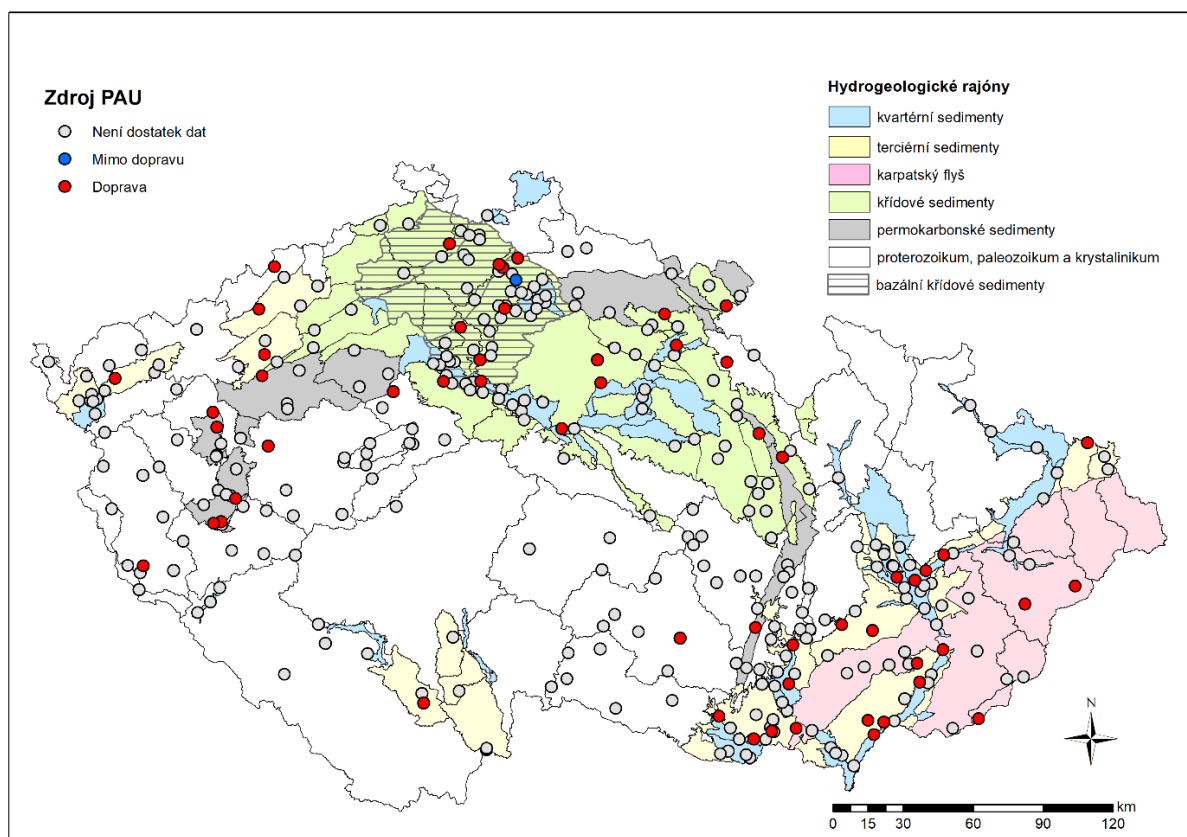
Obrázek 17 Křížový graf diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene)

Tabulka 8 Počet vzorků v diagnostickém poměru Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene)

Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene)	
	Počet vzorků
Petrogenní původ	0
Spalování ropy	12
Spalování trávy, dřeva, uhlí	437

Všechny tyto výše popsané výsledky se shodují, že největší zdroj kontaminace podzemních vod v České republice je hlavně pyrogenního původu, především tedy ze spalování trávy, dřeva, uhlí.

Diagnostický poměr Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen sloužil k vyhodnocení, zda PAU pocházejí z dopravy anebo mimo dopravu. Z obrázku 18 je jasné, že naprostá většina objektů, pro které je dostatek dat, je kontaminovaná dopravou. Z mapky na obrázku 18 je zřejmé, že dopravou kontaminované objekty se nachází v blízkosti větších měst. Po celé České republice bylo kontaminováno dopravou 167 vzorků, 1 vzorek vykazoval kontaminaci, která nepocházela z dopravy, jak je znázorněno v tabulce 9. Další vyobrazení tohoto poměru je na obrázku 18, kde je potvrzeno, že většina vzorků je kontaminována dopravou.

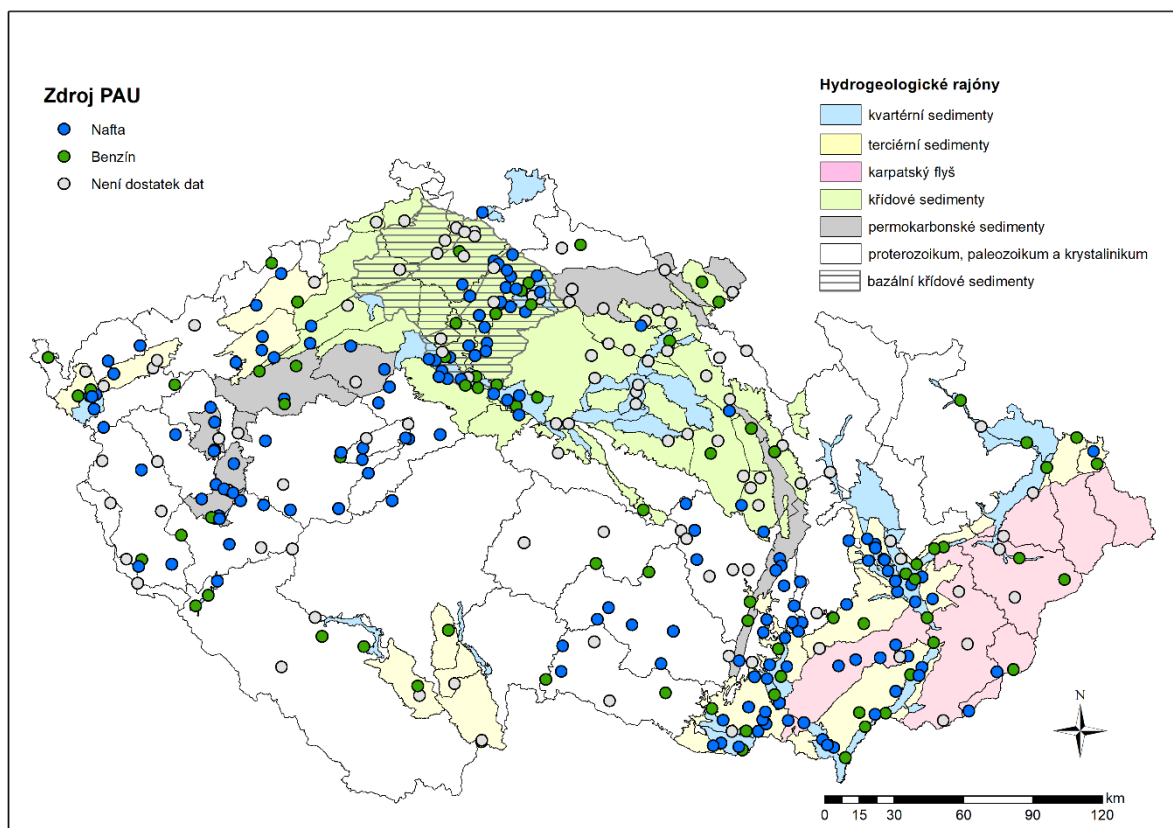


Obrázek 18 Zdroje PAU v ČR – Doprava/Mimo dopravu

Tabulka 9 Počet vzorků v diagnostickém poměru Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen

Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen	
	Počet vzorků
Emise mimo dopravu	1
Emise z dopravy	167

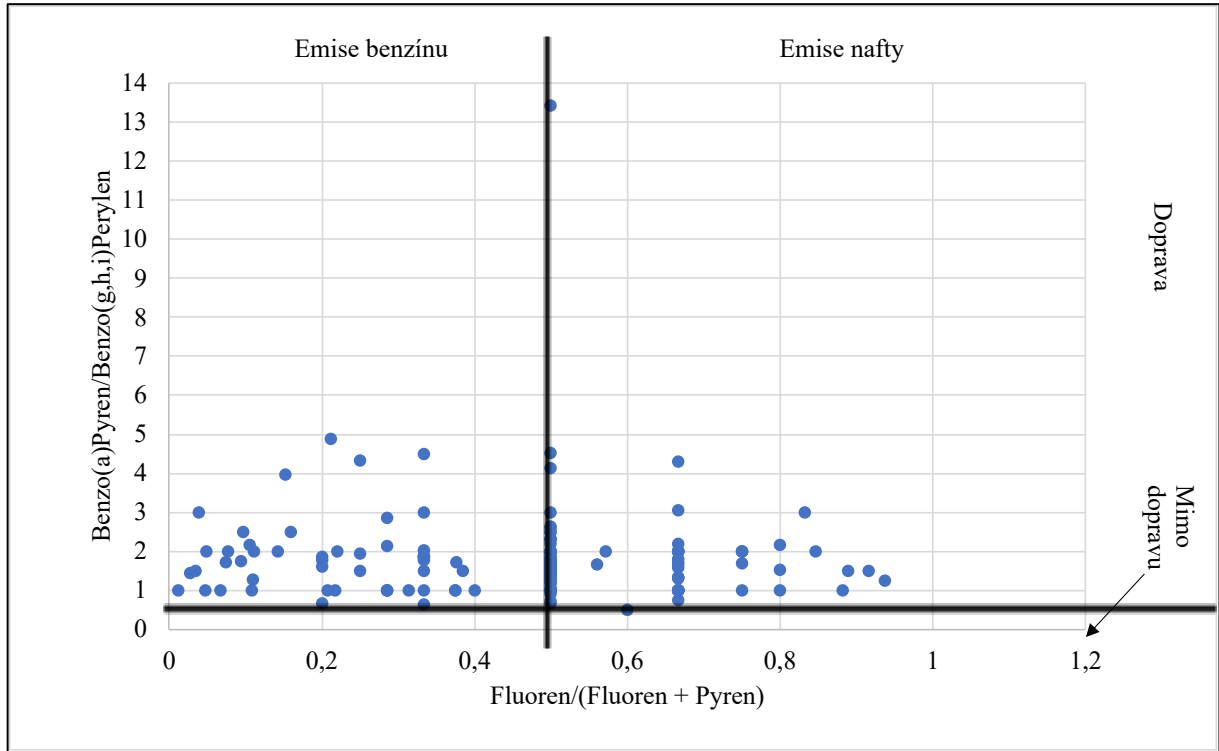
Pro určení dalšího zdroje kontaminace PAU bylo využito také diagnostického poměru Fluoren/(Fluoren + Pyren). Tento diagnostický poměr rozlišuje, zda se jedná o emise z nafty anebo o emise z benzínu. Vyhodnocení kontaminace jednotlivých objektů je znázorněno na obrázku 19. Mírně převažují emise z nafty. Z objektů, pro které bylo dostatek dat, je 51,7 % kontaminováno emisemi z nafty, 48,3 % připadá kontaminaci způsobenou emisemi z benzínu. Počet vzorků v diagnostickém poměru Fluoren/(Fluoren + Pyren) je znázorněno v tabulce 10. Další zobrazení tohoto poměru je vidět na obrázku 20.



