

JIHOČESKÁ UNIVERZITA  
V  
ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Katedra chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

VÝSKYT RTUTI A OLOVA V SEDIMENTECH HORNÍHO  
TOKU VLTAVY A NÁDRŽE LIPNO

2008

Vedoucí diplomové práce :

Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

Autor diplomové práce :

Maříková Helena, DiS.

Děkuji touto cestou vedoucímu diplomové práce Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSc. za vedení a odbornou pomoc poskytnutou při zpracování této práce.

Dále bych chtěla poděkovat technikům Ing. Janu Bastlovi za jeho pomoc při stanovení olova metodou AAS a chtěla bych také poděkovat celému kolektivu pracovníků katedry chemie za připravení vhodných podmínek pro moji práci, VÚRH-Vodňany za pomoc při odlovech ryb, Tomáši Randákovi a kol. a Povodí Vltavy, státní podnik za pomoc při odběru sedimentů Lipna.

Také bych ráda poděkovala svým rodičům za umožnění studia na Jihočeské univerzitě v Českých Budějovicích.

V neposlední řadě děkuji Ing. Janu Šedivému za pomoc při odběru vzorků a za podporu při studiu a zpracování této diplomové práce.

Tato práce byla součástí výzkumného záměru ZF JU: MSM 6007665806 – „Trvale udržitelné způsoby hospodaření v podhorských a horských oblastech zaměřené na vytváření souladu mezi jejich produkčním a mimoprodukčním uplatněním“ a mohla být uskutečněna též díky předchozímu výzkumnému záměru ZF JU: MSM 122200003 „Interakce chemických složek v ekosystému povrchových vod“.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně na základě vlastních zjištění a materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

Dále prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě v databázi STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Řepici, dne 10.3.2008

.....

podpis

## **ANOTACE**

Cílem práce bylo zhodnotit zatížení sedimentů horního toku Vltavy a ÚN Lipno rtutí a olovem s cílem posoudit, zda sklárna v Lenoře měla případný vliv na zatížení této lokality. Práce byla rozšířena o testování ryb z lipenské přehrady na zatížení jejich jater obsahem celkového olova a rtutí, byly určeny izotopické poměry olova v těchto rybách, kde se podobně jako v sedimentech ÚN Lipno neprokázala signatura olova odpovídající olovu ze sklárny v Lenoře. Sestavený literární přehled se týká především problematiky obsahu rtuti a olova ve vodách a sedimentech vodních toků a nádrží, chemickým složením sedimentů vodních nádrží, vazby toxických prvků v sedimentech a rizik jejich uvolňování do životního prostředí, ale také výroby skla ve sklárně v Lenoře a surovinám používaným pro jeho výrobu. Experimentální část popisuje charakteristiku odběrových míst, pracovní postupy odběru a zpracování vzorků k analýze, použité chemikálie a výsledky jednotlivých analýz. Sedimenty údolní nádrže Lipno a horního toku Vltavy sice nejsou závažně zatíženy rtutí ani olovem, ale v sedimentech pod Lenorou byl prokázán několikanásobný nárůst obsahu olova i rtuti proti pozadí, ale odpovídá limitům. Lesní půdy mají ve srovnání se sedimenty vyšší obsah rtuti ve všech studovaných lokalitách, obsah EDTA-extrahovatelného olova v půdách studovaných lokalit je naopak nižší. Zjištěné izotopické poměry olova v sedimentech Vltavy pod sklárnou v Lenoře mají jasně odlišnou signaturu proti signatuře olova v sedimentech Vltavy nad Lenorou (pozadí). Naopak signatura olova všech sedimentů nádrže Lipno vykazovala hodnoty odpovídající přirozenému pozadí oblasti. Signatura odpovídající olovu ze sklárny byla ale překvapivě zjištěna také v humusovém horizontu lesní půdy z okolí Lenory.

## **ABSTRACT**

The aim of this thesis was to define and evaluate the load of sediments by exposure of mercury and lead on the upper flow of the Vltava river and in the Lipno lake. To evaluate possible influence of the glass factory in Lenora for pollution of this area by toxic metals mentioned above. The literature survey refers about problems of mercury and lead content in fresh water and reservoirs sediments, the structure of toxic heavy metals and risks of their release in the environment, then in chemical composition of water reservoirs. It also engages in glass manufacturing problems in the glass factory in Lenora, especially the raw materials, which were obviously used for its manufacture. Experimental part describes profile of sampling points, working methods, used chemicals and results of individual analyses. Sediments of the Lipno reservoir and the upper flow of the Vltava river aren't seriously loaded with mercury or lead, but in the sediments below Lenora was shown multiple increase of lead and mercury content in comparison with the background. Forest soils have higher mercury content in all localities in comparison with the sediments. On the contrary, the content of EDTA-extractable lead in soils is lower. Detected isotopic ratio of lead 206/207 and 208/206 in sediments of the Vltava river below the glass factory in Lenora have different signature in comparison with the signature of sediments from the Vltava river above the glass factory. On the contrary the signature of lead in all sediments of the Lipno reservoir showed values relevant to natural background of this locality. The structure which corresponds to the lead from the glass factory was also surprisingly detected in humic horizon of the forest soils in Lenora's surroundings. The thesis was extended with fish samples from Lipno reservoir and their liver's load by lead and mercury content. There were determined isotopic ratio (signature) of lead in the fish, the isotopic ratio of lead not corresponds to the lead signature from the glass factory in Lenora.

## **SOUHRN**

Cílem práce bylo určit a zhodnotit zatížení sedimentů dlouhodobou expozicí rtutí a olovem na horním toku Vltavy a v údolní nádrži Lipno a posoudit případný vliv sklárny v Lenorě na znečištění této oblasti uvedenými toxickými kovy.

Sestavený literární přehled se týká především problematiky obsahu rtuti a olova ve vodách a sedimentech vodních toků a nádrží, složení sedimentů vod, vazby toxických prvků v sedimentech a rizik jejich uvolňování do životního prostředí. Dále se zabývá chemickým složením sedimentů vodních nádrží, toků a také toxicitou těchto těžkých kovů v hydrosféře. Také se věnuje problematice výroby skla ve sklárně v Lenoře, především surovinám potřebným pro jeho výrobu. V neposlední řadě se literární přehled týká také dalších možných zdrojů znečištění rtutí a olovem v oblasti údolní nádrže (ÚN) Lipno.

Experimentální část popisuje charakteristiku odběrových míst, pracovní postupy odběru a zpracování vzorků k analýze, použité chemikálie a výsledky jednotlivých analýz. Z nádrže Lipno bylo odebráno celkem 72 vzorků sedimentů stratifikovaných po 5 cm ve 12 odběrových profilech nádrže, na horním toku Vltavy potom celkem 21 vzorků říčních sedimentů ze 7 odběrových míst. V převážně smrkových lesích v okolí Lenory, Horní Plané, Karlových Dvůrů a Olešníka bylo získáno 18 vzorků půd ze 4 odběrových míst stratifikované podle jednotlivých půdních horizontů, také byly odebrány směsné vzorky půdy ze srovnávacích lokalit u Olešníka a Mydlovar. Práce byla rozšířena o odběr vzorků ryb z lipenské nádrže. Pro stanovení celkové rtuti byla zvolena metoda atomové absorpční spektrometrie s termooxidačním rozkladem vzorku a technikou studených par v přístroji AMA-254 (Advanced Mercury Analyser). Pro stanovení obsahu olova a jeho izotopického složení (signatury) byla zvolena hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS).

Ukázalo se, že sedimenty údolní nádrže Lipno a horního toku Vltavy sice nejsou závažně zatíženy rtutí ani olovem, ale v sedimentech pod Lenorou byl prokázán několikanásobný nárůst obsahu olova a dvojnásobný u rtuti proti pozadí (průměrná hodnota celkové rtuti nad Lenorou je  $35,76 \pm 2,55 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a pod Lenorou je obsah celkové rtuti průměrně  $76,69 \pm 2,56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, obsah EDTA-extrahovatelného olova je nad Lenorou  $2,72 \pm 0,72 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a pod Lenorou je obsah EDTA-extrahovatelného olova  $29,95 \pm 7,60 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny). Obsah celkové rtuti v sedimentech je ale relativně nízký a odpovídá limitům. Lesní půdy mají ve srovnání se sedimenty vyšší obsah rtuti ve všech studovaných lokalitách, obsah EDTA-extrahovatelného olova v půdách studovaných lokalit je naopak většinou nižší.

Zjištěné izotopické poměry olova v sedimentech Vltavy pod sklárnou v Lenoře mají jasně odlišnou signaturu proti signatuře olova v sedimentech Vltavy nad Lenorou (pozadí). To svědčí spolu s řádovým navýšením hodnot olova i rtuti o původu těchto prvků ze sklárny. Naopak signatura olova všech sedimentů nádrže Lipno vykazovala hodnoty odpovídající přirozenému pozadí oblasti, což nasvědčuje o zanedbatelném příspěvku sklárny v zatížení ÚN Lipno uvedenými prvky. Signatura odpovídající olovu ze sklárny byla ale překvapivě zjištěna také v humusovém horizontu lesní půdy z okolí Lenory.

Práce byla rozšířena o testování ryb (kapr, cejn a plotice) z lipenské přehrady na zatížení jejich jater obsahem celkového olova a rtuti, byly určeny izotopické poměry olova v těchto rybách. Na základě získaných dat lze konstatovat, že podobně jako v sedimentech ÚN Lipno se ani v rybách neprokázala signatura olova odpovídající olovu ze sklárny v Lenoře.

**Klíčová slova :** izotopy olova, sedimenty, Lipno, Vltava, olovo, rtuť, ryby, sklárna Lenora

## **SUMMARY**

The aim of this thesis was to define and evaluate the load of sediments by long-lasting exposure of mercury and lead on the upper flow of the Vltava river and in the Lipno lake. Then to evaluate possible influence of the glass factory in Lenora for pollution of this locality by toxic metals mentioned above.

The literary review deal with problems of mercury and lead content in waters, rivers and reservoirs sediments and risks of their release in the environment. Then it engages in chemical composition of water reservoirs, flows and in heavy metals toxicity in the hydrosphere. It also engages in glass manufacturing problems in the glass factory in Lenora, especially the raw materials, which are used for its manufacture.

Experimental part describes profile of sampling points, working methods, used chemicals and results of individual analyses. It was taken 72 samples from the Lipno reservoir, 21 samples from the upper flow of the Vltava river. In pine forests round Lenora, Horní Planá, Karlovy Dvory and Olešník was obtained 18 soil samples from 4 points. Some other samples were also taken from comparison localities by Olešník and Mydlovar. The thesis was extended by sampling fish samples from Lipno reservoir. For determination of total mercury content was chosen AAS method with cold vapour technique (Advanced Mercury Analyser, AMA-254). For determination of lead content and its isotopic signature was chosen Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method (ICP-MS).

It turns out that sediments of the Lipno reservoir and the upper flow of the Vltava river aren't seriously loaded with mercury or lead. In the sediments below Lenora indicate tenfold increase of lead and more than doubled mercury content in comparison with the background. The average value of mercury in sediment above Lenora is  $35,76 \pm 2,55 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  of dry weight (d.w.) and  $76,69 \pm 2,56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (d.w.) below Lenora. The content of EDTA-extracted lead is  $2,72 \pm 0,72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (d.w.) above Lenora and  $29,95 \pm 7,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (d.w.) below Lenora. The total content of mercury in sediments is relatively low and it corresponds to the limits. Forest soil has higher mercury content in all localities in comparison with the sediments. On the contrary, the content of EDTA-extractable lead is mostly lower.

Detected isotope ratios (signature) of lead  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  in sediments of the Vltava river below the glass factory in Lenora have different signature in comparison with the structure of sediments of the Vltava river above the glass factory. It reflects the origin of lead. The influence of the glass factory in above mentioned elements pollution in the Lipno reservoir is negligible.

The signature of lead, which corresponds to the lead from the glass factory was also surprisingly detected in the humic horizon of the forest soil in Lenora's surroundings.

The work was extended with testing of the fish (carp, bream, sole) from the Lipno reservoir. On the basis isotope signature of lead in liver of fish, it can be conclude, that lead in fish not corresponds to the lead from the glass factory in Lenora, and that pollution of Lipno reservoir with lead is inconsiderable.