Obrázek 19 Zdroje PAU v ČR – Nafta/Benzín

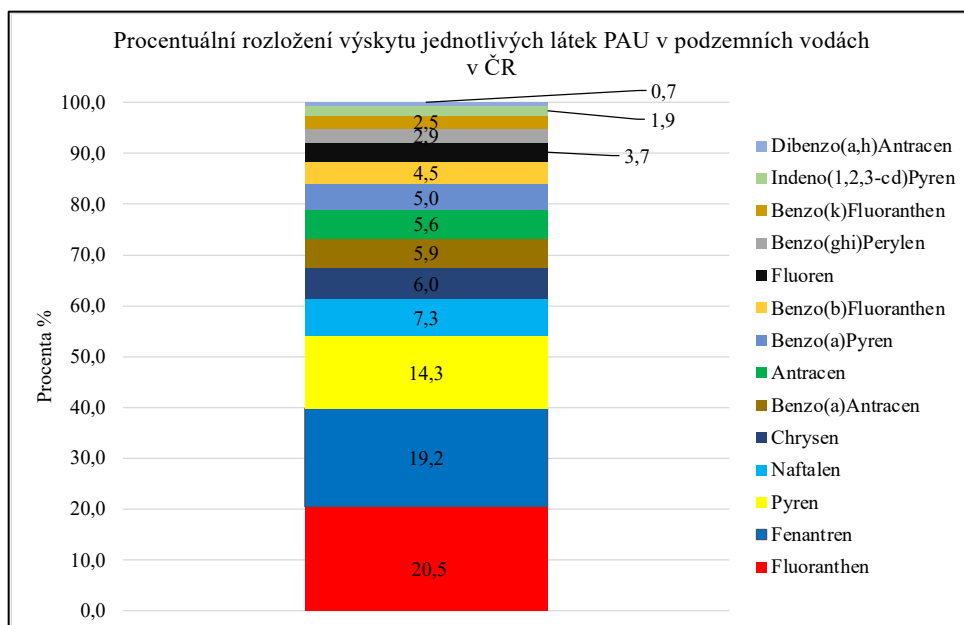
Tabulka 10 Počet vzorků v diagnostickém poměru Fluoren/(Fluoren + Pyren).

Fluoren/(Fluoren + Pyren)	
	Počet vzorků
Emise benzínu	486
Emise nafty	521



Obrázek 20 Křížový graf diagnostických poměrů Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen a Fluoren/(Fluoren + Pyren)

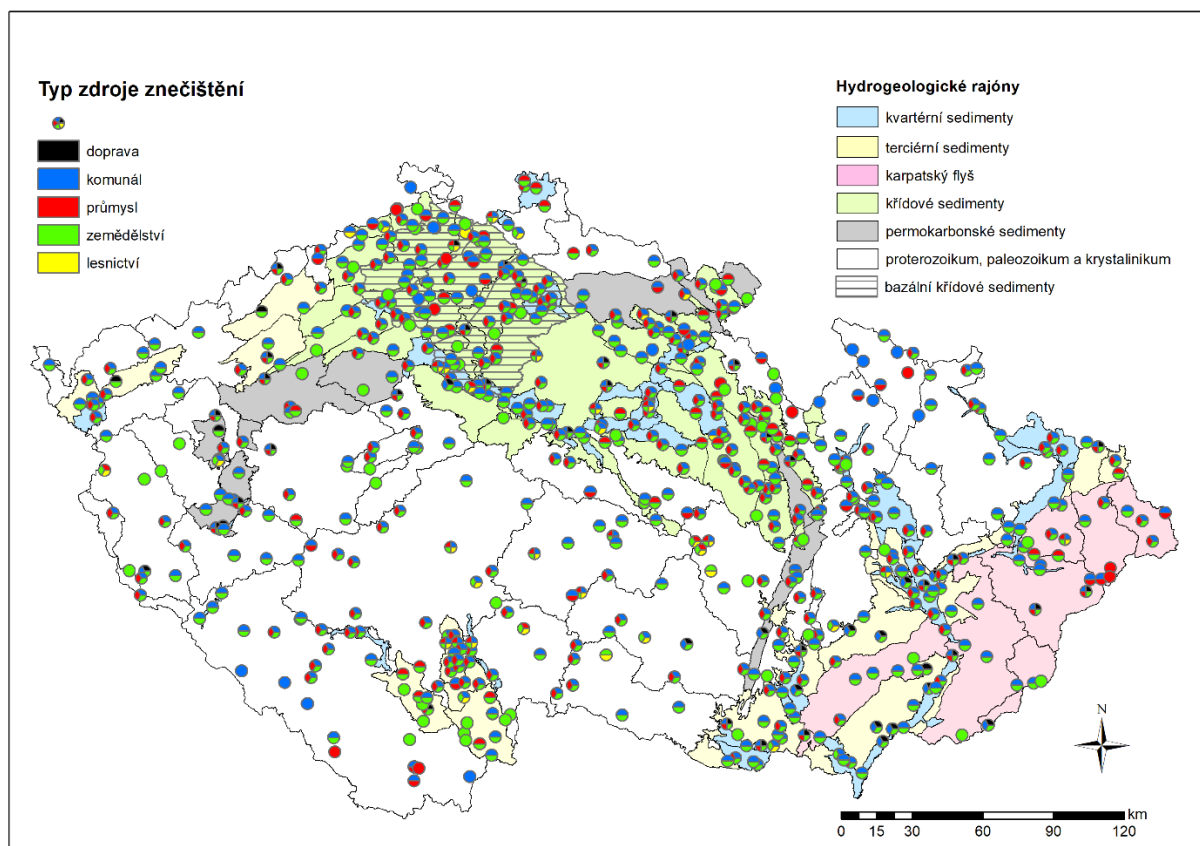
V podzemních vodách v ČR se mezi roky 2017-2021 z polycyklických aromatických uhlovodíků nejvíce vyskytoval fluoranthen, fenanthren a pyren, následoval naftalen. Celkové procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek PAU v podzemních vodách v ČR je vidět na obrázku 20. Významným zdrojem fluoranthenu v prostředí je doprava, metalurgie a jiný průmysl (Křůmal, 2012).



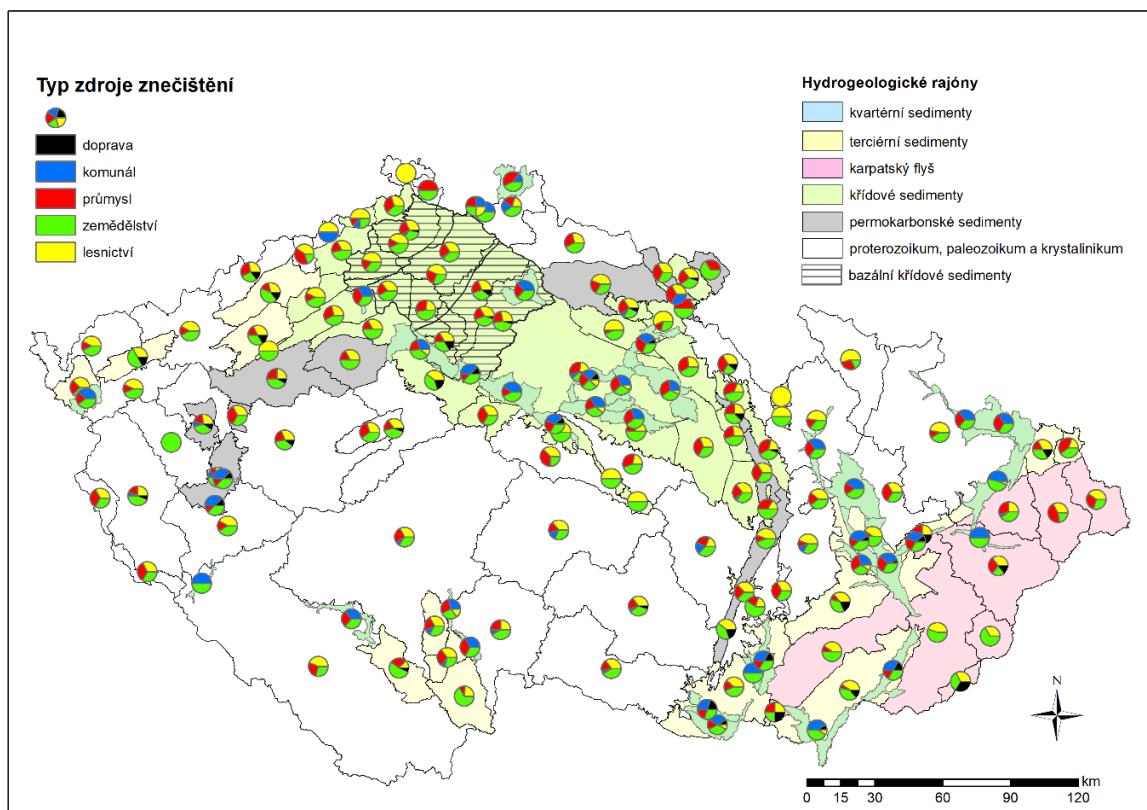
Obrázek 21 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek PAU v podzemních vodách v ČR

5.2 Zdroje komunálního znečištění, zemědělství, lesnictví, průmyslu a dopravy

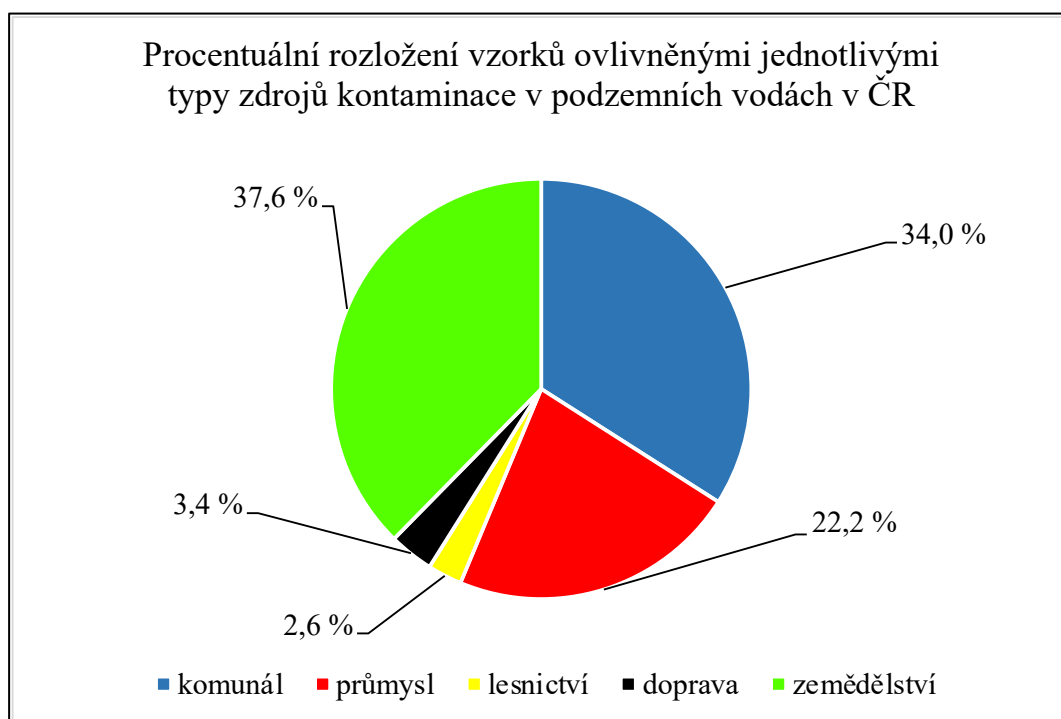
Další část této kapitoly se věnuje určování zdrojů kontaminace podzemních vod, které pocházejí z komunálního znečištění, zemědělství, dopravy, průmyslu anebo lesnictví. Obrázek 21 ukazuje jednotlivé typy znečištění na jednotlivých objektech monitorování podzemních vod v České republice. V České republice je největší zdroj kontaminace podzemních vod zemědělství, jako druhý největší zdroj kontaminace vychází komunální znečištění. Jako třetí největší zdroj kontaminace vyšel průmysl. Na obrázku 22 jsou vyobrazené procentuální typy zdrojů kontaminace jednotlivých hydrogeologických rajónů, kterým se věnuje kapitola 3.3 této práce. Téměř v každém hydrogeologickém rajónu se vyskytuje kontaminace podzemních vod ze zemědělství. Procentuální rozložení vzorků jednotlivých zdrojů kontaminace podzemních vod v ČR je vidět na obrázku 23. Procentuální rozložení vzorků kontaminace jednotlivými skupinami látek je vidět na obrázku 24. Kontaminace z lesnictví byl způsobená látkou hexazinon, tato látka se používala jako širokospektrý herbicid k eliminaci plevelům v různých kulturách.



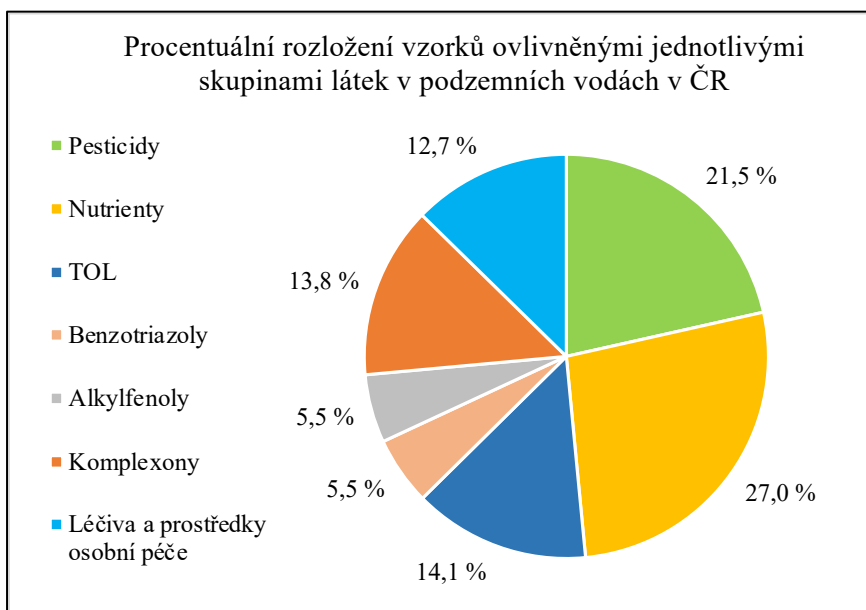
Obrázek 21 Typ zdroje znečištění podzemních vod na jednotlivých objektech



Obrázek 22 Typ zdroje znečištění podzemních vod v jednotlivých hydrogeologických rajónech

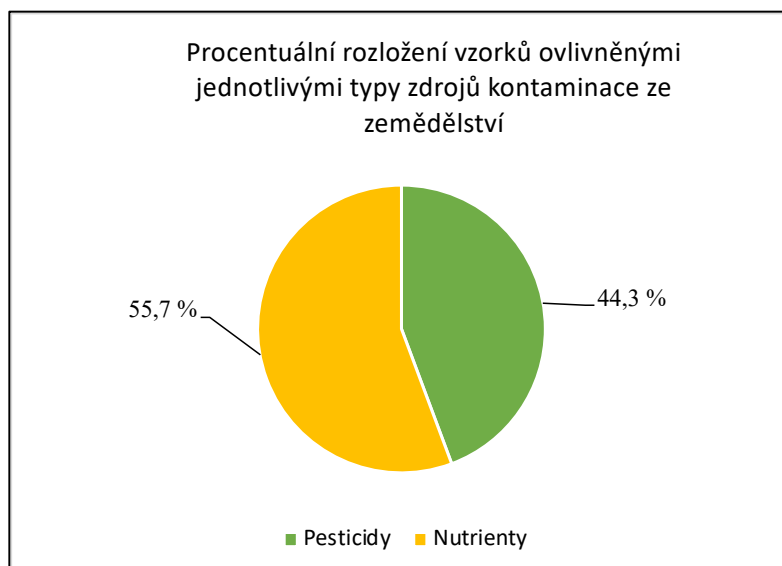


Obrázek 23 Procentuální rozložení vzorků ovlivněnými jednotlivými typy zdrojů kontaminace podzemních vod v ČR

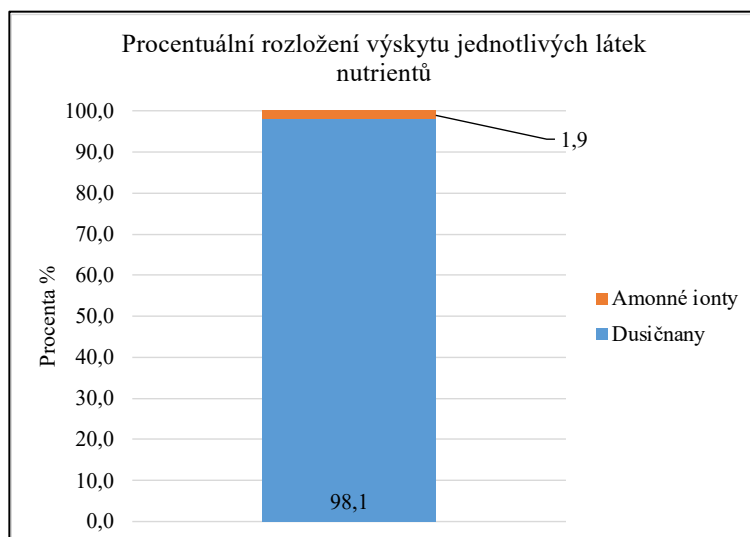


Obrázek 24 Procentuální rozložení vzorků ovlivněnými jednotlivými skupinami látek v podzemních vodách v ČR

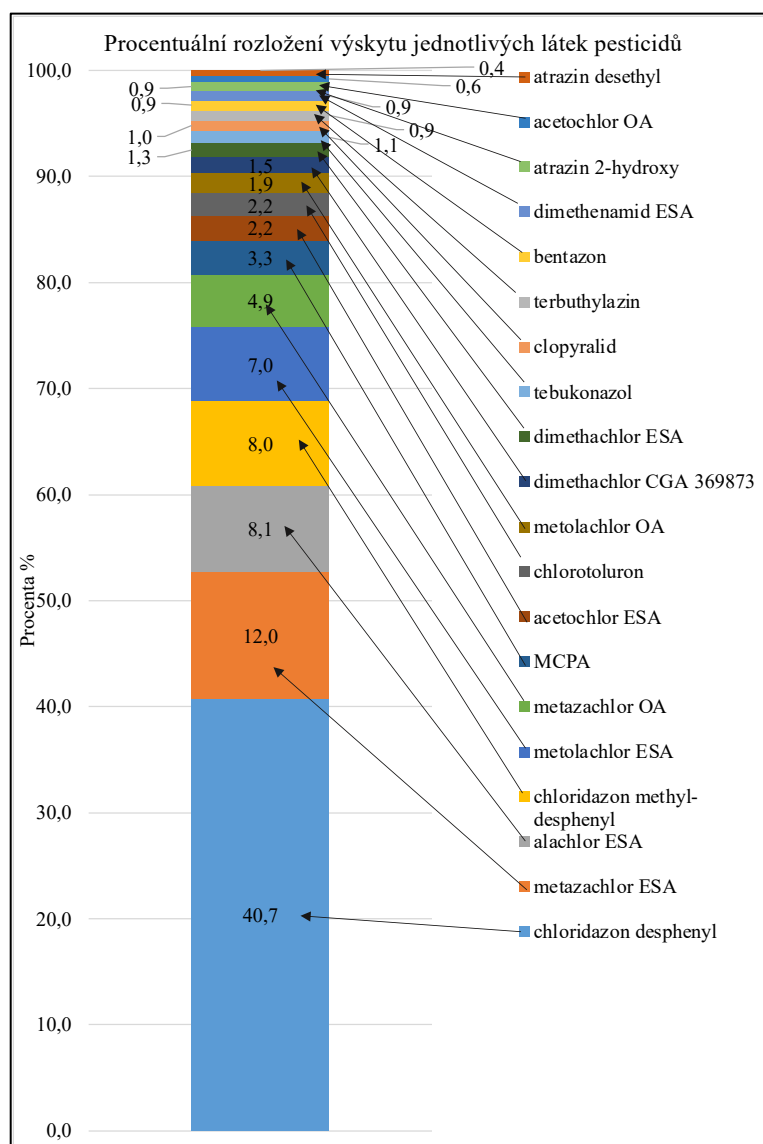
Podzemní vody jsou kontaminovány ze zemědělství díky nutrientům a pesticidům, procentuální rozložení vzorků je vidět na obrázku 25. Kontaminace podzemních vod ze zemědělství je způsobeno z 55,7 % nutrienty. Nejvíce kontaminující nutrienty jsou dusičnany. Kontaminace podzemních vod ze zemědělství je z 44,3 % způsobené pesticidy. Mezi pesticidy, které nejvíce kontaminují podzemní vody patří chloridazon desphenyl, poté metazachlor ESA a alachlor ESA, což jsou metabolity herbicidů používaných na ošetření cukrové řepy a řepky olejky. Procentuální zastoupení nutrientů je na obrázku 26, procentuální zastoupení pesticidů je vidět na obrázku 27.



Obrázek 25 Procentuální rozložení vzorků ovlivněnými jednotlivými typy zdrojů kontaminace podzemních vod v ČR ze zemědělství

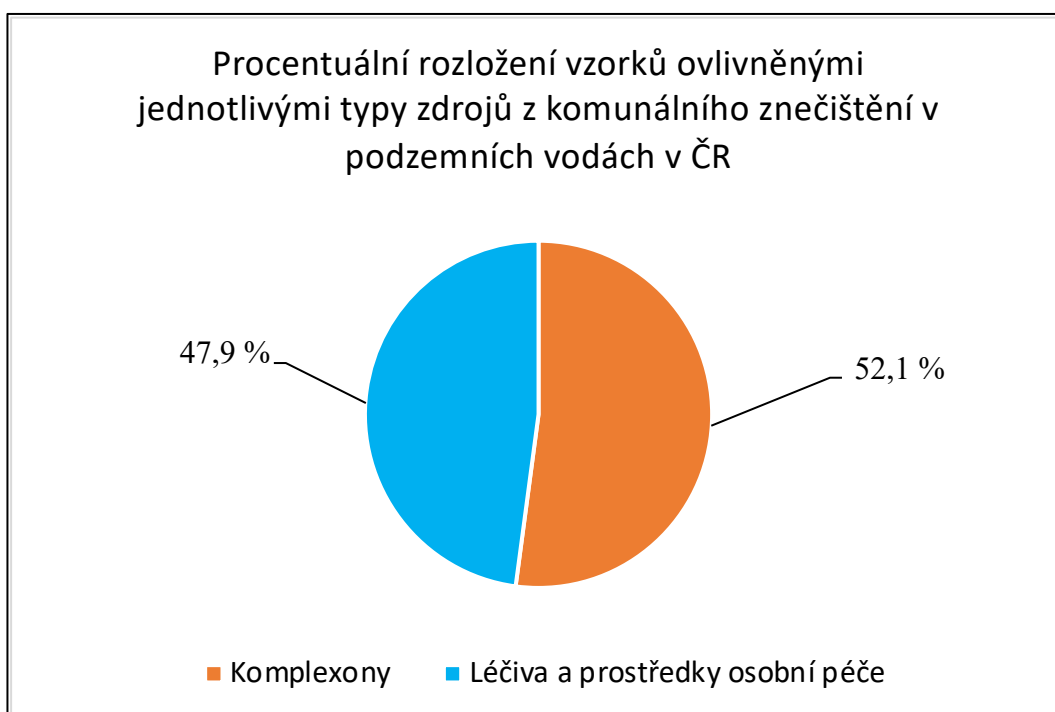


Obrázek 26 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek nutrientů v podzemních vodách v ČR