**Keywords :** lead isotope, sediments, Lipno reservoir, Vltava river, lead, mercury, fish, glass factory in Lenora

**OBSAH :**

|                                                                                                 |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1. ÚVOD.....</b>                                                                             | <b>1</b> |
| 1.1. Cíl a hypotéza.....                                                                        | 2        |
| <b>2. LITERÁRNÍ PŘEHLED.....</b>                                                                | <b>3</b> |
| 2.1. Nádrž Lipno.....                                                                           | 3        |
| 2.1.1. Historie a stavba lipenské přehrady.....                                                 | 4        |
| 2.2. Vltava.....                                                                                | 5        |
| 2.3. Sklárny na horním toku Vltavy.....                                                         | 6        |
| 2.3.1. Sklárna Lenora.....                                                                      | 6        |
| 2.3.2. Další sklárny.....                                                                       | 6        |
| 2.4. Sklo a jeho suroviny.....                                                                  | 7        |
| 2.4.1. Hlavní suroviny při výrobě skla.....                                                     | 8        |
| 2.4.2. Složení surovin.....                                                                     | 10       |
| 2.4.3. Vliv olova a rtuti na vlastnosti skla.....                                               | 10       |
| 2.4.4. Škodlivost sklářských surovin.....                                                       | 11       |
| 2.5. Toxicita sloučenin rtuti a olova.....                                                      | 12       |
| 2.5.1. Olovnaté sloučeniny.....                                                                 | 12       |
| 2.5.2. Rtuťnaté sloučeniny.....                                                                 | 13       |
| 2.6. Chemické složení sedimentů.....                                                            | 14       |
| 2.6.1. Těžké kovy.....                                                                          | 14       |
| 2.6.2. Zdroje těžkých kovů.....                                                                 | 15       |
| 2.6.3. Rtuť.....                                                                                | 16       |
| 2.6.4. Olovo.....                                                                               | 21       |
| 2.6.5. Izotopy olova.....                                                                       | 23       |
| 2.6.6. Těžké kovy v sedimentech.....                                                            | 25       |
| 2.7. Vazba toxických prvků v sedimentech a možnosti jejich uvolňování do vodního prostředí..... | 27       |

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.7.1. Formy výskytu těžkých kovů ve vodách .....                    | 28        |
| 2.7.2. Formy výskytu olova a rtuti ve vodách .....                   | 28        |
| 2.8. Využití sedimentů vodních nádrží .....                          | 30        |
| 2.9. Další potenciální zdroje znečištění rtutí a olovem .....        | 31        |
| 2.9.1. Znečištění ovzduší a půdy.....                                | 31        |
| 2.9.2. Kvalita ovzduší v oblasti Lipna a širším okolí.....           | 32        |
| 2.9.3. Imise těžkých kovů.....                                       | 33        |
| 2.9.4. Koloběh abiogenních prvků a jejich vliv na znečištění ŽP..... | 36        |
| <b>3. MATERIÁL A METODIKA .....</b>                                  | <b>41</b> |
| 3.1. Charakteristika odběrových míst.....                            | 41        |
| 3.1.1. ÚN Lipno .....                                                | 42        |
| 3.1.2. Horní tok Vltavy.....                                         | 44        |
| 3.1.3. Lesní půda .....                                              | 45        |
| 3.2. Odběr a zpracování vzorků.....                                  | 46        |
| 3.3. Stanovení celkové rtuti .....                                   | 46        |
| 3.3.1. Měření pevných vzorků .....                                   | 49        |
| 3.4. Metodika speciální analýzy olova v sedimentech a půdách .....   | 50        |
| 3.4.1. Stručný popis metody ICP-MS .....                             | 50        |
| 3.4.2. Podmínky měření na ICP-MS .....                               | 52        |
| 3.4.3. Postup přípravy výluhu v EDTA.....                            | 52        |
| 3.4.4. Podmínky měření olova na AAS.....                             | 53        |
| 3.5. Mineralizace .....                                              | 53        |
| 3.6. Stanovení organických látek (LOI).....                          | 53        |
| 3.7. Použité chemikálie .....                                        | 53        |
| 3.8. Zpracování dat.....                                             | 53        |

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>                                                | <b>54</b> |
| 4.1. Obsah celkové rtuti a EDTA-extrahovatelného olova .....                      | 54        |
| 4.1.1. ÚN Lipno .....                                                             | 54        |
| 4.1.2. Obsah rtuti v rybách z nádrže Lipno .....                                  | 61        |
| 4.1.3. Obsah celkového olova v rybách z nádrže Lipno.....                         | 63        |
| 4.1.4. Horní tok Vltavy.....                                                      | 64        |
| 4.1.5. Lesní půda .....                                                           | 66        |
| 4.2. Izotopické složení EDTA-olova.....                                           | 71        |
| 4.2.1. Izotopické poměry v sedimentu přítokové části Vltavy do nádrže Lipno ..... | 71        |
| 4.2.2. Izotopické poměry v sedimentu střední části Lipna .....                    | 72        |
| 4.2.3. Izotopické poměry v sedimentu u hráze Lipna .....                          | 73        |
| 4.2.4. Izotopické poměry u jednotlivých kategorií ryb z nádrže Lipno .....        | 74        |
| 4.2.5. Izotopické poměry v lesních půdách v okolí Lenory a ÚN Lipno .....         | 74        |
| <b>5. ZÁVĚR .....</b>                                                             | <b>77</b> |
| <b>6. PŘÍLOHY .....</b>                                                           | <b>79</b> |
| 6.1. Seznam příloh.....                                                           | 79        |
| <b>7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>                                         | <b>93</b> |

## 1. ÚVOD

V souvislosti s životním prostředím se stále více hovoří o chemickém znečišťování sedimentů těžkými kovy a věnuje se tomuto problému velká pozornost. Výzkum kontaminantů vázaných na sedimenty předpokládá, že tyto usazeniny odrážejí biologické, chemické a fyzikální vlastnosti vodního sloupce nad sedimentem. Analýza sedimentu se užívá při výběru vhodných míst vzorkování vody, pro hodnocení nerozpustných kontaminantů, jež mohou být rychle sorbovány sedimentem. Sedimenty mohou být jednak nosiči i kumulátory a jednak možnými zdroji kontaminantů ve vodním prostředí.

Některé prvky v sedimentu nemusí být pevně vázány a vlivem různých biologických efektů mohou zamořit podzemní rezervoáry jak užitkové tak i pitné vody. Těžké kovy se v přírodě vyskytují v různých materiálech v nepatrném množství ( $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$  %), ale přesto mohou mít v těchto množstvích značné fyziologické účinky. Jejich nedostatek může vyvolat poruchy, avšak ve větších koncentracích jsou těžké kovy většinou škodlivé a jejich působení je toxické. Největším problémem je to, že se těžké kovy v prostředí akumulují bez možnosti odbourání přírodními procesy. Těžkými kovy z různých zdrojů jsou ovlivňovány i vodní ekosystémy. Téměř všechny kovy se přirozeně vyskytují ve stopových množstvích také v hydrosféře. V okolí rudných nalezišť apod., je jejich výskyt samozřejmě vyšší.

Významnou negativní vlastností nejen mnohých kovů, ale také např. persistentních organických látek je schopnost akumulace v sedimentu, vodních rostlinách a živočiších. Mezi kovy s nejvýznamnější akumulací patří především Hg, Pb, Cd, Cu a Zn.

Těžké kovy v rozpuštěných formách setrvávají ve vodě poměrně krátkou dobu. Postupně se vážou na nerozpustné látky ve vodním sloupci a poté se ukládají v sedimentech. Z tohoto důvodu sedimenty nejlépe odrážejí celkové zatížení a jsou pokládány za indikátory znečištění celého vodního ekosystému.

V roce 2005 byl v rybách z horní Vltavy nad Lipnem nalezen značně zvýšený obsah rtuti, srovnatelný s velmi znečištěným úsekem Labe pod Pardubicemi a proto je téma práce aktuální.

Protože jedním z předpokládaných zdrojů rtuti v povodí horní Vltavy by mohla být bývalá sklárna v Lenoře, ve které se zřejmě současně také používaly sloučeniny olova pro výrobu speciálních druhů skla, jako je český krystal s unikátními optickými vlastnostmi.

Možné zdroje kontaminace zájmové oblasti rtutí byly určeny na základě podrobného průzkumu studované oblasti, porovnáváním úrovně zatížení sedimentů horního toku Vltavy nad a pod Lenorou a nádrže Lipno s hodnotami pozadí.

## **1.1. CÍL A HYPOTÉZA**

Cílem práce bylo zjištění a zhodnocení zátěže nádrže Lipno a povodí horní Vltavy dlouhodobou expozicí především rtutí a olovem v sedimentech s důrazem na vytipování možných zdrojů znečištění oblasti a případná rizika pro životní prostředí.

Byla prověřena hypotéza bodového zdroje kontaminace olovem povodí horní Vltavy ze sklárny v Lenoře nepřímo, pomocí techniky „izotopového stopování“. Olovo je v souvislosti s činností sklárny velmi pravděpodobným antropogenním kontaminantem. Určením poměrů izotopů olova  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  lze identifikovat antropogenní a litogenní (přírozené) olovo s odlišnou izotopickou signaturou (MONNA 1997, HANSMANN a KÖPPEL 2000, EMMANUEL a EREL 2002, ETTLER a kol. 2006). Pomocí metody izotopového stopování lze odhalit zdroj antropogenního znečištění a zmapovat přesně horizontální i vertikální šíření kontaminantů z tohoto zdroje.

## **2. LITERÁRNÍ PŘEHLED**

### **2.1. NÁDRŽ LIPNO**

Údolní nádrž Lipno (obrázek č.1) se rozkládá v Chráněné krajinné oblasti Šumava, která je největším chráněným územím České republiky (1630 km<sup>2</sup>, délka 113 km, šířka 15 km, obvod 330 km). Chráněná oblast zahrnuje vlastní Šumavu a její podhůří, rozdílný horopisný celek, který se rozkládá podél jihozápadní hranice Čech. I když dosahuje značné nadmořské výšky na poměrně velké ploše, z české strany nepůsobí dojmem vysokého pohoří. Sklání se totiž do vnitrozemí pozvolna a přechází tak v pahorkatiny jižních i středních Čech. Šumava je jednou z nejstarších částí Českého masivu, složenou převážně z rul a svorů, které jsou místy proraženy žulovými masivy, vystupujícími jako vrcholky nad své ploché okolí (DVOŘÁK, 2006). Lipenská vodní nádrž jak také uvádí DAVID, SOUKUP a kol. (2006) se nachází na horním toku Vltavy, na hranici Národního parku a Chráněné krajinné oblasti Šumava. Vznikla zatopením mělkého vltavského údolí s mnoha mokřinami, rašeliništi, poli a vesnicemi.



Jedná se o největší vodní plochu v České republice. Dosahuje délky 42 km a v místě největší šířky (u Černé v Pošumaví) činí vzdálenost obou břehů 10 km. Jezero má průměrnou hloubku 6,5 m, maximální hloubka je 21 m (SCHUSSER, 2002).

Obr.č.1: Údolní nádrž Lipno ([http://www.zamky-hrady.cz/7/img/lipno\\_let.jpg](http://www.zamky-hrady.cz/7/img/lipno_let.jpg))

Lipenská přehrada má dvě části, Lipno I a Lipno II. Větší, Lipno I, bylo dokončeno v roce 1960 a je hlavní přehradou, níže po proudu byla nad Vyším Brodem postavena přehrada Lipno II jako vyrovnávací nádrž pro vodu vypouštěnou z horní přehrady. Hráz se nachází 9 km JZ od Vyšího Brodu, je částečně sypaná zeminou a částečně betonová. Výška hráze je 42 m, ale nade dnem údolí činí jen 25 m, délka hráze v koruně je 282 m. Vodní plocha Lipna I měří asi 4870 ha, maximální hloubka je 20 m, stálý objem vody činí 23,4 mil. m<sup>3</sup>, zásobní objem nádrže je 252,2 mil. m<sup>3</sup>, celkový objem je 306 mil. m<sup>3</sup> vody. Délka vzdutí je 38 km, max. hladina leží v nadmořské výšce 726 m. Plocha povodí nádrže je 950 km<sup>2</sup>, průměrný roční průtok na úrovni hráze je 13,2 m<sup>3</sup> (BALDA, 2003). BÍLEK (2003) uvádí, že vodní dílo Lipno I s Lipnem II je propojeno 3,6 km dlouhým tunelem, který odvádí vodu z hydroelektrárny. Gigantická údolní

nádrž Lipno byla vybudována v letech 1952 – 1959. Její vody zalily převážnou část rozlehlé vltavské kotliny s četnými nevytěženými rašeliništi (SCHUSSER, 2002).