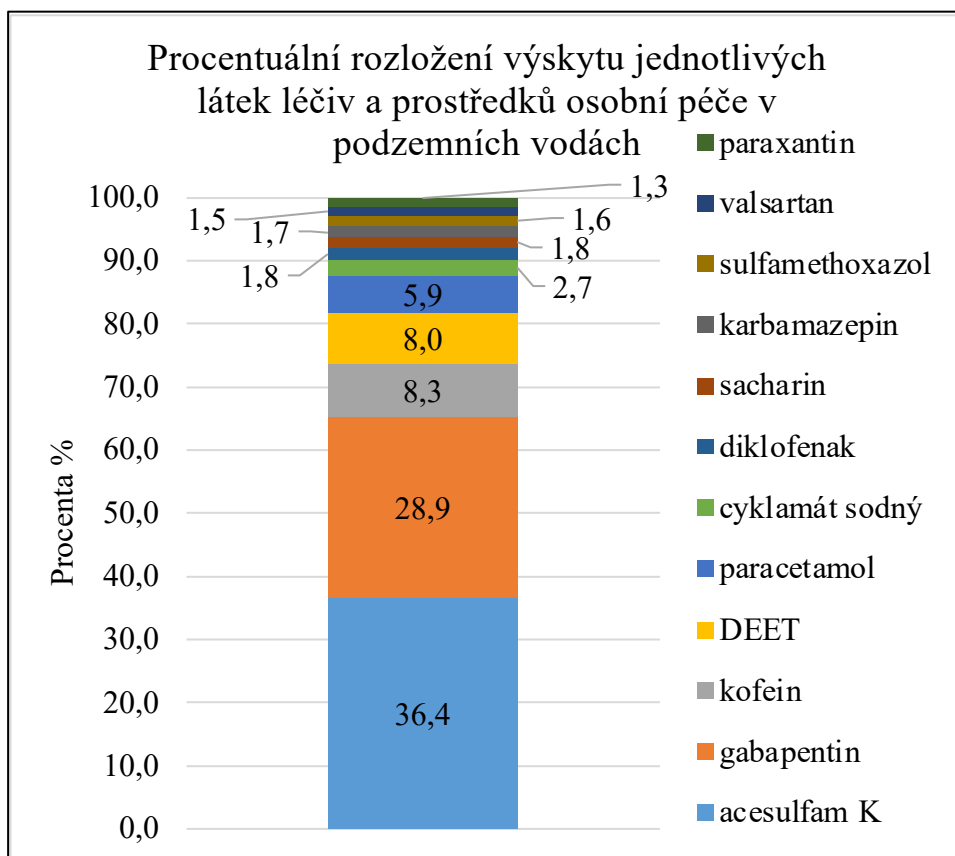


Obrázek 27 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek pesticidů v podzemních vodách v ČR

Podzemní vody jsou kontaminovány komunálním znečištěním především díky komplexonům a léčivům a prostředkům osobní péče, což znázorňuje obrázek 28. Mezi komplexony, které nejvíce kontaminují podzemní vody v ČR patří EDTA. Procentuální rozložení kontaminace komplexony vyšlo na 99,79 % na EDTA, 0,13 % bylo NTA a 0,08 % bylo PDTA. Látka EDTA je běžnou součástí drogerie a kosmetiky, dále potravinářství i nejrozličnějších odvětví průmyslu. Mezi nejčastěji kontaminující látky podzemních vod, které spadají do kategorie léčiva a prostředky osobní péče, patří acesulfam K, gabapentin a kofein. Acesulfam K je umělé sladidlo, slouží jako nejspolehlivější indikátor přítomnosti odpadních vod v podzemních vodách. Gabapentin je antiepileptikum, což je lék, který se používá při léčbě epilepsie. Kofein může být přírodního nebo antropogenního původu, je to jeden z celosvětově nejrozšířenějších stimulantů. Procentuální rozložení výskytu léčiv ve vzorcích v podzemních vodách je na obrázku 29.

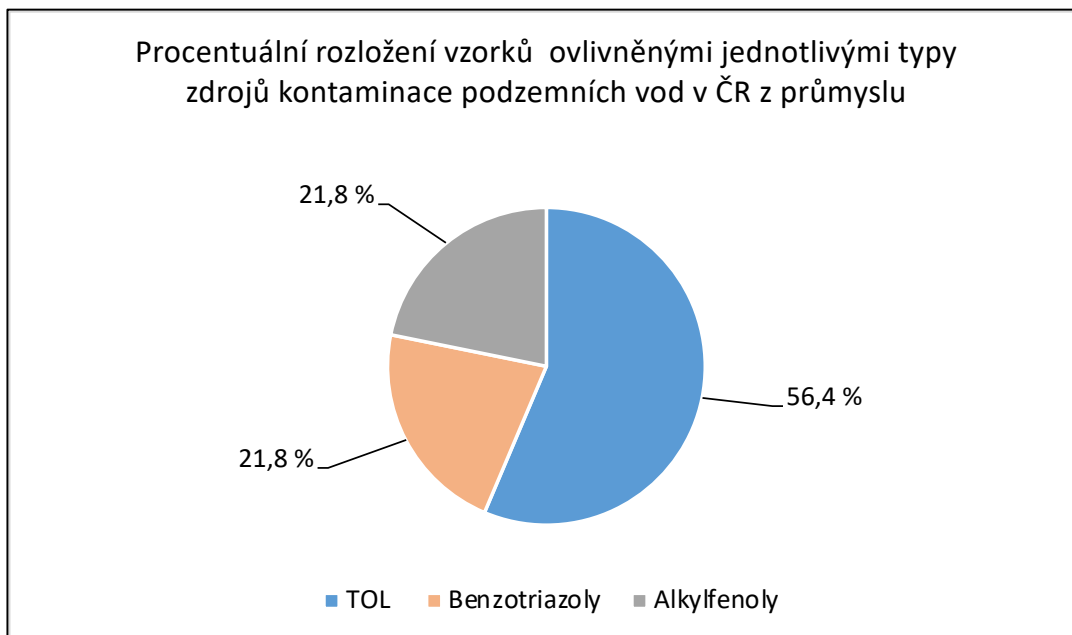


Obrázek 28 Procentuální rozložení vzorků ovlivněných jednotlivými typy zdrojů z komunálního znečištění v podzemních vodách v ČR

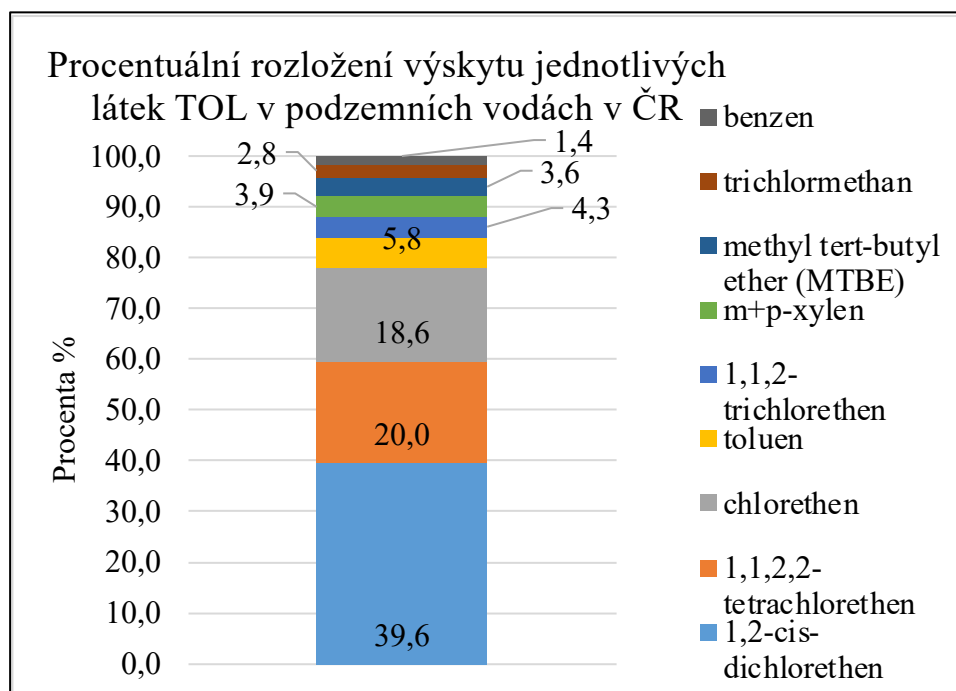


Obrázek 29 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek léčiv a prostředků osobní péče v podzemních vodách v ČR

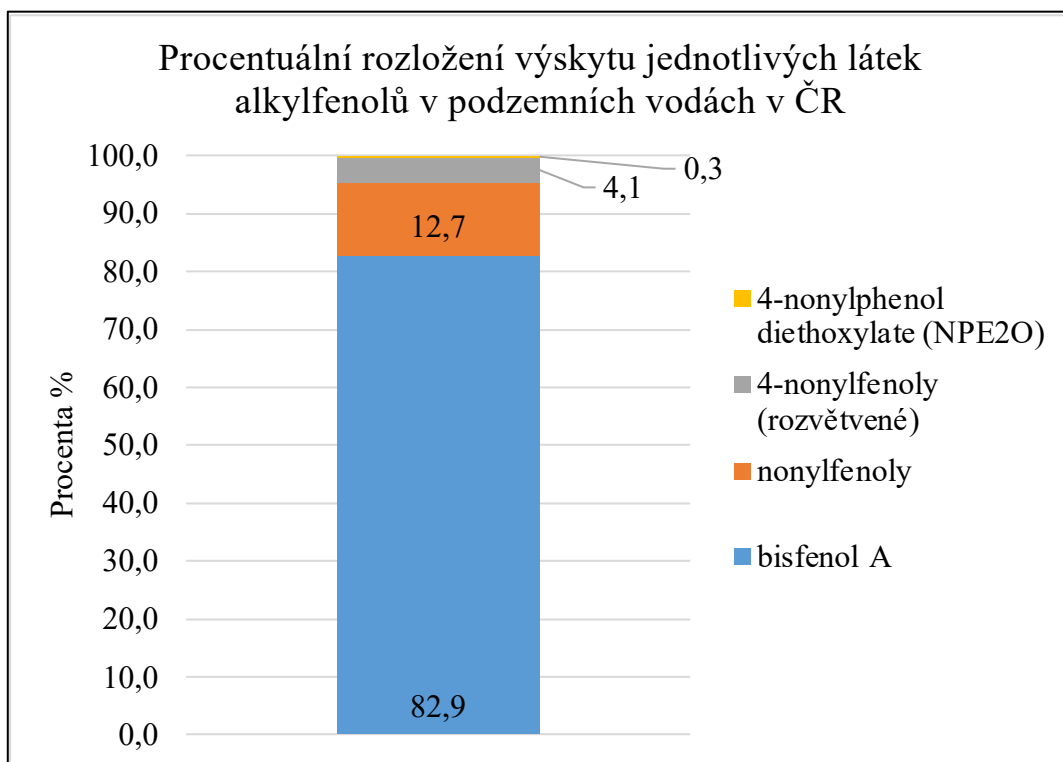
Mezi nejvíce kontaminující látky z průmyslu patří z 56, 4 % těkavé organické látky (TOL), následují benzotriazoly a alkylfenoly, procentuální rozložení vzorků ovlivněnými jednotlivými typy zdrojů kontaminace je na obrázku 30. Z těkavých organických látek je v podzemních vodách v ČR nejčastěji nalézán 1,2-cis-dichlorethen, 1,1,2,2-tetrachlorethen, chlorethen a toluen, procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek TOL je na obrázku 31. 1,2-cis-dichlorethen se do prostředí uvolňuje během průmyslové výroby a skladování, popřípadě z nedostatečně zabezpečené skládek odpadu. Většina světové produkce 1,2-cis-dichlorethenu je používáno na výrobu vinylchloridu. Chlorethen je umělá sloučenina používaná pro výrobu polyvinylchloridu (PVC) a některých dalších chlorovaných uhlovodíků. Z alkylfenolů je v podzemních vodách v ČR nejvíce obsažen bisfenol A. Bisfenol A se využívá při výrobě plastů. Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek alkylfenolů je na obrázku 32. Z benzotriazolů je největší kontaminace podzemních vod způsobená látkou 5-methyl-1H-benzotriazole, procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek benzotriazolů je na obrázku 33. 5-methyl-1H-benzotriazole se využívá jako látka, která slouží k odmrazování letadel.