BÍLEK (2003) také uvádí, že první poválečné vodní dílo, které vytvořilo největší umělou vodní plochu v tehdejší ČSSR, bylo vybudováno u dřevařské osady Lipno s cílem využití energetického potenciálu řeky. Autor dále uvádí, že se v časovém sledu jedná o čtvrtý stupeň tzv. Vltavské kaskády (dříve již byly vybudovány přehrady Vrané /1935/, Štěchovice /1945/, Slapy /1954/). Autor považuje za zcela ojedinělou stavbu podzemní hydroelektrárnu, která byla na Lipně vybudována. Ve skalním masivu byla uměle vytvořena jeskyně, která má výšku 39 m. V ní je v hloubce 171 m uložena elektrárna. Výrobu elektřiny zajišťují soustrojí se dvěma Francisovými turbínami. Také SCHUSSER (2002) zdůrazňuje velkou roli Lipenského vodního díla pro vodohospodáře a energetiky. Při katastrofálních povodních v roce 2002 se ale projevila nedostatečnost vodoochranné funkce tohoto díla.

### **2.1.1. HISTORIE A STAVBA LIPENSKÉ PŘEHRADY**

První reálný návrh na zkrocení Vltavy na jejím horním toku s možností vybudování umělého jezera pocházel již z roku 1892. V roce 1899 byl zpracován návrh na vybudování přehradních nádrží na horní Vltavě. Majitelé okolních pozemků se však postavili proti tomuto záměru a k realizaci nedošlo. Ve 30. letech dvacátého století se inženýři Zemského úřadu zabývali projektem přehrady, která měla být lokalizována do prostoru osady Lipno. Druhá světová válka však plány na výstavbu překazila a teprve v roce 1948 vznikla nová studie, která byla základem pro projekt celého vodního díla (BÍLEK, 2003).

SCHUSSER (2002) uvádí, že historie lipenské přehrady začíná po velké povodni v roce 1890, kde v roce 1892 vydává inženýr Daniel brožuru, ve které navrhuje zřízení menších přehrad na horní Vltavě a jejich přítocích, které měly zabránit povodním a záplavám. Myšlenkou se dále zabývá sněm království Českého a stavební rada a v roce 1899 navrhuje Jan Jirsík výstavbu několika přehrad, ale zemědělci nebyli ochotni prodat své pozemky. Autor dále udává, že v roce 1920 dochází k další velké povodni, a tak znovu ožívá myšlenka vybudování přehrad či přehrady, která by zadržela vody z jarního tání na Šumavě. Projekt přehrady na Lipně s elektrárenskou turbinou vznikl až po druhé světové válce, zejména po odsunu Němců a znárodnění loučovické papírny. BÍLEK (2003) také uvádí, že stavba vodního díla byla zahájena roku 1952 přípravnými pracemi.

Sypaná hráz se stavěla podle SCHUSSERA (2002) od roku 1956 do roku 1959. Podzemní hydroelektrárna byla budována v letech 1955-1959. Vlastní přehrada vodního díla Lipno I je poměrně malá. Jedná se o sypanou zemní hráz dlouhou 282 m s výškou pouhých 25 m nade

dnem údolí. Obsahuje přes 270 000 tun různých druhů zeminy. Je zakončena betonovým gravitačním blokem, jehož propustmi protéká přepadová voda z jezera. Jezero, které vzniklo za hrází, je právem nazýváno "jihočeským mořem".

## 2.2. VLTAVA

Vltava je nejdelší česká řeka (obrázek č.2). Hlavní pramen, nazývaný Černý potok, vyvěrá na jihovýchodním svahu Černé hory v nadmořské výšce 1 172 m. V úseku od Kvildy se Černý



potok nazývá Teplá Vltava, která se u obce Chlum spojuje se Studenou Vltavou. Studená Vltava vzniká v Bavorsku a na české území přichází u Nového Údolí. Velikost povodí nejvodnatější české řeky je 28 090 km<sup>2</sup>, délka toku 440,2 km (SCHUSSER, 2002). Na horním toku Vltavy jsou, jak dále autor uvádí, rozsáhlá rašeliniště. Údolí řeky je úzké a postupně se rozšiřuje. Výjimku tvoří krátký úsek nad obcí Horní Vltavice, kde řeka protéká soutěskovitým údolím a má charakter horské bystřiny.

Obr. č.2: Vltava (<http://www.oa.svitavy.cz/pro/renata/priroda/vltava/vltava.jpg>)

Průměrný spád řeky v pramenné oblasti až po Kvildu je 26,2 ‰, v dalším úseku po soutok se Studenou Vltavou klesá spád až na 4,9 ‰. Od Lenory protéká rozlehlou kotlinou, dnes z velké části zalitou vodami Lipenské přehrady. Svahy kotliny jsou zalesněné a poměrně malý spád (0,43 ‰) způsoboval, že zde řeka vytvářela četné meandry (tzv. Srdce Vltavy).



Obr. č.3 : Srdce Vltavy (<http://www.antikomplex.cz/files/Srdce%20Vltavy%201937.jpg>)

V dalším krátkém úseku až nad Vyšší Brod má opět charakter horské řeky, protékající hlubokou a úzkou soutěskou s balvanitým a kamenným dnem. Mezi Lipnem nad Vltavou

a Vyšším Brodem činí spád vltavského koryta 20,2 ‰, v úseku 8 km od Lipna až po železniční stanici Čertova stěna dosahuje spád 137 m. Dále až po vyústění Vltavy do Českobudějovické kotliny je údolí stále ještě poměrně úzké a dosti hluboké. Zalesněné svahy spadají v některých místech až téměř do řečiště. Průměrný relativní spád řeky v tomto úseku je asi 2,12 ‰. V horní části toku podle autora přijímá u Borových Lad Malou Vltavu a u Lenory Řasnici čili Travnou Vltavu. U Želnavy přechází Vltava do Lipenské přehrady, jíž opouští v Lipně nad Vltavou. Další část bývalého říčního koryta až k Vyššímu Brodu je většinou téměř bez vody, protože hlavní proud je odváděn do hydroelektrárny u hráze přehrady podzemním kanálem do vyrovnávací přehrady. Teprve v dalším úseku protéká volnou krajinou. Úsek pod Lipenskou přehradou se v jedné části nazývá Čertovy proudy. Délka řeky po český Krumlov je 144 km. Plocha povodí po Český Krumlov činí 544,9 km<sup>2</sup>, průměrné roční srážky 818 mm a průměrný průtok 18,5m<sup>3</sup>/s.

## **2.3. SKLÁRNY NA HORNÍM TOKU VLTAVY**

### **2.3.1. SKLÁRNA LENORA**

První pec sklárny v Lenoře byla zapálena v roce 1834 a jméno dostala podle manželky tehdejšího majitele panství Eleonory ze Schwarzenberku. Tím začala slavná sklářská výroba v Lenoře - Eleonorenhain (MRÁZEK, 2005).

Provoz ve sklárně byl plynulý jak uvádí KUDRLIČKA, ZÁLOHA (2006). Kromě tabulového skla a sklíček do hodin se zde v třicátých letech vyrábělo zejména křišťálové sklo, které se vyznačovalo neobyčejnou krásou, čistotou a trvanlivostí proti působení světla v takové míře, které prý nebylo u nás až do té doby dosaženo. Od poloviny 80. let 19. století se tak v Lenoře stále více vyrábělo hutně zdobené sklo. Sklárna tak vyšla vstříc zájmu evropských zákazníků o tento typ skla a lenorské výrobky měly zaručený odbyt v mnoha evropských zemích (LNĚNIČKOVÁ, 2004). Od roku 1995 je sklárna mimo provoz (KUDRLIČKA, ZÁLOHA, 2006).

### **2.3.2. DALŠÍ SKLÁRNY**

Když osířely úvozové cesty Zlaté stezky a sůl přestala živit obyvatele Vimperka, stalo se novým zdrojem obživy sklo. Sklárný vznikaly na Vimpersku již ve středověku a často podél Zlaté stezky, protože v pohraničních lesích byl dostatek dřeva, kterého bylo zapotřebí při výrobě skla velké množství. Pravý rozmach sklářství však nastal až po třicetileté válce a zvláště v 18. století po zániku Zlaté stezky. Uprostřed rozsáhlých lesních revírů rostly kolem prosperujících dílen vykácené plochy a po vytěžení dřeva v blízkém okolí se často sklářská huť zrušila, a na jiném místě v neporušeném lese postavila jiná. Od 16. do 18. století bylo na

Vimpersku mnoho sklářských hutí a některé z nich žijí alespoň ve svých názvech dodnes: Korkusova huť, Kubova huť, Vltavská huť, Tomášova huť, Březská huť, Magerlova huť a řada dalších (LNĚNIČKOVÁ, 2002). Ve světě nejvíce proslula, jak dále autor uvádí, Michlova huť na Helmbašském potoce, nazvaná po nejznámějším huťmistru Michalu Müllerovi. Ten v roce 1683 objevil výrobu krásného bílého skla, podobného křišťálu (na sklo křídové). Müllerovo sklo bylo čiré a velmi tvrdé a umožňovalo broušené a řezané zdobení. Vpádem tohoto skla na evropské trhy na sklonku 17. století skončila dosavadní nadvláda skla benátského a začala éra vlády skla českého. Huťmistr Michal Müller také jako první zavedl výrobu rubínového skla bez přísady zlata, pouze za použití oxidu měďnatého. Ve Vimperku vznikly další dvě sklárny (Idatal a Luisina huť), jak dále autor uvádí, a pod vedením rodiny Kralíků se sklářská výroba na Vimpersku úspěšně rozvíjela i ve 20. století. Sklářská výroba pokračovala i po 2. světové válce, ale již ve znárodněné sklárně, v roce 1995 po neúspěšné privatizaci však byla výroba úplně zastavena.

## **2.4 SKLO A JEHO SUROVINY**

Podle TROJANOVÉ (1992) je sklo hmota, která je ve stavu tuhém, vzniklém ochlazením taveniny, za podmínek, při kterých nedošlo ke krystalizaci a v němž hmota zůstává ve stavu amorfním, právě tak jako byla ve stavu kapalném. Tato definice zahrnuje v sobě i látky organické (např. cukry, pryskyřice aj.), které lze do skelného stavu převést. Proto ze sklářského hlediska vyhovuje lépe definice skla podle PETROVÉ (2001), která říká, že sklo je anorganická hmota v takovém stavu, který je analogickým a nepřetržitým pokračováním fáze kapalné a v němž hmota následkem ochlazení dosáhla tak velké viskozity, že jest prakticky pevná. Dnes se běžně používá více než 800 různých typů skel. Obchodní názvy jsou například Ryrex, Čisté sklo, Křemenné sklo atd., které se od sebe liší v zásadě obsahem hlavních komponent. Pak obyčejné sodné sklo, vyráběné tavením písku s uhličitánem sodným a uhličitánem vápenatým je vlastně podchlazený roztok křemičitanů sodných a vápenatých (JELÍNKOVÁ, 2005). Sklo se taví jak uvádí VODNURUŠKA a kol. (1992) ze směsi surovin nazývané sklářský kmen. Také se ještě přidávají skleněné střepy a pak jde o sklářskou vsádku. Ve starých dobách se zvolené suroviny i poměr jejich mísení tajily a ve sklářských rodinách znamenaly tyto i jiné zkušenosti cenné dědictví. Všechny suroviny pro výrobu skla byly přírodní, avšak dnes stále vzrůstá podíl surovin umělých nebo alespoň upravovaných.

### 2.4.1. HLAVNÍ SUROVINY PŘI VÝROBĚ SKLA

K výrobě skla se používalo asi 60 prvků, ale mnohé z nich pouze v minimálním množství. Pro výrobu průmyslových skel se používalo asi 40 prvků. Mezi jednotlivými surovinami je výrazný kvalitativní rozdíl. Písek, soda, vápenec, dolomit, živec a střepy činí 90-95% spotřeby všech sklářských surovin. Zbytek jsou suroviny borité, potaš, sulfát, hydrát hlinitý, suroviny olovnaté, barnaté a zinečnaté. Spotřeba těchto surovin nepřesahuje 1-2% celkové potřeby SMRČKA a VOLDŘIČA (1994).

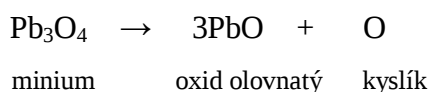
Základní surovinou je sklářský tavný písek, tj. více nebo méně čistý křemen, tedy oxid křemičitý. Tavení usnadňuje přidání např. oxidu sodného, který se přidává zpravidla jako bezvodá soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tím by však nevzniklo dobré technické sklo, nýbrž tzv. vodní sklo, a proto je k upevnění struktury třeba ještě některých dalších surovin. Obvykle je to oxid vápenatý, vnášený jako vápencová moučka, uhličitán vápenatý a další (KLEBSA, 2002).

Suroviny pro výrobu skla je možno rozdělit na

- *suroviny základní* - kyselé  
- zásadité
- *suroviny pomocné* - čířící  
- odbarvovací, barvicí, zakalující
- *suroviny náhradní*

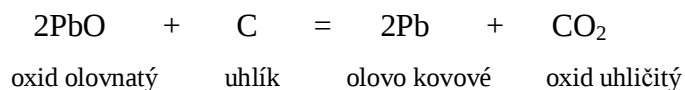
Mezi základní suroviny řadí autor : sklářský písek (hlavní sklářská surovina kyselé povahy), jímž je vpravován do skla oxid křemičitý, který dává sklu nutnou mechanickou pevnost a je příčinou těžké tavitelnosti skla. Dále vápenec, jako zásadité tavidlo, vpravuje se jimi do skla hlavně oxid vápenatý, který zvyšuje bod tání skloviny. Soda (uhličitán sodný –zásaditá sklářská surovina je důležitá, aby byla skla tavitelná a zpracovatelná. Další suroviny jsou potaš ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), který se s výhodou používá pro skla olovnatá, jímž dodává vyšší stupeň bezbarvosti.

Uhličitán barnatý -  $\text{BaCO}_3$  (změkčení skloviny), uhličitán hořečnatý –  $\text{MgCO}_3$  nebo olovnaté suroviny jako minium (suřík -  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) a klejt ( $\text{PbO}$ ) jsou formy olovnatých surovin, kterými se vpravuje do skloviny oxid olovnatý  $\text{PbO}$ . Výhodnější je použití minia, neboť se v žáru rozkládá a uvolňuje kyslík



Ze 100 kg suříku přichází 98 kg oxidu olovnatého  $\text{PbO}$  do skla a rozkladem uvolněný kyslík je vítaný, protože prostupuje roztavenou sklovinou a spaluje náhodně přítomné uhlíkaté látky, jako např. humusovité a uhlíkaté látky z písku a vápna. Tyto organické nečistoty mohou být pro utavenou sklovinu velmi nebezpečné, neboť mohou redukovat oxid olovnatý  $\text{PbO}$  až na

kovové olovo, které je velmi těžké, klesá v důsledku toho na dno tavící nádoby a tam se vylučuje. Proces, který zde nastává, lze napsat :



Tento proces může vyvolat také redukční atmosféra spalných plynů v peci. Při tavení olovnatých skel v otevřené pánvi nesmí za žádných okolností panovat redukční plamen. Proto se z opatrnosti přidává dusičnan draselný, který při tavení snadno odštěpuje kyslík a tím zabraňuje škodlivému vlivu redukčních plynů nebo redukujících uhlíkatých látek. Draselného ledku však nesmí být přidáno příliš mnoho, neboť způsobuje korozi pánví a tím tvoření nehomogenního skla. Toto potvrzuje také VONDRUŠKA (2002), který uvádí, že oxid olovnatý se vnáší do skloviny nejčastěji jako minium, čili suřík, ale někdy také jako klejt. Výhodou minia ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) je jeho velká čistota. Kdežto klejt, tj. oxid olovnatý  $\text{PbO}$ , obsahuje často zbytky nezoxidovaného olova. Na čistotu minia se kladou velmi přísné požadavky, neboť již malé množství nečistot může pokazit lesk i jiskrnost olovnatých skel.

Dále ještě mezi základní suroviny patří, jak uvádí KLEBSA (2002): sulfát buď jako bezvodý síran sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nebo jako síran sodný s krystalickou vodou ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  – Glauberova sůl), hlinité suroviny (hliník se přidává jako kaolin), kyselina boritá ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a borax (tetraboritan sodný  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) podporují tavitelnost skloviny, snižují koeficient tepelné roztažnosti skla, zvyšují chemickou odolnost vůči vodě a kyselinám (ne však vůči alkalickým kapalinám). Oxid zinečnatý  $\text{ZnO}$  – dodává sklu tuhost a pevnosti a současně také snižuje koeficient teplotní roztažnosti značnou měrou.

Pomocné suroviny zahrnují hmoty sklo zakalující, kam počítáme přírodní fluoridy, kryolit, kazivec, umělý fluorokřemičitan sodný, kostní popel, mastek, směs kaolinu a živce aj.. Odbarvovací suroviny působí svým zabarvením fyzikálně tj. doplňkově, například fialovou barvou manganu se paralyzuje žlutozelená barva skla, způsobená oxidem železitým. Barvicí suroviny slouží k zabarvování skla na žádaný odstín. Jsou to: oxidy kobaltu, niklu, chromu, manganu, mědi, chromany (barnatý, olovnatý, zinečnatý a draselný), síran měďnatý, manganistan draselný, burel, z kovů jsou to hlavně zlato, stříbro, měď, selen a antimon. Čířící suroviny jsou látky, které se přidávají v malém množství do sklářského kmene za účelem odstranění bublinek nečistot z roztavené skloviny a dá se provést jen takovými chemikáliemi, které se rozkládají za vysokého žáru a uvolňují plyny. K tomu se používá zejména síranu sodného, ledku draselného a barnatého nebo arseniku, dále se ale používají i organické látky (surové dřevo, řepa, brambory a pod., které uvolňují jednak hojnost vodní páry a zároveň i plyny, vznikající suchou destilací těchto organických látek). Snahou stále zůstává nahradit aspoň zčásti

některé hlavní sklářské suroviny levnějšími náhradními surovinami, přírodními, které poskytují naše horniny. Nejvíce přichází v úvahu náhrada za sodu a potaš.

## 2.4.2. SLOŽENÍ SUROVIN

Složení sklářských surovin se uvádí podle SMRČKA, VOLDŘICHA (1994) v hmotnostních procentech a je nutno je znát u každé suroviny. Nejlépe se vyjadřuje průměrným složením a směrodatnou odchylkou vždy pro určité období. Složky každé suroviny lze přibližně rozdělit do tří skupin :

- *účinné* tj. ty, které tvoří požadovanou část suroviny. To je  $\text{Na}_2\text{O}$  u sody,  $\text{SiO}_2$  u písku, Se v seleničitanu a i  $\text{SO}_3$  v čeřivech. Obsah účinné složky se používá při ekonomickém hodnocení suroviny.
- *balastní* tj. ty, které nepřecházejí do skla nebo ve skle nehrají výraznější roli. To je vlhkost,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  a další, ale např. i obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  v seleničitanu sodném.
- *škodlivé* tj. ty, které zhoršují vlastnosti skla. To jsou obvykle barvicí oxidy a ekologicky nežádoucí prvky, jako F a Cl.

## 2.4.3. VLIV OLOVA A RTUTI NA VLASTNOSTI SKLA

Olovo se přidává do skla od 17. stol. (Anglie). Používá se hlavně pro 24% a 30% olovnatý křišťál, optická a brýlová skla a některá skla technická, elektrotechnická a osvětlovací. Využívá se i schopnosti olova absorbovat ionizující záření, k tomuto účelu se taví skla až s 80%  $\text{PbO}$  (SBORNÍK PRO DĚJINY SKLA 3, 2003). Olovnatých surovin se používá k výrobě těžkých, bohatě broušených a vzácně barvených skel a dále k výrobě skla optického o velkém světelném lomu a disperzi. Olovnaté suroviny snižují teplotu tavení a činí povrch skla dostatečně měkkým, což má velký význam při broušení skla (SMRČEK a VOLDŘICH, 1994). To potvrzují také NEJEDLÁ a kol. (2004), kteří uvádějí, že oxid olovnatý  $\text{PbO}$  má ze všech dvojmocných oxidů nejnižší bod tání,  $880^\circ\text{C}$ , takže se velmi snadno do skla vnáší a dodává mu výborné vlastnosti optické i elektrické. Olovnatá skla mají vysoký index lomu, a proto se jich používá na skla optická i na olovnatý křišťál. Olovnaté křemičitany dokonale odolávají vodě, avšak snadno se rozpouštějí v kyselinách. Za výhodu se považuje i pěkný zvuk, požadovaný např. u kalíškového skla. K nevýhodám patří snadná redukovatelnost (šednutí) a velká váha.

Ve skle se nejčastěji setkáme s  $\text{Pb}^{2+}$ , který tvoří podle SMRČKA, VOLDŘICHA (1994) stabilní iont silně bazického charakteru. Vysoká deformabilita olova je příčinou jeho velké přizpůsobivosti ve struktuře skel. Proto se olovnatá skla vyznačují nízkou viskozitou a dobrou tavitelností. Se snadnou deformovatelností iontu olova souvisí i jeho schopnosti rozpouštět

kovové oxidy. Olovo uděluje sklům nejvyšší hustotu a současně výrazně snižuje viskozitu skla, takže olovnatá skla jsou měkká a PbO silně snižuje povrchové napětí. Olovnatá skla se vyznačují silnou dispersí, mají vysoký třpyt, jiskrnost, vysoký index lomu. Tyto vlastnosti se uplatní při velmi členitém povrchu výrobku, na kterém se světlo odráží, láme a rozkládá na barvy spektra. Členitost povrchu se nejlépe získá broušením, pro které je toto sklo vhodnější než skla vápenatá. Po broušení se provádí chemické leštění v lázni kyseliny fluorovodíkové a sírové. Solarizace (žloutnutí) způsobené arsenem mizí přidávkou 6% PbO do skla. Olovnatá skla mají vysoký elektrický odpor. Díky snížení modulu pružnosti mají olovnatá skla pěkný zvuk. Olovo posunuje barvená skla k větším vlnovým délkám a olovnatá skla jsou citlivější na barevné nečistoty než sodnovápenatá skla.

Oxid olovnatý PbO je při výrobě skla po oxidu vápenatém a hořečnatém nejrozšířenějším stabilizátorem skla pro vlastnosti, které sklu dodává jak uvádí FANDERLIK (1996), ve skle zvyšuje světelnou lomivost. Po chemické stránce se chovají olovnatá skla lépe než obdobně složená skla vápenatá. Olovnatá skla jsou snáze tavitelná a také při zpracovávání vykazují delší interval zpracovatelnosti, což je výhodné pro sklofoukače. Jsou však citlivá k horkým topným plynům. Tavení olovnatých skel v pánvích a ve vanách je náročnější na dodržování technologického postupu tavby, než je tomu u normálních skel alkalicko-vápenatých. Olovnatá skla křišťálová se vyznačují vysokým lomem a vysokou hrou světla. Mají vysokou disperzi (světelný rozptyl paprsků), což vyvolává na vybroušených plochách duhovou barvitost. Pro vysoký lesk, třpytivost, lom a hru barev jsou předurčena pro předměty dekorativní, zdobené hlubokým brusem. Oxidu olovnatého se používá hlavně při výrobě křišťálové skla, optického skla a k výrobě skel pohlcujících krátkovlnné paprsky a radioaktivní záření.

Rtuť se ve sklářství, jak uvádí LNĚNIČKOVÁ (2006), používala mnoho let při výrobě stříbřeného skla za pomoci roztoků rtuti, cínu, bismutu a jiných směsí. Zpočátku se používal roztok rtuti, založený na technikách používaných při stříbření zrcadel. To se ale ukázalo jako nevyhovující. Nicméně i přesto, že se postup stříbření změnil, název „Mercury glass“ se stále používá k popisu všech druhů stříbřeného skla. Rtuť se používala ve formě HgS (černý prášek, který zahřátím krystaluje na červený prášek) k barvení skla, kde způsobuje růžový nádech.

#### **2.4.4. ŠKODLIVOST SKLÁŘSKÝCH SUROVIN**

Většina sklářských surovin může podle SMRČKA, VOLDŘICHA (1994) za určitých okolností poškodit lidské zdraví, některé jsou jedovaté. Mezi zvláště nebezpečné jedy užívané ve sklářství patří :

- arsen a jeho sloučeniny (arsenik)
- kyanidy kovů
- oxid seleničitý
- selenan sodný
- thalium a jeho sloučeniny

mezi ostatní jedy řadí autoři :

- sloučeniny antimonu
- sloučeniny barya (síran barnatý není jedem)
- dusičnan stříbrný
- dusitany
- fluoridy (fluorid hlinitý, kryolit a kazivec nejsou jedy)
- sloučeniny olova (sírník olovnatý není jedem)
- síran měďnatý
- sloučeniny teluru (ve formě teluridů Hg, Ag, Cu, Zn - na barvení skel a smaltů)
- sloučeniny uranu
- sloučeniny kadmia (karcinogenní)

Míra jedovatosti surovin je dána jak toxickým účinkem jejich iontů, tak mírou jejich vstřebávání do organismu. tj. především jejich rozpustností. Pro použití zvláště nebezpečných jedů je třeba mít povolení orgánu hygienické služby a spotřeba těchto jedů musí být přísně evidována. Pro skladování jedů platí zvláštní předpisy, zacházet s nimi smí jen osoby přezkoušené státní komisí. Ale i další suroviny mohou po dlouhodobém působení naleptat kůži, při požití mohou způsobit potíže a nesmí se dostat do oka atd.

Ze sklářských surovin pochází i podstatná část emisí sklářských pecí, zbytek pochází z paliva. Pouze nepodstatná část emisí odchází formou rozprachu, většina odchází jako výpar. První část vneseného množství zůstává ve sklovině, část se usazuje v komorách a kanálech a jen část odchází komínem (VONDRUŠKA, 2002).