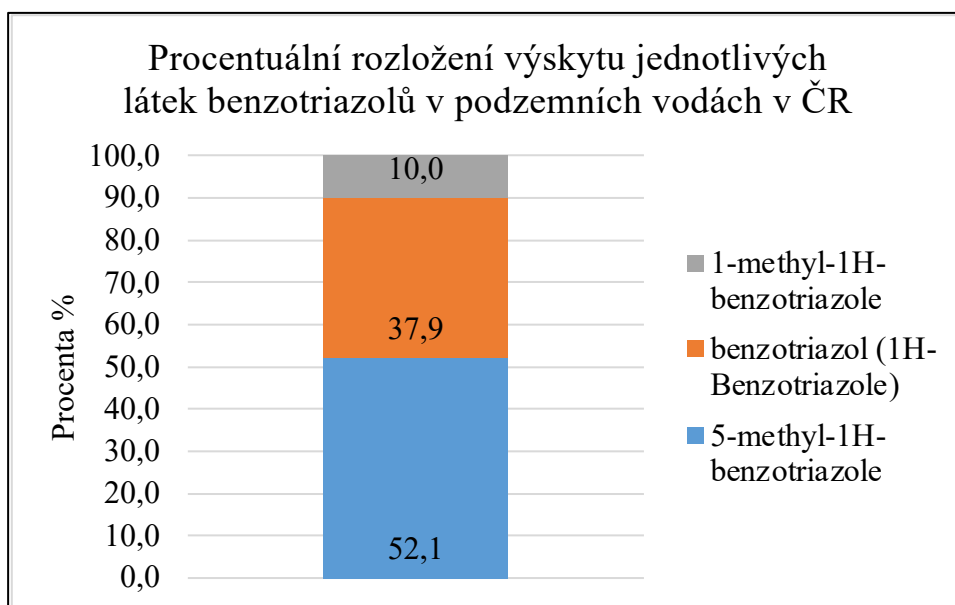
Obrázek 30 Procentuální rozložení vzorků ovlivněnými jednotlivými typy zdrojů kontaminace podzemních vod v ČR z průmyslu



Obrázek 31 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek TOL v podzemních vodách v ČR



Obrázek 32 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek alkyfenolů v podzemních vodách v ČR



Obrázek 33 Procentuální rozložení výskytu jednotlivých látek benzotriazolů v podzemních vodách v ČR

6. Diskuze

6.1 Zdroje PAU

Výsledky diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren) v této práci ukázaly, že největší původ kontaminace podzemních vod je pyrogenní původ, přesněji PAU původem ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Stejnou metodu pro určování pyrogenního nebo petrogenního původu PAU v říčních sedimentech na Tchaj-wanu použil (Lee, 2021). Jeho výsledky ukazovaly spíše na původ kontaminace z ropných zdrojů a na spalování ropy. Nicméně také uvádí, že tyto diagnostické poměry nejsou zcela stoprocentně přesné, což je vidět i na mých výsledcích, přesněji na obrázku 15, kdy obrázek prezentuje hodnoty, které ukazují na pyrogenní a současně i na petrogenní původ. Tento diagnostický poměr byl použit například i v Jižní Africe, při identifikaci zdrojů kontaminantů PAU v sedimentech z jezera Loskop (Seopela, 2020). V tomto případě výsledky jako původ PAU indikovaly spalování ropy a fosilních paliv

Výsledky diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo(a)antracen/(Benzo(a)antracen + Chrysen) ukázaly taktéž na zdroje kontaminace z pyrogenního původu. Tyto diagnostické poměry ukazují na kontaminaci způsobenou především spalováním trávy, dřeva, uhlí a následně také na spalování fosilních paliv. Výsledky těchto diagnostických poměrů se shodují i s diagnostickými poměry Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren). Podobně také tyto diagnostické poměry použil Lee (2021) při hodnocení původu PAU v říčních sedimentech a jeho výsledky opět ukazovaly spíše na ropné zdroje a na spalování ropy. Nicméně opět také uvádí, že nelze zaručit stoprocentní přesnost těchto diagnostických poměrů. Tato nepřesnost těchto diagnostických poměrů je vidět také i na obrázku 16, kde mé výsledky ukazují u některých dat současně na pyrogenní a petrogenní původ. Tento diagnostický poměr byl také použit v identifikaci zdrojů kontaminantů v sedimentech v jezeře Loskop v Jižní Africe, poměry ukázaly spíše na původ ze spalování ropy a fosilních paliv (Seopela, 2020).

Výsledky diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene) ukázaly taktéž, že nejvýznamnější původ kontaminace podzemních vod je pyrogenní. Přesněji ukazuje na původ spalování trávy, dřeva, uhlí, dále ze spalování fosilních paliv a ropy. Z obrázku 17 vyplývá, že je tento poměr z výše uvedených poměrů nejpřesnější, což potvrzuje ve své studii i Lee (2021). Jeho výsledky v těchto diagnostických poměrech ukazovaly spíše na zdroje kontaminace způsobené spalováním trávy, dřeva, uhlí. Tento diagnostický poměr byl využit i při identifikaci zdrojů PAU v půdách v Polsku v práci od Maliszewska-Kordybach et. al., (2008). Výsledky z této práce ukázaly na zdroj kontaminace z pyrogenního původu ze spalování trávy, dřeva a uhlí. To je v souladu se skutečností, že v roce 2006 byl v Polsku převládajícím zdrojem energie zejména spalování uhlí a dřeva.

Výsledky diagnostických poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene) se shodují s výsledky diagnostických

poměrů Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) a i Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren).

Diagnostické poměry Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Indeno[1,2,3-c,d]pyren/(Indeno[1,2,3-c,d]pyren + Benzo[g,h,i]perylene) s Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Benzo[a]antracen/(Benzo[a]antracen + Chrysen) a i Fluoranthen/(Fluoranthen + Pyren) a Antracen/(Antracen + Fenanthren) byly využity na rozlišování pyrogenního a petrogenního původu i v práci od Jabali (2021), který identifikoval zdroje PAU v severním Libanonu. Jeho výsledky ukazují na pyrogenní původ kontaminace vody, jako je spalování trávy, dřeva a uhlí. Tyto diagnostické poměry byly použity i v práci od Plaché et. al., (2009). V této práci identifikovali zdroje PAU v půdách ve Valašském Meziříčí v České republice. Dominantní zdroje kontaminace v této práci ukazovaly na pyrogenní původ ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Tyto výsledky se velmi podobají výsledkům, které byly zjištěny v mé práci, co ukazuje na stejný původ PAU v půdě a podzemní vodě na území České republiky. Dále byly tyto diagnostické poměry využity ve studii při identifikaci zdrojů PAU v půdě Biache et. al., (2014), kde výsledkem byl především pyrogenní původ.

Diagnostický poměr Benzo(a)Pyren/Benzo(g,h,i)Perylen jsem v této práci využil na rozlišení, zda jde o zdroj PAU původem z dopravy anebo mimo dopravu. Zjistil jsem, že naprostá většina dostupných dat, ukazuje na původ z dopravy. Tento diagnostický poměr byl využit i v práci od Plaché et. al. (2009), která identifikovala zdroje kontaminace půdy v České republice. Výsledky z této práce ukazovaly taktéž na původ z dopravy. Tento diagnostický poměr se se stejnými výsledky použili i v Polsku při hodnocení půdních vzorků Maliszewska-Kordybach et. al. (2008).

Diagnostický poměr Fluoren/(Fluoren + Pyren) byl v práci využit na rozlišení zdroje kontaminace podzemních vod způsobené emisemi z nafty nebo emisemi z benzínu. Výsledkem bylo mírně převažující kontaminace způsobená emisemi nafty.

Seopela (2020) ve své práci zdůrazňuje, že účinné postupy k omezení a nápravě kontaminací PAU lze implementovat pouze na základně znalostí zdrojů kontaminace. Výsledky mé práce potvrdily, že pomocí jednotlivých diagnostických poměrů lze určit zdroj kontaminace v podzemních vodách. V této diplomové práci byl proveden stejný postup identifikace zdrojů PAU pomocí diagnostických poměrů jako v předchozích studiích (Seopela, 2020; Maliszewska-Kordybach et. al., 2008; Plach et. al., 2009; Biache et. al., 2014; Jabali, 2021; Lee, 2021). Avšak většina prací se zabírala identifikací PAU v půdě, v říčních sedimentech, kalech, případně ve vzduchu. V rámci zpracovávání této diplomové práce jsem však nedohledal práci, zabývající se touto problematikou v podzemních vodách.

6.2 Zdroje komunálního znečištění, zemědělství, lesnictví, průmyslu a dopravy

Největší zdroj kontaminace podzemních vod v České republice pochází ze zemědělství. Z mírně větší části je to způsobené nutrienty a následně pak pesticidy, jak znázorňuje obrázek 25. Dusičnany, které spadají do kategorie nutrientů, se v životním prostředí vyskytují přirozeně, avšak ve vyšších koncentracích jsou ve vyspělých zemích také jedním z nejběžnějších kontaminantů. Skupina nutrienty měla ve výsledcích celkově nejvíc výskytů ze všech zkoumaných látek v monitorovacích objektech. Bruthans (2019) se ve své studii věnuje problematice kontaminace podzemní vody dusičnany na soutoku Labe a Jizery, kde se podzemní voda využívá jako pitný zdroj pro Prahu a Středočeský kraj. Zmiňuje, že v 90. letech došlo oproti období 1970 až 1990 k nárůstu používání dusičnanů jako hnojivo zhruba o dvojnásobek. V této práci vyšly nutrienty jako největší skupina kontaminujících látek viz. obrázek 24. Na obrázku 21 je vidět, že v místě soutoku Labe a Jizery ukazují výsledky této diplomové práce na velmi časté znečištění právě ze zemědělství. Kontaminace podzemních vod intenzivním zemědělstvím se navzdory opatřením dlouhodobě nelepší, což je velký problém.

Druhým největším zdrojem kontaminace podzemních vod v České republice pochází z komunálního znečištění. Toto znečištění je způsobené díky komplexonům a léčivům a prostředkům osobní péče. Z komplexonů se v podzemních vodách nejvíce vyskytovala látka EDTA, kterou najdeme nejčastěji v pleťových krémech a tělových mlécích. Většina lidí se s touto látkou setkává takřka denně, je obsažena například i v šampónech na vlasy a sprchových gelech. Léčiva se do podzemních vod dostávají díky široké a stále zvyšující se spotřebě léčiv jak v humánní, tak i ve veterinární medicíně. Problémem u léčiv je, že v čistírně odpadních vod nedojde k úplnému odstranění, další zdroj léčiv do prostředí jsou úniky z netěsných kanalizací, a tak se léčiva mohou objevit i v podzemní a pitné vodě. Nejčastější látkou kontaminující podzemní vody ze skupiny léčiv a prostředků osobní péče vyšel acesulfam K. Van Stempvoort (2013) popsal metodu, kde acesulfam K vyšel jako nejspolehlivější indikátor přítomnosti odpadních vod v podzemních vodách. Nejčastější látkou kontaminující podzemní vody ze skupiny léčiv a prostředků osobní péče ve studii od Ma (2022) vyšla látka DEET a následně Karbamazepin a kofein. V této práci taktéž vyšel velký podíl kontaminací podzemních vod těmito látkami.