## **2.5. TOXICITA SLOUČENIN RTUTI A OLOVA**

### **2.5.1. OLOVNATÉ SLOUČENINY**

Z hlediska zákona jsou olovnaté sloučeniny charakterizovány jako jedy, jak uvádí GREENWOOD a ERNSHAW (1993) a tetraethylolovo jako zvláště nebezpečný jed. Otrava olovem je známa již 2 000 let, nazývá se saturnismus, nebo plumbismus. Obraz otravy je velmi

složité. I v těle zdravého člověka je denně s potravou přijímáno asi 0,3 mg olova. U dýchacích cest je schopnost vstřebávat olovo daleko větší než při požití olova. Dlouhodobé dávky již nad 1 mg olova denně vedou v několika týdnech k chronické otravě, 10 mg denně po několika týdnech k těžké otravě. V první impregnační periodě se olovo ukládá v těle a pacient je bez potíží, objevují se však již změny krevního obrazu. Ve druhém stádiu se objevují příznaky břišní koliky, zvracení, slabost svalů, bolesti hlavy, vysoký krevní tlak, postižení ledvin a nakonec žaludeční vředy a poškození centrálního nervstva. Zvláště jsou postiženy děti (hůře se učí, snižuje se inteligenční kvocient. Velmi nebezpečný je vliv olova na lidský plod, protože olovo proniká placentou. Olovo se v lidském těle hromadí z 90% v kostech a při oslabení organismu se z nich může uvolnit a otrava se náhle projeví.

U vodních organismů jak uvádí PEČ, PEČOVÁ (2001) pronikají do těla organické sloučeniny (např. tetraethylolovo) pro jejich dobrou rozpustnost v tucích, i pokožkou. Při příjmu vyšších dávek olova, než jaké stačí organismus vyloučit, dochází k jeho akumulaci především v kostech a v ledvinách. Olovo však působí na celý organismus, zvláště pak na krevetvorbu, centrální nervovou soustavu a částečně i na zažívání. Olovo vyvolává rozpad červených krvinek, blokuje SH- skupiny některých enzymů, nepříznivě působí na mitochondrie, ovlivňuje pochody v Krebsově cyklu a mnohé další.

V krvi je více než 90 % olova vázáno na erytrocyty. Absorpce olova v gastro-intestinálním traktu (GIT) stoupá při deficitu železa, vápníku, hořčíku, zinku, fosfátu nebo vitaminu D. Anorganické olovo je nejprve distribuováno do měkkých tkání, např. tubulárního epitelu ledvin, jater, poté dochází k redistribuci a hlavním depotním místem jsou kosti (biologický poločas 10 - 20 let). Olovo zabudované do kostí není toxické. Organické sloučeniny olova: tetraethylolovo a tetramethylolovo jsou lipofilní sloučeniny, které se snadno absorbují kůží, GIT, žábami a rychle se distribuují do tukových tkání (KAPLAN, PESCE, 1996).

### 2.5.2. RTUŤNATÉ SLOUČENINY

V současné době je rtuť a její sloučeniny považována za jeden z nejzávažnějších kontaminantů v životním prostředí jak uvádí OLEGA a kol. (2005), do organismu proniká plícemi, trávicí soustavou, ale i přes pokožku. Rtůť a její sloučeniny se v těle akumulují v šedé kůře mozkové, později v ledvinách, játrech a v krvi. V krvi se váže na erytrocyty, jejichž vylučování je poté velmi pomalé. Nejnebezpečnější jsou alkylované sloučeniny rtuti. V přírodě se rtuť přirozeně vyskytuje převážně jako rumělka (HgS – cinabaryt).

Rtuť se užívá k plnění teploměrů, tlakoměrů, do usměrňovačů, polarografu, k výrobě rtuťové masti, amalgámů používaných v zubním lékařství, chemickém průmyslu, ale také například při výrobě zlata.

Otravy rtutí a jejími sloučeninami jak uvádí KAPLAN, PESCE (1996) jsou velice vážné a obvykle končí vážným poškozením organismu až smrtí. Rtuť a především alkylové sloučeniny jsou obecně považovány za mitotický jed. Otrava se projevuje prudkými bolestmi břicha, rychlým selháním ledvin. Postižený bývá agresivní, dochází u něj k neovladatelnému třesu končetin, poruchám vidění, řeči, nekoordinovaným pohybům.

Příkladem je onemocnění lidí nazývané „nemoc Minamata“, vzniklé po požití ryb vylovených v mořském zálivu Minamata v Japonsku, do kterého v letech 1932-1970 uniklo s průmyslovými odpadními vodami asi 600 t rtuti (NARITA, 2003). Výzkumy potvrdily, že příčinou otrav byl chlorid methylrtuťnatý, který se nahromadil v rybách a mořských korýších. Rtuť z odpadních vod se hromadila v sedimentech zátoky, byla zde mikroorganismy methylována a resorbována fytoplanktonem a zooplanktonem, který konzumovaly ryby a korýši. O hodnotách rtuti v těchto rybách neexistují žádné konkrétní údaje, protože sloučeniny rtuti jako původci onemocnění byly poznány později. Odhaduje se, že obsahovaly zhruba  $20\text{--}40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  rtuti ve svalovině. Nemoc Minamata se projevuje poruchami funkce centrálního nervového systému, které vedou v těžších případech k částečnému nebo celkovému oslepnutí, ke ztrátě sluchu i řeči, k trvalým ochrnutím končetin i k těžkým psychickým poruchám. Nebezpečí je tím větší, že toxické látky procházejí placentou a děti se rodí tělesně i duševně postižené. V důsledku neurologických otrav zemřelo a bylo těžce postiženo asi 800 lidí z rodin rybářů a přinejmenším 40 dětí bylo postiženo vrozenými vadami, navíc došlo k četným potratům a neplodnosti. Postižení plodu bylo závažnější než postižení matek, protože přijatá rtuť se ukládá především v plodu (SVOBODOVÁ, 1987).

OCHSNEROVÁ (2005) také uvádí, že poškození organismu vzniká v první řadě vdechováním rtuťových výparů a rtuťového prachu a dále pak přijímáním rtuti v potravě.

Toxický účinek rtuťnatých par se projevuje podle BURTISE, ASHWOODA (2006) při biosyntéze hemu (akumulace protoporfyrinu v erytrocytech) a následnou anémií. Poškozuje tubulární buňky tím, že se váže na cystein v bílkovinách a mění jejich terciální strukturu.

## 2.6. CHEMICKÉ SLOŽENÍ SEDIMENTŮ

### 2.6.1. TĚŽKÉ KOVY

Podle PITTERA (1999) se při posuzování znečištění prostředí kovy, resp. polokovy často hovoří o samostatné skupině tzv. *těžkých kovů*, která však není přesně specifikována. Autor dále

uvádí, že z chemického hlediska bývají těžké kovy definovány měrnou hmotností větší než 5 000 kg·m<sup>3</sup> nebo také tím, že jejich soli se sráží sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů.

BENCKO a kol. (1995) uvádějí, že z hlediska fyzikálního se jedná o kovy o měrné hmotnosti > 4,5 g·cm<sup>3</sup>. Dodávají ale, že důležité je také hledisko biologické, které se zajímá o biologicky účinné kovy včetně tzv. lehkých kovů (jako je např. hliník, beryllium) a polokovy (zejména arsen, selen). Nejběžnějšími sledovanými kovy v životním prostředí jsou podle těchto autorů v abecedním pořadí Cd, Cr, Cu, Fe, **Hg**, Mn, Mo, Ni, **Pb** a Zn.

## 2.6.2. ZDROJE TĚŽKÝCH KOVŮ

PITTER (1999) uvádí, že jsou téměř všechny kovy a polokovy alespoň ve stopových množstvích ve vodách obsaženy, a to v závislosti na geologických podmínkách. K obohacení dochází stykem vody s horninami a půdou. Dalším přírodním zdrojem je vulkanická činnost. Hlavním antropogenním zdrojem kovů a polokovů jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, válcoven, povrchových úprav kovů, fotografického, textilního a kožedělného průmyslu atd. Dalším zdrojem jsou chemikálie (**Hg**, Zn, Ba, As) a algicidní přípravky (Cu). Dále autor udává, že také atmosférické vody znečištěné exhalacemi ze spalování fosilních paliv a výfukovými plyny motorových vozidel mohou být významným zdrojem kovů a polokovů v povrchových vodách (Hg, Pb, Zn, Cd, As, Se aj.). Některé sloučeniny kovů při spalování komunálních odpadů sublimují a nezůstávají jen v popelu, ale část jich přechází i do plynné fáze v závislosti na složení odpadu. Například Cu zůstává převážně v popelu, na rozdíl od Cd, které přechází převážně do plyných zplodin.

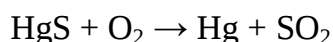
FRANCIS (1994) také uvádí, že těžké kovy nejsou na rozdíl od většiny organických látek degradovány a hromadí se v povrchových vrstvách půdy a v sedimentech toků a vodních nádrží. Dále autor dodává, že ke znečištění životního prostředí těžkými kovy může dojít několika způsoby :

- větrná eroze polymetalických odpadů ze skládek u kovohutí,
- prach z pyrolytických hutních procesů,
- průnik do podzemních vod při loužících procesech těžby rud,
- spalování uhlí, především hnědého,
- odpadní vody z galvanizoven (Ni, Cr, Cd, Zn, aj.), koželužen (Cr), brusíren skla (Pb), složišť popílku,
- průmyslová hnojiva spolu s okyselováním půd, které vede ke zvýšené využitelnosti těžkých kovů pro rostliny.

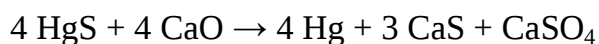
### 2.6.3. RTUŤ

Rtuť spolu s brómem patří mezi jediné prvky jak uvádí JURSIK (2002), které jsou za normálních podmínek (20°C a 101,325 kPa) kapalné. Rtuť s chemickou značkou Hg, lat. *Hydrargyrum* je těžký, toxický kovový prvek stříbřitě bílé barvy. Je nápadně těžká a dobře vede elektrický proud. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje ve formálním mocenství  $\text{Hg}^{+1}$  (kovalentní vazba  $\text{Hg}^0 - \text{Hg}^{2+}$ ) a  $\text{Hg}^{+2}$ , přičemž vlastnosti sloučenin rtuťných se podobají sloučeninám stříbra, zatímco rtuťnaté soli připomínají spíše sloučeniny měďnaté. Na vzduchu je rtuť poměrně stálá, velmi ochotně však reaguje s elementární sírou a halogeny.

V zemské kůře je rtuť velmi vzácná. Průměrný obsah činí kolem 0,1–0,3 mg\*kg<sup>-1</sup>. I v mořské vodě je její koncentrace téměř na hranici měřitelnosti - 0,03 mikrogramu v jednom litru. V přírodě se rtuť vyskytuje poměrně vzácně i jako elementární. Hlavním minerálem a zdrojem pro výrobu je však sulfid rtuťnatý, HgS, česky *rumělka* neboli cinabarit. Výroba rtuti z rumělky spočívá v jejím pražení za přístupu vzduchu podle rovnice :



Další možností získání elementární rtuti ze sulfidických rud, jak dále autor uvádí, je její redukce kovovým železem nebo pražení rudy s přísadkou oxidu vápenatého, kde probíhá následující reakce :



Vzniklé rtuťové páry jsou ochlazovány, dochází k jejich kondenzaci a produktem je poměrně velmi čistá kovová rtuť. Proces destilace rtuti je i spolehlivým způsobem jejího čištění a rafinace.

Nejvýznamnější uplatnění v praxi má rtuť jak publikuje GREENWOOD, EARNSHAW (1993) ve formě svých *slitin s jinými kovy – amalgámy*. Ochotně je vytváří s Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Na, naopak s železnými kovy jako jsou Fe, Ni a Co nevznikají vůbec. Elementární rtuť se používá jako náplň různých jednoduchých fyzikálních přístrojů – teploměrů a tlakoměrů na měření atmosférického tlaku. Dobré elektrické vodivosti a tekutosti rtuti i za pokojových teplot se občas využívá ke konstrukci polohových spínačů elektrického proudu. Elektrický výboj v prostředí rtuťových par s nízkým tlakem spolu s různými inertními plyny vyvolává silné světelné vyzařování ve viditelné oblasti spektra a slouží tak při výrobě *osvětlovacích těles* s vyšší světelnou účinností, než klasické žárovky s wolframovým vláknem. Žárovkové trubice tak obsahují malé množství rtuti a je třeba dbát zvýšené opatrnosti při jejich likvidaci.

## SLOUČENINY $\text{Hg}^{+1}$

Svým chemickým chováním připomínají stříbrné soli. V případě oxidačního čísla +1 se jedná pouze o formalismus, protože je v těchto sloučeninách rtuť ve skutečnosti dvojjazná ( $\text{Hg}^0$ - $\text{Hg}^{2+}$ ). Typický je příklad nejdůležitější rtuťné sloučeniny – chloridu rtuťného, *kalomelu*  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Je to bílá krystalická látka velmi málo rozpustná ve vodě stejně jako  $\text{AgCl}$ . Je sice toxický jako všechny soli rtuti, ale vzhledem k nízké rozpustnosti se jen velmi obtížně může dostat z trávicího traktu do krevního řečiště. Značný význam má však kalomel v analytické chemii. V elektrochemii je prakticky nejvíce používanou referenční elektrodou kalomelová elektroda, jejíž potenciál je prakticky neměnný a je dán pouze velmi nízkou, ale stálou koncentrací iontů  $\text{Hg}_2^{2+}$  uvolněných z kalomele v roztoku chloridu draselného (JURSÍK, 2002).

## SLOUČENINY $\text{Hg}^{+2}$

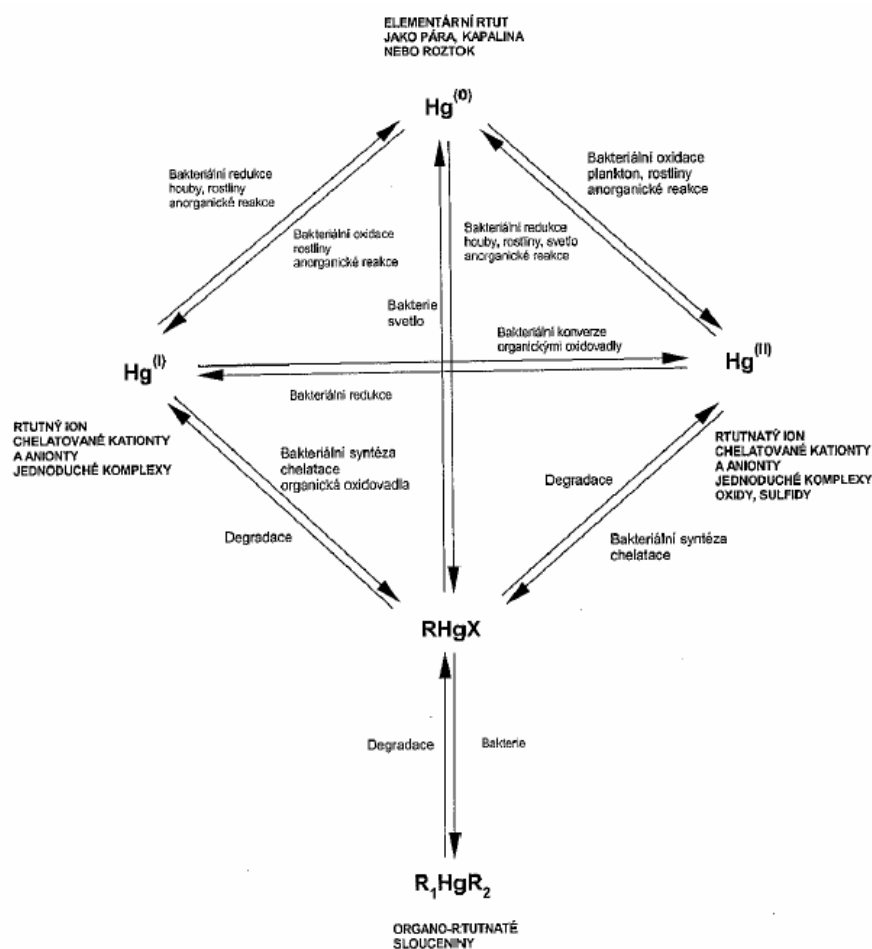
Svým chemickým chováním připomínají měďnaté soli jak uvádí JURŠÍK (2002). Poměrně významný je chlorid rtuťnatý ( $\text{HgCl}_2$ , *sublimát*). Tato sloučenina je ve vodě velmi dobře rozpustná a současně *mimořádně toxická*. Spíše pro zajímavost lze uvést, že  $\text{HgCl}_2$  v roztoku prakticky vůbec nedisociuje jako běžné iontové soli, ale v roztoku se nachází pouze solvatované molekuly  $\text{HgCl}_2$ .

Sublimát byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí, kdy byla ta část obilí, která byla určena pro setí na příští rok, napuštěna roztokem sublimátu. Občas však docházelo k tragickým omylům, kdy se takto ošetřené obilí dostalo do mlýna a pak sloužilo ke konzumaci v pečivu, nebo se jím přikrmovaly ryby.

Rtuť se kumuluje v sedimentech a vodních organismech GREENWOOD, EARNSHAW (1993). Pro získávání rtuti jsou málo významné nerosty tiemannit ( $\text{HgSe}$ ), coloradoit ( $\text{HgTe}$ ), kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), coccinit ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ). Použití jako amalgační prostředek, výroba výbušnin na bázi  $\text{Hg}$ , elektrolytická výroba chloru a alkalických hydroxidů, výroba jiných organických a anorganických sloučenin rtuti, úpravy toxických odpadů s obsahem rtuti, výroba cementu, z rudných úpraven, zpracování odpadů drahých kovů z organických syntéz, z odpadních vod ze zemědělství (rtuťnaté pesticidy), čistírenské kaly, výroba teploměrů, suchých baterií, amalgamů, rtuťových výbojek, silových spínačů, regulátorů, dříve též ve výrobcích k moření osiva („Agronál“ - chlorid fenylrtuťnatý), při výrobě chloru a hydroxidu. Některé léky (diuretika, antiseptika, dermatologika) obsahují rtuť nebo její sloučeniny. Bývá obsažena jako antibakteriální a fungicidní přísada např. v nátěrových hmotách. Rtuť je součástí zubařského amalgamu. Vyskytuje se i v některých mazacích olejích a přípravky obsahující rtuť se i u nás dříve hojně používaly k moření obilí proti plísním.

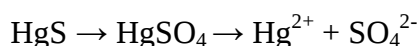
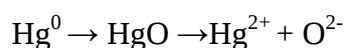
Podle KALAČE (1998) vstupuje rtuť do životního prostředí z následujících zdrojů :

- geochemické zdroje : v zemské kůře se nacházejí ložiska kovové rtuti a sulfidu rtuťnatého, ze kterých se může rtuť dostávat do životního prostředí, poněkud jako elementární rtuť do atmosféry
- průmyslová výroba : výroba acetaldehydu a vinylchloridu (ve většině států již zakázáno)
- nátěry proti korozi
- farmaceutické preparáty
- zemědělství : organortuťnaté sloučeniny se u nás již nepoužívají, ale v některých chudých státech se stále ještě používají jako mořidla obilí (např. fenymerkuriacetát)
- spalování fosilních paliv : uhlí a ropa obsahují různá množství rtuti a jejich spalováním se rtuť uvolňuje do atmosféry. Roční úroveň emisí z těchto zdrojů činí přibližně 5 000 t



Obr.č.4: Cyklus rtuti a jejích sloučenin v přírodním prostředí (Wilken a Hintelmann, 1990)

Autor dále uvádí, že z lidských činností se do životního prostředí dostává globálně kolem 10 000 tun rtuti, ale minimálně 30 000 tun z oceánů a půdy. Často se poměr rtuti z antropogenních a přirozených zdrojů v životním prostředí udává jako 1 : 4. Rtuť podléhá ve vodním prostředí komplexnímu biogeochemickému cyklu, to znázorňuje také obrázek č. 4. Anorganická rtuť je velmi špatně rozpustná ve vodě a rychle se váže na částice sedimentu, kde se vyskytuje jako  $\text{Hg}^0$  (aerobní sediment), nebo  $\text{HgS}$  (anaerobní sediment). Obě tyto formy mohou být chemicky oxidovány podle následujících reakcí (první reakce je mnohem rychlejší) :



Rtuťnaté kationty mohou být methylovány anaerobními baktériemi (např. rodu *Methanobacterium*) především v sedimentech a mohou vytvářet (monomethyl- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), nebo dimethylrtuť ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$ , souhrnně označované jako methylrtuť. Tyto formy jsou mírně rozpustné a dostávají se tak do vodního sloupce. Při vyšším pH se tvoří více dimethylrtuti a vzhledem k její těkavosti se dostává snadno do atmosféry. V neutrálních, nebo mírně kyselých podmínkách převažuje monomethylrtuť, která zůstává v nízkých koncentracích ve vodě. Protože je monomethylrtuť relativně lipofilní kumuluje se v potravním řetězci. Dimethylrtuť se uvolňuje do atmosféry a je vyměňována s troposférou, ve formě srážek se dostává do vodního a terestrického prostředí (KALAČ, 1998).

Tento cyklus popsali také EREL a kol. (1997), kteří uvádějí, že z existujících forem rtuti má nejzávažnější zdravotní význam metylrtuť svým neurotoxickým působením. Zjištěné hladiny rtuti v krvi však nesignalizují zvýšenou zátěž populace tímto prvkem u dospělých, stejně tak jako koncentrace rtuti v moči u dětí.

Přítomnost toxické rtuti byla také prokázána ve vlasech u 95 % žen z 21 zemí světa, které se nacházejí v plodném věku a zúčastnily se testu organizací Health Care Without Harm Europe (HCWH) a Health and Environment Alliance (HEAL). Ukázalo se, že ženy, které jedly ryby, měly ve vlasech více rtuti. Vůbec nejhorší hodnoty byly naměřeny u žen, které konzumovaly ryby z konzerv. Průměrná hodnota rtuti ve vlasech činila 0,29 ppm, přičemž s množstvím snědených ryb rostl i obsah rtuti. Ženy, které rodily předčasně (o více než dva týdny) měly obsah rtuti ve vlasech nad 0,55 ppm (OKEN a kol., 2006). Riziko poškození plodu jak uvádí COHEN a kol. (2006) nastává již u matek, u kterých obsah rtuti ve vlasech dosáhne asi 15-20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Přitom příznaky otravy se u dospělých jedinců objevují až při koncentraci rtuti ve vlasech vyšších než 30  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . To by znamenalo, že ženy jsou v době těhotenství na rtuť zvláště citlivé a že její přísun v jakékoli potravě je pro ně škodlivý. Ryby s vysokým obsahem rtuti by pak

u nich patřily mezi rizikové potraviny. Zvláště vysoký obsah rtuti jak uvádí YASUTAKE a kol. (2003) mívají žraloci, mečouni, makrely a platýzi. V ČR vydal Státní Zdravotní Ústav (SZÚ) varování pro těhotné ženy a malé děti, aby nekonzumovaly příliš často určité druhy sladkovodních ryb zejména štiky, candáta a bolena, a také mořských ryb jako je žralok a mečoun. SZÚ ženám doporučuje častěji jíst ostatní druhy ryb s malým obsahem rtuti (treska, losos, pstruzi, krevety atd.).

Tisíce tun rtuti se každoročně uvolňují z výrobků produkováných člověkem. Jedovatá látka se potom dostává do oceánů a její stopy odborníci objevili už i v „mořských plodech“, které bývají jinak označovány za nejzdravější jídlo. Zdrojem tohoto kapalného kovu jsou především zastaralé chemické provozy, kde se vyrábí chlor. V přírodě se navíc rtuť přeměňuje na ještě toxičtější metylrtuť, která snadno proniká placentou až do mozku. Většina spotřeby rtuti připadá na těžbu zlata a průmyslovou výrobu chloru a baterií. Evropská unie připravuje způsoby, jak se jedovatého prvku postupně zbavit. Plánuje se zákaz vývozu rtuti ze zemí EU od roku 2011 a chce podpořit ukončení výroby této látky i uvádění jejích přebytků znovu na trh MILLER, FRIEDLAND (1994). Od roku 2006 byla v EU například úplně zakázána výroba rtuťových teploměrů (<http://home.tiscali.cz/ekoporadenstvi/omezeni%20rtut.htm>).

KALÁČ (1998) také uvádí, že z vody přechází část methylrtuti do vodních organismů (z potravního hlediska zejména ryb, koryšů a měkkýšů). Téměř všechna rtuť nalezená v rybách a v ichtyofágických ptácích z kontaminovaných oblastí, je ve formě methylrtuti (80-100 %). Naproti tomu u mořských savců (tuleni, kytovci) s větším obsahem rtuti bylo zjištěno, že téměř všechna rtuť je anorganická, což znamená, že těmito rybami živící se savci mohou demetylovat organortuťnaté sloučeniny (pravděpodobně v játrech) a ukládat rtuť v anorganické formě.