Třetím největším zdrojem kontaminace podzemních vod v České republice vyšel průmysl. Největší skupinou látek, které kontaminovaly podzemní vody původem z průmyslu, byly těžké organické látky (TOL). Z těžkých organických látek je v podzemních vodách v ČR nejvíce obsažen 1,2-cis-dichlorethen. V USA se nejčastěji v podzemních vodách vyskytoval Trichlormethan, následovaný MTBE, který se již téměř patnáct let nepoužívá (Bexfield, 2022). Látka MTBE se vyskytla ve výsledcích i této práce.

Jako čtvrtý největší zdroj kontaminace podzemních vod vyšla kontaminace z dopravy. Dle obrázku 21 je vidět znečištění z dopravy v oblasti hlavního města Prahy a následně v jihomoravském kraji.

Lesnictví bylo identifikováno jako nejméně významný zdroj znečištění podzemních vod v České republice. Je to dáno i tím, že jako identifikátor pro tento zdroj byla zvolena pouze

jedna látka – herbicid hexazinon. Tento herbicid se používal k hubení plevelů například v lesních školkách.

Z našich výsledků i v porovnání s výše uvedenými studii od jiných autorů lze jasně říci, že na základě složení polutantů, které byly zjištěny pro podzemní vody v České republice, je možné určit hlavní typy zdrojů kontaminace.

7. Závěr

Pokud chceme vytvořit účinné postupy ke zmírnění a nápravě kontaminací podzemních vod, je nutné tyto postupy implementovat na základně získaných znalostí současných zdrojů kontaminace. Právě identifikaci zdrojů kontaminace podzemních vod se věnovala tato práce. V rámci práce byla potvrzena hypotéza, že na základě složení polutantů zjištěných v podzemní vodě v České republice lze identifikovat hlavní typy zdrojů kontaminace.

Analýzy ukázaly, že největší zdroj kontaminace polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v podzemních vodách v České republice je pyrogenního původu a pochází především ze spalování trávy, dřeva, uhlí. Tuto identifikaci zdrojů kontaminace PAU lze provádět pomocí diagnostických poměrů. Existuje několik dalších diagnostických poměrů, avšak řada z nich není použitelná v České republice. Pro širší využití diagnostických poměrů je nejprve nutné získat podrobnější informace o jednotlivých kontaminujících látkách v podzemních vodách v České republice.

Dále se tato diplomová práce věnovala identifikaci zdrojů kontaminace podzemních vod ze zemědělství, průmyslu, komunálního znečištění, lesnictví a dopravy. Výsledky této práce ukázaly největší zdroj kontaminace podzemních vod pocházející ze zemědělství, hlavně díky nutrientům. Následovaly zdroje z komunálního znečištění, kde se nejčastěji vyskytovaly komplexony. Třetí největší zdroj kontaminace podzemních vod byl z průmyslu, čtvrtý největší zdroj kontaminace podzemních vod pocházel z dopravy a pátý z lesnictví.

Kromě vlastního vyhodnocení zdrojů kontaminace vod v ČR byla vytvořena i databáze vědeckých prací, které se věnují metodám identifikace zdrojů kontaminantů, která je součástí databáze ČHMÚ. Informace uvedené v této diplomové práci a dostupné v databázi vědeckých prací mohou pomoci lépe nastavit monitoring podzemních vod v České republice tak, aby fungoval správně a přesněji.

Na závěr bych rád poznamenal, že v rámci zpracování této diplomové práce jsem nedohledal žádnou práci, která by se problematice identifikace zdrojů kontaminantů v podzemních vodách věnovala. Proto doufám, že tato práce přinesla další střípek informací do mozaiky o kontaminaci podzemních vod a přispěje tak k její větší ochraně.

8. Seznam literatury

Alberti, L., Alimi, H., Ertel, T., Terfiletti, P., Pietrini, I. (2015): Fingerprinting and groundwater model application to evaluate hydraulic barrier efficiency (Italy). *Environmental Forensics*, 16(3), p. 217-230, doi:10.1080/15275922.2015.1059387.

Barthová I., Geršlová E. a Geršl M., Changes in the fingerprint of oil derived substances in the sediments of the Bílina River. *Geoscience Research Reports. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita*, 2016. ISSN 0514-8057.

Bartoň J., Hillermann J., Valešová M. Modelování transportních a transformačních procesů kontaminantů v podzemní vodě. *GEOtest Brno*, 2014.

Baudišová D. a Mlejnková H. Mikrobiální znečištění povrchových vod. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, 2017, roč. 59, č. 6, str. 12–16. ISSN 0322-8916.

Bexfield L. M., Belitz K., Fram M. S., Lindsey B. D., Volatile organic compounds in groundwater used for public supply across the United States: Occurrence, explanatory factors, and human-health context, *Science of The Total Environment*, Volume 827, 2022, 154313, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154313>.

Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P., Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 267, 2014, Pages 31-39, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.036>.

Bízek V., Foltýn I., Helová S., Jeníček M., Kodešová R., Mertl J., a Nesměrák I., Aplikace modelů v oblasti životního prostředí. *CENIA, česká informační agentura životního prostředí*, 2011. ISBN 978-80-85087-88-8.

Braniš M., Pušková R., Tonika J., Benešová L., Hovorka J., Pivnička K., Výkladový slovník vybraných termínů z oblasti ochrany životního prostředí a ekologie, *Praha* 1999.

Bruthans J., Kůrková I. & Kadlecová R. Factors controlling nitrate concentration in space and time in wells distributed along an aquifer/river interface (Káraný, Czechia). *Hydrogeol J* 27, 195–210 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1854-7>

Buerge I.J., Poiger T., Muller M.D., Buser H.R., Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003), pp. 691-700.

Cecinato A., Guerriero E., Balducci C., Muto V., Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources, *Urban Climate*, Volume 10, Part 4, 2014, Pages 630-643, ISSN 2212-0955, <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.04.004>.

Collins A.L., Pulley S., Foster I.D.I., Gellis A., Porto P., Horowitz A.J. (2017): Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. *Journal of Environmental Management*, 194, p. 86-108, doi:10.1016/j.jenvman.2016.09.075

ČHMÚ, Hydrologická ročenka České republiky 2019. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2020. ISBN 978-80-7653-011-9.

Di Roma A., Lucena-Sánchez E., Sciavicco G., Vaccaro C., Towards Automatic Fingerprinting of Groundwater Aquifers. Springer, Cham [online]. 2020 [cit. 2021-9-22]. ISSN 978-3-030-62014-1.

Di Roma A., Lucena-Sánchez, E., Sciavicco, G., Vaccaro, C. (2021): Towards Automatic Fingerprinting of Groundwater Aquifers. Helyion, 7.

Dvorská A., Lammel G., Klánová J., Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe, Atmospheric Environment, Volume 45, Issue 2, 2011, Pages 420-427, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.063>.

EEA. Hazardous substances in Europe's fresh and marine waters [online]. European Environment Agency (EEA), 2011 [cit. 2021-10-21]. ISSN 1725-2237. Dostupné z: [doi:10.2800/78305](https://doi.org/10.2800/78305).

EEA. Chemicals in European waters Knowledge developments [online]. European Environment Agency (EEA), 2018 [cit. 2021-10-21]. ISSN 1977-8449, [doi:10.2800/265080](https://doi.org/10.2800/265080).

El-Naggar M, Hanafy S, Younis AM, Ghandour MA, El-Sayed A-AY. Seasonal and Temporal Influence on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Red Sea Coastal Water, Egypt. Sustainability. 2021; 13(21):11906. <https://doi.org/10.3390/su132111906>

Feth, J., Feth F. Water facts and figures for planners and managers. USA: U.S. Geological Survey, 1973.

Finardi S., Radice P., Cecinato A., Gariazzo C., Gherardi M., Romagnoli P., Seasonal variation of PAHs concentration and source attribution through diagnostic ratios analysis, Urban Climate, Volume 22, 2017, Pages 19-34, ISSN 2212-0955, <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2015.12.001>.

Freeze R.A. and Cherry J.A. (1979): Groundwater. Prentice Hall Inc., pp. 804, ISBN 0-13-365-312-9

Hydroekologický informační systém VÚV TGM: Hydrogeologické rajony [online]. Praha: HEIS VÚV, 2018 [cit. 2021-10-15]. Dostupné z: <https://heis.vuv.cz/>

Chapman E.C., Capo R.C., Stewart B.W., Hedin R. S., Weaver J.W., Edenborn H. M., Strontium isotope quantification of siderite, brine and acid mine drainage contributions to abandoned gas well discharges in the Appalachian Plateau, Applied Geochemistry, Volume 31, 2013, Pages 109-118, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.011>.

Charuaud L., Jarde E., Jaffrezic A., Thomas M.F., Le Bot B., Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate, Journal of Hazardous Materials, Volume 361, 2019, Pages 169-186, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.075>.

Chattopadhyay S., Carmen T., Agouridis, J. F. Fox. Sediment Fingerprinting. Agriculture and Natural Resources Publications, 2016, (AEN-128).

Chudoba J., Dohányos M., Wanner J. Biologické čištění odpadních vod. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1991. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-03-00611-2.

Iakovides M., Apostolaki M., Stephanou E.G., PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways, Atmospheric Environment, Volume 244, 2021, 117931, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117931>.

Jabali Y, Iaaly A, Millet M. Environmental occurrence, spatial distribution, and source identification of PAHs in surface and groundwater samples of Abou Ali River-North Lebanon. Environ Monit Assess. 2021 Oct 12;193(11):714. doi: 10.1007/s10661-021-09513-0. PMID: 34637012.

Jones KC, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environ Pollut. 1999;100(1-3):209-21. doi: 10.1016/s0269-7491(99)00098-6. PMID: 15093119.

Katz B.G, Eberts S.M., Kauffman L. J. (2011): Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States. Journal of Hydrology, 397, p. 151–166.

Kimura K., Kameda Y., Yamamoto H., Nakada N., Tamura I., Miyazaki M., Masunaga S., Occurrence of preservatives and antimicrobials in Japanese rivers, Chemosphere, Volume 107, 2014, Pages 393-399, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.008>.

Kodešová R. Modelování v pedologii. V Praze: Česká zemědělská univerzita, Katedra pedologie a geologie FAPPZ, 2005.

Kohout P., Kodeš V., Datel J. Šeda S., Vencelides V. (2014) Management podzemních vod, UJEP Ústí nad Labem, ISBN 978-80-7414-807-1

Koroša A., Auersperger P., Mali N., Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia), Science of The Total Environment, Volume 571, 2016, Pages 1419-1431, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.103>.

Krásný J., Císlarová M., Čurda S., Datel J. V., Dvořák J., Grmela A., Hrkal Z., Kříž H., Marszalek H., Šantrůček J., Šilar J. Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. Praha: Česká geologická služba, 2012. ISBN 978-80-7075-797-0.

Krásný J., Kněžek M., Šubová A., Daňková H., Matuška M. & Hanzel V. (1982): Odtok podzemní vody na území Československa. – Český hydrometeorologický ústav. Praha.

Křůmal K., Mikuška P. a Večeřa Z. 2012. Application of Organic Markers in Identification of Sources of Organic Aerosols. *Chemické listy*. 106, 2.

Lee Ch., Chen C. S., Wang Z., Tien Ch. J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in 30 river ecosystems, Taiwan: Sources, and ecological and human health risks, *Science of The Total Environment*, Volume 795, 2021, 148867, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148867>.

Leizou, Kaywood E. and A., Muhammad A. "Distribution, Compositional Pattern and Potential to human exposure of PAHs in Water, Amassoma axis, Nun River, Bayelsa State, Nigeria" *Acta Chemica Malaysia*, vol.3, no.1, 2019, pp.16-20. <https://doi.org/10.2478/acmy-2019-0002>.