Rtuť se do organismu ryb dostává potravou přes trávicí ústrojí, žábry a kůží. Ukázalo se, že největší význam v procesu kumulace má vstřebávání z trávicího ústrojí, což dokumentují např. rozdílné hladiny celkového obsahu rtuti ve svalovině a v parenchymatózních tkáních u dravých a nedravých ryb. V tkáních predátorů se obecně vyskytují zvýšené obsahy rtuti. Svědčí o tom rovněž zvyšující se množství rtuti v těchto článcích mořského potravního řetězce : voda –  $0,009 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , fytoplankton a zooplankton –  $0,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , sledovité ryby –  $0,28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (SVOBODOVÁ a kol., 1997).

Obsah rtuti u různých druhů ryb ve stejném prostředí je odlišný. Je to způsobeno jednak různým charakterem přijímané potravy a jednak metabolickými pochody, vlastními pro každý druh. Nejvyšší celkové hodnoty obsahu rtuti jsou zjišťovány u dravých ryb (štika obecná, bolen dravý, candát obecný, okoun říční), které představují konečný článek potravního řetězce. Tyto ryby, zejména jedinci vyššího věku (6-12 let) a hmotnosti, jsou vhodným indikátorem znečištění

daného biotopu rtutí. Ve srovnání s nimi bývá nižší obsah rtuti zjišťován u ryb bentofágních, které jsou potravně a etologicky vázány na dno toku (parma obecná, jelec proudník, cejn velký) SVOBODOVÁ a kol. (1987).

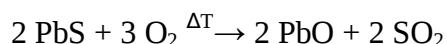
Toxicita rtuti se mění v závislosti na její formě. Anorganická rtuť špatně prochází bariérou představovanou krevním řečištěm, nevstřebává se rovněž ani placentou, ani mozkovými tkáněmi, takže toxický účinek se nejvíce projevuje u ledvin a jater. Rtuť se váže snadno na atomy síry membránových proteinů a tím mění transport esenciálních iontů, sacharidů a mění buněčnou osmoregulaci, což vede ve svém důsledku k odumírání buněk v játrech a ledvinách. Organické sloučeniny rtuti procházejí velmi snadno do mozkových tkání, zárodku a vajec. V případě otravy organortuťnatými sloučeninami dochází k neurologickým poruchám. Přesný mechanismus účinku rtuti v těchto případech není znám, ale vědci se domnívají, že dochází k vyřazení důležitých enzymů z činnosti (KALAČ, 1998).

#### 2.6.4. OLOVO

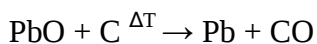
Olovo chemická značka: Pb (*lat. Plumbum*) je těžký toxický kov, který má velmi nízký bod tání a je velmi dobře kujný i tažný a odolný vůči korozi, nízkotavitelný, měkký. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství:  $Pb^{2+}$  a  $Pb^{4+}$  JURSIK (2002). Autor dále uvádí, že za normálních podmínek je olovo odolné a neomezeně stálé vůči atmosférickým vlivům. V kompaktním stavu se na vlhkém vzduchu příliš nemění, pouze zvolna ztrácí lesk a tvoří se na něm šedobílá vrstva oxidů, hydroxidů a uhličitánů. Dobře se rozpouští především v kyselině dusičné, koncentrovaná kyselina sírová jej naopak pasivuje a olovo s ní nereaguje. Kovové olovo velmi dobře pohlcuje Rentgenové záření a slouží proto k odstínění zdrojů tohoto záření v chemických a fyzikálních aparaturách a především v lékařství při ochraně obsluhy běžných medicínálních rentgenů. Jeho slitiny s cínem, antimonem nebo stříbrem vykazují výborné vlastnosti při mechanickém spojování kovových předmětů pájením.

Olovo je v zemské kůře zastoupeno poměrně řídce, průměrný obsah činí pouze 12 - 16 ppm ( $mg \cdot kg^{-1}$ ). Přesto je však jeho obsah větší, než by bylo možno očekávat podle jeho umístění v periodické tabulce prvků. Důvodem pro tento fakt je to, že izotopy olova jsou konečným produktem radioaktivních uranových a thoriové rozpadové řady a obsah olova se proto v zemské kůře postupně zvyšuje. V mořské vodě činí jeho koncentrace pouze asi 0,03 mikrogramu v jednom litru. Elementární olovo se v přírodě vyskytuje pouze vzácně. Nejběžnějším minerálem a zároveň olověnou rudou je sulfid olovnatý (galenit –  $PbS$ ). Dalšími méně běžnými minerály olova jsou cerusit ( $PbCO_3$ ) a anglesit ( $PbSO_4$ ). Dále se olovo často vyskytuje jako doprovodný prvek v rudách zinku a stříbra. Při získávání olova z rudy je obvykle hornina jemně namleta a

flotací oddělena složka s vysokým zastoupením kovu. Následuje pražení rudy, které převede přítomné sulfidy olova na oxidy.



Kovové olovo se pak z praženého koncentráту rud získává běžnou žárovou redukcí elementárním uhlíkem (obvykle koks).



Olovo je z toxikologického hlediska velice významným prvkem. Ani ne tak svými akutními účinky, které jsou relativně slabé (otravu vyvolají například až 2-3 g octanu olovnatého - „olovnatý cukr“, smrtelnou dávkou je pro člověka 20 až 25 g), jako spíš účinky chronickými. Olovo se v organismu hromadí a vyvolává chronickou otravu. Olovo, společně s mědí a rtutí, má afinitu k atomům síry a dusíku, což vede k ovlivnění funkce některých enzymů. Olovo má tendenci se kumulovat v kostní dřeni a tím snižovat tvorbu červených krvinek, což může vést až k anémii. Příčinou je inhibice enzymů katalyzujících syntézu hemu ([www.priroda.cz/clanky](http://www.priroda.cz/clanky)).

Do životního prostředí se podle (METCALFE, 2003) dostává ročně 180 000 tun olova a to převážně z :

- těžby a úpravy železných a neželezných rud (30% celkových emisí olova),
- spalování uhlí a topných olejů (4,5% celkových emisí olova),
- spalování odpadů a dřeva (1% celkových emisí olova),
- různé jiné zdroje (např. nátěry, baterie atd. 3,5% celkových emisí olova),
- spalovací motory (před rokem 1989 to bylo 61% celkových emisí olova).

Vyšší hladina olova ve vodním ekosystému ukazuje na těžební aktivity v blízkém okolí. Olovo se kumuluje v sedimentu, kde může podléhat mikrobiální methylaci na organoolovnaté sloučeniny. Tato methylace je však pomalejší než u rtuti. Soli olova se rozpouštějí ve vodě za tvorby kationtu  $\text{Pb}^{2+}$  a tento proces je závislý na pH. Organické a anorganické ligandy přítomné ve vodě a schopné vytvářet s olovem komplexy mohou významně snižovat obsah toxických volných iontů (EREL a kol, 1994).

Olovo lidé využívají od dávnověku. Jeho rudy jsou poměrně dobře dostupné, snadno z nich lze získat kovovou slitinu a oxidačním tavením (kupelací) z ní oddělit stříbro. Ve starověkém Egyptě se využívaly slitiny olova a mědi. Snadná slévatelnost olova se zlatem byla v Egyptě spojena s podvodnými praktikami při padělání zlatých předmětů, zvláště prstenů. Kromě řemeslníků s olovem pracovali (v mnoha civilizacích) také alchymisté. Ti záhy poznali, že je olovo jedovaté, neboť produkty svých reakcí nezřídka ochutnávali. Alchymistické rukopisy staré Číny bezděčně popisují příznaky akutní otravy olovem po požití „elixíru nesmrtelnosti“, do nějž

se olovo přidávalo. Římská doba s pokročilejšími technologiemi široce využívala olova i jeho sloučeniny, a tak se lidé dostávali do těsnějšího styku jak s tímto prvkem, tak s jeho sloučeninami. Staří Římané si jedovatosti těchto látek byli vědomi, avšak nebezpečí plynoucí z jejich užívání podceňovali. Přehlíželi totiž účinek dlouhodobého působení malých dávek, vedoucích k chronickým otravám. Římu se stala osudnou záliba ve víně. Víno (nápoj kyselé reakce) se skladovalo v olověných nádobách, pozvolna rozpouštělo jejich stěny a jedovaté složky se dostávaly do nápoje. Do vína se navíc přidával octan olovnatý („olověný cukr“), který má sladkou chuť a zároveň zastavuje nežádoucí kvasné reakce. Zvláště bohatí Římané proto trpěli pokročilými formami otravy olovem, které se projevují demencí, nepřičetným chováním a šílenstvím, jak bylo zaznamenáno např. u císařů Nerona a Kaliguly. Méně výrazné příznaky otravy olovem, totiž zasmušilost, málomluvnost, snížená sexuální výkonnost, popř. sterilita, byly mezi aristokraty rozšířené. Méně majetní občané zas byli ohrožováni vodou rozváděnou olověným potrubím. Trubky byly účinkem vzduchu rozpuštěného ve vodě uvnitř pokryty vrstvou nerozpustných sloučenin na bázi hydroxidů a uhličitánů olovnatých. Bezpečné nebyly ani olověné nádoby na skladování potravin, škodit mohlo i olůvko, které bylo při psaní v kontaktu s pokožkou. Do olova se zalévaly různé předměty, fixovaly se jím do kamene. V dobách nevalné situace státní pokladny sloužilo olovo státu jako mincovní kov pro znehodnocování měny. Při těžbě a zpracování olověných rud i v honbě za stříbrem, provázejícím olovo, byl značný počet lidí vystaven přímému působení jedovatého prachu. Otroci vystavovaní tak nelidským podmínkám se nedoživali vyššího věku. Nepříznivý vliv olověných hutí na lidské zdraví byl tak výrazný, že bylo na území pozdní říše římské zpracování olova zakázáno a přesunuto do provincií (NAVRÁTIL, ROHAVEC, 9/2006).

### 2.6.5. IZOTOPY OLOVA

Olovo se vyskytuje převážně ve formě čtyř stabilních izotopů  $^{208}\text{Pb}$  (54%),  $^{206}\text{Pb}$  (24%),  $^{207}\text{Pb}$  (23%),  $^{204}\text{Pb}$  (1%) (MONNA (1999), LONG (1999)). Radiogenní izotopy  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  jsou produkty rozpadu  $^{235}\text{U}$  - aktiniová rozpadová řada ( $^{207}\text{Pb}$ ),  $^{238}\text{U}$  – uran-radiová rozpadová řada ( $^{206}\text{Pb}$ ), a  $^{232}\text{Th}$  – thoriové rozpadové řady ( $^{208}\text{Pb}$ ). Izotop  $^{204}\text{Pb}$  je zástupcem olova vzniklého mimo radioaktivní rozpadové řady. Olovo, vyskytující se v přírodních rudách vykazuje tedy odlišný vzájemný poměr jednotlivých izotopů v závislosti na místě svého původu. Této skutečnosti lze v jistých případech využít k vysledování původu olova (obvykle archeologické vzorky) metodou hmotnostní spektrometrie. Uvedená technika určí velmi přesně vzájemné zastoupení jednotlivých izotopů olova a porovnáním s tabelovanými hodnotami pro známé lokality těžby olověných rud lze s velkou mírou pravděpodobnosti určit původ

vyšetřovaného olověného materiálu. Také se v současné době této metody používá při určení původu zvýšeného množství olova v říčních a mořských sedimentech nebo analýzy poletavého prachu, kde se autoři pokoušejí vytipovat hlavní zdroje atmosférického znečištění (NAVRÁTIL a kol., 2004).

Při zjišťování přesného poměru jednotlivých jaderných izotopů ve vzorku je především zapotřebí dosáhnout značně velké přesnosti a správnosti získaných dat, protože prakticky se vyskytující rozdíly v těchto poměrech jsou obvykle značně malé – i difference v řádu jednotek nebo desetin procenta v poměru vzájemného zastoupení může hrát významnou roli při interpretaci dat. Proto jsou pro tyto účely obvykle využívány mnohem dražší hmotové spektrometry, které se vyznačují stabilnějším signálem a vyšší přesností měření, protože u nich odpadá zdroj většiny šumu přístrojů ICP-MS a to plazmové buzení iontů. Přesto však lze i technikou ICP-MS dosáhnout velmi kvalitních dat i když obvykle za cenou značného prodloužení doby analýzy a nutnosti různých matematických korekcí získaných údajů JARVIS, GRAY, HOUK (1992).

Rozpad uranu a thoria na stabilní izotopy olova se v geochemii používá pro datování hornin také uvádí MONNA (1997). Dva radioaktivní izotopy  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 22$  let) a  $^{212}\text{Pb}$  ( $t = 10$  hodin) mohou upřesnit jaké izotopy jsou používány při stopovacích experimentech. Izotop  $^{210}\text{Pb}$  je též používán pro datování recentních procesů (např. jezerních sedimentů či rašeliníšť).