Liu Y., Chen L., Jianfu Z., Qinghui H., Zhiliang Z., Hongwen G., Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China, *Environmental Pollution*, Volume 154, Issue 2, 2008, Pages 298-305, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.020>.

Liu Y., Song M., Liu X., Zhang Y., Hui L., Kong L., Zhang Y., Zhang C., Qu Y., An J., Ma D., Tan Q., Feng M., Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China, *Environmental Pollution*, Volume 257, 2020, 113599, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113599>.

Ma L., Liu Y., Yang Q., Jiang L., Li G., Occurrence and distribution of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in wastewater related riverbank groundwater, *Science of The Total Environment*, Volume 821, 2022, 153372, ISSN 0048-9697

MacAskill N. D., Walker T.R., Oakes K., Walsh M., Forensic assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at the former Sydney Tar Ponds and surrounding environment using fingerprint techniques, *Environmental Pollution*, Volume 212, 2016, Pages 166-177, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.060>.

Magi E., Bianco R., Ianni C., Carro M. Di., Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea, *Environmental Pollution*, Volume 119, Issue 1, 2002, Pages 91-98, ISSN 0269-7491, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00321-9).

Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkiewicz-Pawlas A., Terelak H., Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland, *Chemosphere*, Volume 73, Issue 8, 2008, Pages 1284-1291, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.009>.

Marešová D., Hanslík E., Juranová E., Sedlářová B. Stanovení velmi nízkých objemových aktivit tritia pro použití tritia jako stopovače. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*, 2018, roč. 60, č. 4, str. 4–7. ISSN 0322-8916

Marešová D., Sedlářová B., Juranová E., Kodeš V. Možnosti využití stanovení tritia pro monitorování podzemních vod. In Pavla Hanušová RADIOLOGICKÉ METODY V HYDROSFÉŘE 19. Hotel Atom, Třebíč, 25. 4. 2019. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., 2019, s. 42-46. ISBN 978-80-88238-14-0.

Marion A., Physical Transport Processes in Ecology: Advection, Diffusion, and Dispersion, Editor(s): Sven Erik Jørgensen, Brian D. Fath, Encyclopedia of Ecology, Academic Press, 2008, Pages 2739-2744, ISBN 9780080454054, <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00253-6>.

Mauro, D. and Rousch, J. (2009): Site assessment for proposed coke point dredged material containment facility at Sparrows Point. Analytical Report – Environmental Forensic for Soil and Sediment Samples, META Environmental Inc., Dostupné z: <https://mde.maryland.gov/programs/LAND/MarylandBrownfieldVCP/Documents/10%20Attachment%20IV%20forensic%20reports.pdf>.

McCance W., Jones O.A.H., Edwards M., Surapaneni A., Chadalavada S., Currell M., Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas, Water Research, Volume 146, 2018, Pages 118-133, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>.

McManus Coxon C. E., Mellander PE., Danaher M., Richards KG., Hydrogeological characteristics influencing the occurrence of pesticides and pesticide metabolites in groundwater across the Republic of Ireland, Science of The Total Environment, Volumes 601–602, 2017, Pages 594-602, ISSN 0048-9697.

Ministerstvo zemědělství ČR, Zpráva o stavu vodního hospodářství ČR v roce 2019. Praha 2020. ISBN 978-80-7434-570-8.

Nace Raymond L. Scientific Framework of World Water Balance. Paris: Unesco, 1971.

Nádudvari A, Fabiańska M. J., Marynowski L., Kozielska B., Koniecznyński J., Smółka-Danielowska D., Ćmiel S., Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the Upper Silesian Industrial Region, Science of The Total Environment, Volumes 628–629, 2018, Pages 1462-1488, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.092>.

Netopil R. a kol. Fyzická geografie, 1. vydání. Praha: SPN, 1984.

Nijenhuis I., Schmidt M., Pellegatti E., Paramatti E., Richnow H.H., Gargini A., A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multi-contamination events urban site, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 153, 2013, Pages 92-105, ISSN 0169-7722, <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.06.004>.

Olgun B, Doğan G. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils of greenhouses located in Aksu Antalya, Turkey. Water Sci Technol. 2020 Jan;81(2):283-292. doi: 10.2166/wst.2020.114. PMID: 32333661.

Olmer M. et al. Hydrogeologická rajonizace České republiky. Sborník geologických věd. Hydrogeologie, Inženýrská geologie, 23. Praha: ČGS, 2006, 32 s. ISBN 80-7075-660-8.

- Ortega, Lucía a Laura GIL. Isotope hydrology: an overview. IAEA Bulletin, 2019.
- Philp R. P. An overview of environmental forensics. *Geologica Acta*. University of Oklahoma, 2014. Dostupné z: doi:10.1344/GeologicaActa2014.12.4.7
- Pillard D.A., Cornell J.S., DuFresne D.L., Hernandez M.T., Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species, *Water Research*, Volume 35, Issue 2, 2001, Pages 557-560, ISSN 0043-1354.
- Pitter P., *Hydrochemie: 4. aktualizované vydání*. VŠCHT. Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Plachá D., Raclavská H., Matýsek D., & Rummeli M. H. (2009). The polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils in the Region of Valasske Mezirici, the Czech Republic. *Geochemical transactions*, 10, 12. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-10-12>
- Plumb R. H., *Fingerprint Analysis of Contaminant Data: A Forensic Tool for Evaluating Environmental Contamination*. Las Vegas: Technical Support Center Issue, 2004. Dostupné z: doi:EPA/600/5-04/054
- Pórovitost hornin. VÚV TGM [online]. Praha, 2018 [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: <http://heis.vuv.cz>
- Postigo C., Barceló D., Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation, *Science of The Total Environment*, Volumes 503–504, 2015, Pages 32-47, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.019>.
- Radcliffe, D.E., & Simunek, J. (2010). *Soil Physics with HYDRUS: Modeling and Applications* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315275666>.
- Saber D.L., Mauro D., Sirivedhin T. Applications of forensic chemistry to environmental work. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2005 Dec;32(11-12):665-8. doi: 10.1007/s10295-005-0013-z. Epub 2005 Oct 12. PMID: 16078068.
- Seopela M.P., McCrindle R.I., Combrinck S., Augustyn W., Occurrence, distribution, spatio-temporal variability and source identification of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment from Loskop dam, South Africa, *Water Research*, Volume 186, 2020, 116350, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116350>.
- Shuangmei T., Hairong L., Muyesaier T., Xing Y., Linsheng Y., Comparison of characteristics, water quality and health risk assessment of trace elements in surface water and groundwater in China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 219, 2021, 112283, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112283>.
- Skuce M., Longstaffe F.J., Carter T.R., Potter J., Isotopic fingerprinting of groundwaters in southwestern Ontario: Applications to abandoned well remediation, *Applied Geochemistry*, Volume 58, 2015, Pages 1-13, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.016>.

Spielmeyer A., Höper H., Hamscher G., Long-term monitoring of sulfonamide leaching from manure amended soil into groundwater, *Chemosphere*, Volume 177, 2017, Pages 232-238, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.020>.

Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech (2001) [online]. Praha: MŽP ČR [cit. 2021-10-20]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/stockholmska_umluva_polutanty.

Stuart M.E., Lapworth D.J., Thomas J., Edwards L., Fingerprinting groundwater pollution in catchments with contrasting contaminant sources using microorganic compounds, *Science of The Total Environment*, Volumes 468–469, 2014, Pages 564-577, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.042>.

Synáčková M. (1996): Čistota vod. Praha: ČVUT. 1996. 208 s. ISBN 80-01-01083-X.

Taneza P. & Philp P. R. (2009) A Preliminary Study of the Sources of Organic Pollutants in the Iloilo River, Philippines, *Environmental Forensics*, 10:1, 68-81, DOI: 10.1080/15275920802678727.

Thavamani P., Megharaj M., Krishnamurti G.S.R., McFarland R., Naidu R., Finger printing of mixed contaminants from former manufactured gas plant (MGP) site soils: Implications to bioremediation, *Environment International*, Volume 37, Issue 1, 2011, Pages 184-189, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.08.017>.

Tobiszewski M., Namieśnik J., PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environmental Pollution*, Volume 162, 2012, Pages 110-119, ISSN 0269-7491.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2020, Dostupné z: <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2021.English.pdf>

US EPA (1987), Estimated national occurrence and exposure to nitrate and nitrite in public drinking water supplies. Washington DC, US Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water

Van Stempvoort D. R., Roy J.W., Grabuski J., Brown S. J., Bickerton G., Sverko E., An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater, *Science of The Total Environment*, Volumes 461–462, 2013, Pages 348-359, ISSN 0048-9697.

Vystavna Y., Schmidt S.I., Diadin D., Rossi P.M., Vergeles Y., Erostate M., Yermakovych I., Yakovlev V., Knöller K., Vadillo I., (2019): Multi-tracing of recharge seasonality and contamination in groundwater: A tool for urban water resource management. *Water Research*, 161, p. 413-422, doi:10.1016/j.watres.2019.06.028.

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Analýza adaptačních opatření ke zmírnění dopadů změny klimatu a urbanizace na vodní režim v oblasti vnější Prahy [online]. Praha [cit. 2021-11-09]. Dostupné z: https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/polrustu2adaptacniopatreni/vyukovyportal/www/lekce/podzemni-voda-v-horninach_lekce_2/1-porovitost-hornin

Wang Z., Fingas M.F., Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 47, Issues 9–12, 2003, Pages 423-452, ISSN 0025-326X, [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00215-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00215-7).

Wang Z., Shen O., Hua P., Jiang S., Li R., Li Y., Fan G., Zhang J., Krebs P., Characterizing the anthropogenic-induced trace elements in an urban aquatic environment: A source apportionment and risk assessment with uncertainty consideration, *Journal of Environmental Management*, Volume 275, 2020, 111288, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111288>.

White D., Lapworth D.J., Stuart M.E., Williams P.J. (2016): Hydrochemical profiles in urban groundwater systems: New insights into contaminant sources and pathways in the subsurface from legacy and emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 562, p. 962-973, doi:10.1016/J.scitotenv.2016.04.054.

WHO. Ammonia in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2003.

WHO. Nitrate and Nitrite in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2016.

Xie W., Zhao J., Zhang Q., Ye C., Zheng G., Shan O., Li L., Shao X., Occurrence, distribution and bioaccumulation of alkylphenols in the Pearl River networks, South China, *Ecological Indicators*, Volume 110, 2020, 105847, ISSN 1470-160X, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105847>.

Yang C., He S., Lu S., Liao X., Song Y., Chen Z., Zhang G., Li R., Dong C., Qi Z., Cai Z., Pollution characteristics, exposure assessment and potential cardiotoxicities of PM_{2.5}-bound benzotriazole and its derivatives in typical Chinese cities, *Science of The Total Environment*, Volume 809, 2022, 151132, ISSN 0048-9697.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, Volume 33, Issue 4, 2002, Pages 489-515, ISSN 0146-6380, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).

Zhang K., Chang S., Fu Q., Sun X., Fan Y., Zhang M., Tu X., Qadeer A., Occurrence and risk assessment of volatile organic compounds in multiple drinking water sources in the Yangtze River Delta region, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 225, 2021, 112741, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112741>.

Zhang Y., Zhang L., Huang Z., Li Y., Li J., Wu N., He J., Zhang Z., Liu Y., Niu Z., Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: Composition, distribution and influencing factors, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 177, 2019, Pages 108-116, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.119>.

Zhao Z., Qin Z., Cao J., Xia L. (2017): Source and Ecological Risk Characteristics of PAHs in Sediments from Qinhuai River and Xuanwu Lake, Nanjing, China. *Journal of Chemistry*, 2017, doi:10.1155/2017/3510796

Zhou Z., Tan Q., Deng Y., Lu C., Song D., Zhou X., Zhang X., Jiang X., Source profiles and reactivity of volatile organic compounds from anthropogenic sources of a megacity in southwest China, *Science of The Total Environment*, Volume 790, 2021, 148149, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148149>.

Zoeteman B.C.J., 5 - Drinking water taste and organic constituents, Editor(s): B.C.J. Zoeteman, In *Pergamon Series on Environmental Science, Sensory Assessment of Water Quality*, Pergamon, 1980, Pages 66-81, ISBN 9780080238487, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-023848-7.50011-5>.

9. Samostatné přílohy

Tabulka PI Seznam a rozdělení všech kontaminujících látek použitých v této práci

Látka	Podkapitola	Zdroj	Počet výskytů	Počet objektů	Počet hodnot
1,1,2,2-tetrachlorethen	TOL	průmysl	184	717	3981
1,1,2-trichlorethan	TOL	průmysl	5	717	3940
1,1,2-trichlorethen	TOL	průmysl	38	717	3981
1,1-dichlorethen	TOL	průmysl	5	717	3940
1,2,4-triazol	Pesticidy	zemědělství	71	705	758
1,2-cis-dichlorethen	TOL	průmysl	36	717	3940
1,2-dichlorbenzen	TOL	průmysl	3	717	3940
1,2-dichlorethan	TOL	průmysl	6	717	3981
1,2-trans-dichlorethen	TOL	průmysl	14	717	3940
1,3-dichlorbenzen	TOL	průmysl	3	717	3940
1,4-dichlorbenzen	TOL	průmysl	3	717	3940
1-methyl-1H-benzotriazole	benzotriazoly	komunál	34	713	2459
2,4,5-T	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
2,4-D	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
2,6-dichlorbenzamid	Pesticidy	zemědělství	18	719	6909
3,4-dichlorophenyl urea (DCPU)	Pesticidy	zemědělství	0	719	6909
4-nonylfenoly (rozvětvené)	alkylfenoly	komunál	15	706	796
4-nonylphenol diethoxylate (NPE2O)	alkylfenoly	komunál	4	713	2649
4-octylphenol monoethoxylate (OP1EO)	alkylfenoly	komunál	1	713	2649
5-methyl-1H-benzotriazole	benzotriazoly	komunál	118	713	2459
6-chloro-2,3-dihydroxyquinoxaline	Pesticidy	zemědělství	1	713	4186
acesulfam K	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	136	705	705
acetochlor ESA	Pesticidy	zemědělství	99	719	6909
acetochlor OA	Pesticidy	zemědělství	34	719	6909
alachlor	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
alachlor ESA	Pesticidy	zemědělství	223	719	6909
alachlor OA	Pesticidy	zemědělství	27	719	6909
amidotrizoic acid	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	705	705
amonné ionty	nutrienty	zemědělství	460	719	6941
antracen	PAU	PAU	144	715	4725
atrazin	Pesticidy	zemědělství	72	719	6909
atrazin 2-hydroxy	Pesticidy	zemědělství	75	719	6909
atrazin desethyl	Pesticidy	zemědělství	100	719	6909
atrazin desethyl-desisopropyl	Pesticidy	zemědělství	60	719	6909
atrazin desisopropyl	Pesticidy	zemědělství	17	719	6909

azoxystrobin	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
azoxystrobin o-demethyl	Pesticidy	zemědělství	3	436	1736
bentazon	Pesticidy	zemědělství	50	719	6909
benzen	TOL	průmysl	37	717	3981
benzo(a)antracen	PAU	PAU	179	715	4725
benzo(a)pyren	PAU	PAU	94	715	4809
benzo(b)fluoranthen	PAU	PAU	113	715	4809
benzo(ghi)perylen	PAU	PAU	65	715	4809
benzo(k)fluoranthen	PAU	PAU	73	715	4809
benzotriazol (1H-Benzotriazole)	benzotriazoly	komunál	46	713	2459
bisfenol A	alkylfenoly	komunál	124	713	2649
boskalid	Pesticidy	zemědělství	2	436	1736
bromoxynil	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
carbendazim	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
citalopram	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	437	2162
clopyralid	Pesticidy	zemědělství	27	719	6909
cyklamát sodný	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	18	705	705
cyprokonazol	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
DEET (Diethyltoluamid)	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	123	719	6909
desmetryn	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP)	ostatní	komunál	39	713	2283
đibenzo(a,h)antracen	PAU	PAU	19	715	4725
dicamba	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
diľlufenikan	Pesticidy	zemědělství	1	436	1736
dichlormethan	TOL	průmysl	24	717	3940
diklofenak	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	43	714	5542
dimethachlor CGA 369873	Pesticidy	zemědělství	97	436	1736
dimethachlor ESA	Pesticidy	zemědělství	92	719	6909
dimethachlor OA	Pesticidy	zemědělství	21	719	6909
dimethazon (clomazone)	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
dimethenamid	Pesticidy	zemědělství	5	714	5542
dimethenamid ESA	Pesticidy	zemědělství	34	714	5542
dimethenamid OA	Pesticidy	zemědělství	13	714	5542
dimethipin	Pesticidy	zemědělství	1	693	1388
dimethoat	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
dimethomorph	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
dimoxystrobin	Pesticidy	zemědělství	2	436	1736
dusičnany	nutrienty	zemědělství	625	719	6941
EDTA	komplexony	komunál	362	716	3725
epoxikonazol	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
ethofumesate	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
ethylbenzen	TOL	průmysl	67	717	3940

fenantren	PAU	PAU	345	715	4725
fenarimol	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
fenoly těkající s vodní parou	ostatní	komunál	7	713	2164
fluazifop-butyl	Pesticidy	zemědělství	1	436	1736
fluazifop-P	Pesticidy	zemědělství	7	719	6909
flufenacet ESA	Pesticidy	zemědělství	5	436	1736
fluopicolide	Pesticidy	zemědělství	1	262	1040
fluopyram	Pesticidy	zemědělství	1	436	1736
fluoranthen	PAU	PAU	306	715	4725
fluoren	PAU	PAU	315	715	4725
fluroxypyr	Pesticidy	zemědělství	1	436	1736
foramsulfuron	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
furosemid	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	6	713	4860
gabapentin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	47	713	4860
hexazinon	Pesticidy	lesnictví	44	719	6909
hydrochlorthiazid	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	9	713	4860
chloralkany C10-C13	Perzistentní organické sloučeniny	komunál	14	713	2143
chlorbenzen	TOL	průmysl	3	717	3940
chlorbromuron	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
chlorethen	TOL	průmysl	11	717	3981
chloridazon	Pesticidy	zemědělství	23	719	6909
chloridazon desphenyl	Pesticidy	zemědělství	294	719	6909
chloridazon methyl-desphenyl	Pesticidy	zemědělství	204	719	6909
chlorotoluron	Pesticidy	zemědělství	14	719	6909
chlorotoluron desmethyl	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl)	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
chlorsulfuron	Pesticidy	zemědělství	8	719	6909
chrysen	PAU	PAU	132	715	4725
ibuprofen	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	10	717	6242
imazamox	Pesticidy	zemědělství	4	719	6909
indeno(1,2,3-cd)pyren	PAU	PAU	54	715	4809
indometacin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	437	2162
iohexol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	2	713	4860
iomeprol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	3	437	2162
isofetamid	Pesticidy	zemědělství	0	705	705
isoproturon	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
isoproturon monodesmethyl	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
isoxaflutol (Ref: RPA 202248)	Pesticidy	zemědělství	3	714	5542
isoxaflutol (Ref: RPA 203328)	Pesticidy	zemědělství	4	714	5542

jopromid	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	2	713	4860
karbamazepin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	40	719	6909
karbamazepin 10,11-dihydroxy	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	9	708	1658
karbamazepin 10,11-epoxid	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	705	705
karbamazepin 2-hydroxy	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	0	705	705
karbamazepin 3-hydroxy	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	0	705	705
ketoprofen	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	3	713	4860
kofein	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	153	719	6909
kresoxim-methyl	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
kyselina salicylová	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	705	705
lenacil	Pesticidy	zemědělství	7	719	6909
linkomycin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	714	5550
m+p-xylen	TOL	průmysl	164	717	3940
MCPA	Pesticidy	zemědělství	5	719	6909
MCPB	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
MCPP (mecoprop)	Pesticidy	zemědělství	10	719	6909
metalaxyl	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
metamitron	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
metazachlor	Pesticidy	zemědělství	5	719	6909
metazachlor ESA	Pesticidy	zemědělství	214	719	6909
metazachlor OA	Pesticidy	zemědělství	156	719	6909
methamidophos	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
methidathion	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
methoxyfenozid	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
methyl tert-butyl ether (MTBE)	TOL	průmysl	35	713	3047
metolachlor	Pesticidy	zemědělství	13	719	6909
metolachlor ESA	Pesticidy	zemědělství	204	719	6909
metolachlor OA	Pesticidy	zemědělství	82	719	6909
metoprolol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	713	4860
metribuzin	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
metribuzin desamino	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
metribuzin desaminodiketo	Pesticidy	zemědělství	13	719	6909
metribuzin diketo	Pesticidy	zemědělství	5	719	6909
naftalen	PAU	PAU	240	715	4725
napropamid	Pesticidy	zemědělství	5	719	6909
naproxen	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	1	713	4860
nicosulfuron	Pesticidy	zemědělství	6	719	6909
nonylfenoly	alkylfenoly	komunál	28	693	1429

NTA	komplexony	komunál	2	716	3725
o-xylen	TOL	průmysl	60	717	3940
paracetamol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	51	717	6242
paraxantin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	25	714	5542
PDTA	komplexony	komunál	1	716	3725
pethoxamid	Pesticidy	zemědělství	5	714	5542
pethoxamid ESA	Pesticidy	zemědělství	29	714	5542
PFOA	Perzistentní organické sloučeniny	komunál	6	713	2142
PFOS	Perzistentní organické sloučeniny	komunál	6	713	2142
picloram	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
pirimicarb	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
prometryn	Pesticidy	zemědělství	8	719	6909
propachlor ESA	Pesticidy	zemědělství	4	719	6909
propikonazol	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
pyren	PAU	PAU	301	715	4725
pyrimethanil	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
quinmerac	Pesticidy	zemědělství	4	714	5542
quizalofop	Pesticidy	zemědělství	1	714	5542
sacharin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	4	706	953
simazin	Pesticidy	zemědělství	14	719	6909
simazin 2-hydroxy	Pesticidy	zemědělství	8	719	6909
styren	TOL	průmysl	4	717	3940
sulfamethazin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	12	714	5550
sulfamethoxazol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	18	719	6909
tebukonazol	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
tenzidy aniontové	ostatní	komunál	13	700	1716
terbuthylazin	Pesticidy	zemědělství	23	719	6909
terbuthylazin 2-hydroxy	Pesticidy	zemědělství	31	719	6909
terbuthylazin desethyl	Pesticidy	zemědělství	26	719	6909
terbuthylazin desethyl-2-hydroxy	Pesticidy	zemědělství	5	719	6909
terbutryn	Pesticidy	zemědělství	3	719	6909
tetrachlormethan	TOL	průmysl	7	717	3940
thifensulfuron-methyl	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909
thiophanate-methyl	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
toluen	TOL	průmysl	243	717	3940
tramadol	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	4	713	4860
triadimefon	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
triadimenol	Pesticidy	zemědělství	2	719	6909
triasulfuron	Pesticidy	zemědělství	1	719	6909

triclopyr	Pesticidy	zemědělství	1	436	1736
trichlormethan	TOL	průmysl	81	717	3981
uhlovodíky C10-C40	ostatní	průmysl	10	713	2138
valsartan	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	10	437	2162
warfarin	Léčiva a prostředky osobní péče	komunál	2	713	4860