TEUTSCH (2001) uvádí, že při zjišťování přesného poměru jednotlivých jaderných izotopů ve vzorku je především zapotřebí dosáhnout značně velké přesnosti a správnosti získaných dat, protože prakticky se vyskytující rozdíly v těchto poměrech jsou obvykle značně malé – i difference v řádu jednotek nebo desetin procenta v poměru vzájemného zastoupení může hrát významnou roli při interpretaci dat. Proto jsou pro tyto účely obvykle využívány mnohem dražší hmotové spektrometry, které se vyznačují stabilnějším signálem a vyšší přesností měření, protože u nich odpadá zdroj většiny šumu přístrojů ICP-MS a to plazmové buzení iontů. Přesto však lze i technikou ICP-MS dosáhnout velmi kvalitních dat i když obvykle za cenou značného prodloužení doby analýzy a nutnosti různých matematických korekcí získaných údajů.

Metoda je, jak potvrzuje ETTLER a kol. (2003) využívána k určení rozsahu a původu kontaminace a je založena na existenci rozdílů v izotopovém složení mezi přírodními a průmyslovými materiály obsahujícími olovo (např. důlní a hutní odpady vznikající při těžbě a zpracování olověných rud, exhalace z tepelných elektráren, spalování olovnatého benzínu apod.).

## 2.6.6. TĚŽKÉ KOVY V SEDIMENTECH

Sedimenty vodních toků a nádrží nazývají někteří autoři také jako půdu (HRAŠKO a BEDRNA, 1998). Složení těžkých kovů obsažených v matečné hornině je závislé na stupni jejího zvětrávání. Dalšími, spíše vnitřními faktory, ovlivňujícími složení iontů v půdách jsou například: pH, obsah humusových látek, redoxní potenciál. Jako vnější faktory lze uvést teplotu, procesy srážení, erozní procesy, obdělávání půdy atd. Kolísání přirozeného obsahu těžkých kovů může být také způsobeno aktuálním stavem podnebí, zejména pak vlhkostí a některými agronomickými zásahy jako je zúrodnování nebo ukládání odpadních kalů do půd (MERIAN, 1991).

V některých případech tvoří kovy unikající do prostředí z antropogenní činnosti pouze část celkového obsahu v půdách, v jiných případech je antropogenní činnost výlučným zdrojem jejich šíření. Velmi často mají zdroje šíření těžkých kovů charakter zdrojů bodových a obohacení prostředí těžkými kovy lokálně převyšuje jejich přirozený obsah v půdách.

Obvykle se těžké kovy v půdách vyskytují jako :

- přirozený obsah matečné horniny, nebo jako minerály sekundárního původu,
- sorbované na výměnných místech, zde se uplatňují oxidy kovů nebo hydroxidy, jílové minerály a organická hmota,
- nerozpuštěné v půdním roztoku vytvářející komplexní látky s anorganickými a organickými ligandy,
- v tělech mikroorganismů, rostlin a živočichů.

Na aktivitu a pohyblivost iontů těžkých kovů má vliv částečně pH, teplota, redoxní potenciál, kationtová výměnná kapacita pevné fáze, kompetitivní efekty iontů vzájemně mezi sebou, vazby anionty, množství a složení půdního roztoku. Protože tyto vlastnosti prostředí se mohou v určitých mezích měnit, je obsah kovů vystaven strukturním změnám (BARROW, 1999). Autor dále dodává, že obecně je přijímáno, že stopové kovy mohou interagovat s jílovými minerály, s oxidy kovů a s organickou hmotou.

### JÍLOVÉ MINERÁLY

TENGLER a NEJEDLO (1995) uvádějí, že jíl je mechanicky usazená, nepevněná jemnozrnná hornina složená z velmi jemných jílových částic. Podle RICHTRA (2005) termín "jílové minerály" nejčastěji označuje ty součástky jílu a příbuzných hornin, které jim dávají jejich charakteristické technologické vlastnosti (plasticitu, sorpční vlastnosti atd.). Tento význam je někdy rozšiřován i na další minerály s vrstevní strukturou, takže jílové minerály v tomto pojetí splývají s fylosilikáty, snad s výjimkou slíd. V běžném významu jsou tedy za jílové minerály

považovány hydratované amorfni nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty a fyloalumosilikáty s extrémně jemnozrnnými částicemi (jen výjimečně nad 0,02 mm). Právě nepatrné rozměry jednotlivých krystalů spolu s jejich vrstevní strukturou dávají jílovým minerálům řadu unikátních vlastností, k nimž patří zejména:

- a) schopnost sorpce a iontové výměny.
- b) schopnost vázat vodu.
- c) chování při zahřívání
- d) reakce s organickými látkami.

PITTER (1999) uvádí, že jílové minerály mají koloidní charakter. Nositelem výměnných vlastností těchto hlinitokřemičitanů jsou povrchové hydroxidové skupiny. V přírodních vodách s hodnotami pH obvykle v rozmezí 6-8 se jílové minerály chovají převážně jako měniče kationtů, protože náboj jejich povrchu je většinou záporný. Jílové minerály vyměňují např. ionty  $\text{Ca}^{2+}$  v roztoku za ionty  $\text{Na}^+$  z krystalové mřížky. Tím lze vysvětlit, proč je u některých podzemních vod, které jsou ve styku s jíly, porušeno obvyklé kvantitativní zastoupení kationtů v pořadí Ca-Mg-Na za pořadí např. Na-Ca-Mg. Měrný povrch jílových minerálů se pohybuje obvykle v desítkách  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a sorpční kapacita obvykle v desetínách až jednotkách  $\text{mmol H}^+$  na 1 g sorbentu.

## **OXIDY KOVŮ**

RICHTER (2005) uvádí, že oxidy vznikají při zvětrávání primárních minerálů nebo mineralizací organických zbytků v půdě. Z celkové hmotnosti půdy zaujímají 10-15%. Jsou to převážně sloučeniny amorfni povahy. Jde zejména o hydratované oxidy železa, hliníku, křemíku nebo manganu. Také tyto sloučeniny vykazují určitou schopnost poutat na svém povrchu živiny do forem pro rostlinu přístupných. Železité a hlinité oxidy a oxihydroxidy (např.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOH}$ ) absorbují vodu, kationty i anionty v závislosti na pH a náboji, podílí se na fixaci fosforečnanů a na agregaci půdy. Rovněž manganaté oxidy a oxihydroxidy jsou v půdách značně labilní a reagují zvláště na změny oxidačních podmínek. Mají vysokou sorpční kapacitu zejména pro těžké kovy (Co, Ni, Pb, Cr, Zn). Oxidy a hydroxidy postupně mohou ztrácet vodu a krystalizovat. Jejich vliv se uplatňuje hlavně ve fyzikálních a fyzikálně chemických vlastnostech půdy.

TEYLOR (1983) publikuje, že existuje šest různých typů oxidů železa, pět typů oxidů hliníku a třináct typů oxidů manganu. Termín oxid zahrnuje i hydratované oxidy. Přítomnost různých oxidů se odráží v barvě sedimentu. Oxidy železa zbarvují půdy od žlutohnědé

u goethitu, po červenou u hematitu. Nejběžnější v sedimentech je goethit. V goethitu je také přítomno více molekul vody, než vyjadřuje vzorec  $\text{FeOH}$ .

## ORGANICKÁ HMOTA

Reakce s organickou hmotou bývají často studovány na příkladu chování mědi a zinku. Ukazuje se, že měď má vysokou afinitu k organické hmotě. V mnohých pracích bylo prokázáno, že do organické hmoty se váže až polovina obsahu mědi (STEVENSON a FITCH, 1981).

McBRIDGE (1989) stanovil řadu kovů s klesající preferencí vazby na organickou hmotu:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$ . Tato sekvence je ovšem jen ilustrativní a je značně závislá na přirozeném obsahu organické hmoty, na užití metodě stanovení frakcionace kovů a na pH v experimentu. Důležitá charakteristika reakcí mezi kovovými ionty a organickou hmotou spočívá ve snížení afinity k iontu se zvyšující se jeho koncentrací v roztoku. Předpokladem toho jevu je rozložení aktivních vazebných míst tak, že existuje malý počet vazebných center s vysokou afinitou k iontu, více je center se střední afinitou k iontu, nejvíce pak center s nízkou afinitou k danému iontu. Autor dále předpokládá, že reakční centra s vysokou afinitou ke kovovým kationtům obsahují sulfhydrylové skupiny v organické hmotě. Z hlediska vlastností a chování organické hmoty lze uvést podstatný fakt, že organická hmota vykazuje různý náboj na povrchu, závislý do velké míry na pH. Na povrchu organické hmoty je množství různých funkčních skupin a jejich disociace je závislá na hodnotě jejich pH. Při nízkém pH bude povrch pozitivně nabitý, při vysokém negativně nabitý. U oxidů a jílových minerálů platí stejné pravidlo rovnováhy jako u jiných nabitých povrchů v sedimentech.

## 2.7. VAZBA TOXICKÝCH PRVKŮ V SEDIMENTECH A MOŽNOSTI JEJICH UVOLŇOVÁNÍ DO VODNÍHO PROSTŘEDÍ

V přírodě se prvky, které jsou vázané velmi slabými fyzikálními vazbami kationtových výměnných centrech povrchu minerálů uvolní do vody po zvýšení koncentrace amonných, vápenatých, hořečnatých a jiných iontů schopných výměny v intersticiálním roztoku, které se do vody dostaly splachy z půd, karbonátových hornin nebo imisemi z ovzduší (BOROVEC, 1994). Autor dále uvádí, že zvýšení acidity v říčním sedimentu, např. kyselými odpadními vodami, má za následek uvolnění prvků do vody nejen vázaných na výměnných centrech minerálů, ale i prvků vázaných v karbonátech a adsorbovaných na organické hmotě. Většina organických látek je za běžných oxických podmínek nestabilní a jen v silně redukčním prostředí dochází k jejich stabilizaci. Autor také zmiňuje, že prvky, které zůstávají v sedimentech i po provedené extrakci, bývají nejčastěji vázané v mřížkových strukturách minerálů. K uvolňování těchto kovů téměř

vůbec nedochází, nebo trvá po velmi dlouhou dobu, a proto nepředstavují pro životní prostředí výraznější ohrožení.

### **2.7.1. FORMY VÝSKYTU TĚŽKÝCH KOVŮ VE VODÁCH**

Podzemní i povrchové vody obsahují vždy stopová množství kovů v závislosti na geologických i antropogenních podmínkách. K obohacení dochází stykem vody s půdou a horninami, to uvádí PAČES (1983) a dodává, že je dnes velmi obtížné rozlišit tzv. přirozené pozadí od antropogenního znečištění. Stopové kovy jsou jak dále autor uvádí v přírodních vodách přítomny v pěti hlavních formách :

1. pravý roztok – obsahující kovy jako ionty, molekuly, iontové páry, komplexy a rozpuštěné organické cheláty,
2. suspenze – tvořená krystalickým materiálem obsahujícím kovy v krystalových strukturách,
3. koprecipitované koloidy – suspendované látky amorfni povahy, v nichž je kov zastoupen jako hydroxid nebo oxid,
4. adsorbované, vyměnitelné kovové ionty – na povrchu jílových částic, kovových koprecipitátů a organických částic,
5. velmi málo rozpustné organické cheláty a anorganické sloučeniny.

PITTER (1990) uvádí, že hledisko diferenciacie mezi rozpuštěnými a nerozpuštěnými formami a mezi jednoduchými a komplexními ionty je při pohledu na toxicitu kovů velmi důležité. Lze považovat za prokázané, že toxicita kovů nezávisí na jejich koncentraci ve vodě, ale především na koncentraci volného iontu kovu. Komplexní ionty je možné považovat za méně toxické v závislosti na hodnotách stability. Čím je komplex stabilnější, tím působí méně toxicky. Výpočet koncentrace iontů v roztoku je možný za předpokladu znalosti hodnoty disociační konstanty dané kyseliny nebo báze (BARROW, 1999).

### **2.7.2. FORMY VÝSKYTU OLOVA A RTUTI VE VODÁCH**

#### **OLOVO**

Nejrozšířenější rudou olova je podle PITTERA (1999) galenit  $PbS$ . Méně rozšířenými rudami jsou anglesit ( $PbSO_4$ ) a cerrusit ( $PbCO_3$ ). Významnějším antropogenním zdrojem olova jsou výfukové plyny motorových vozidel, obsahující rozkladné produkty tetraethylolova, které slouží jako antidetonační prostředek. Dalším zdrojem může být koroze olověných částí vodovodního potrubí, avšak tento zdroj přestává být u nás významný. Ve vodě stagnující v olověném potrubí lze dokázat i stovky olova v 1 litru. Zdrojem olova mohou být

i pájené spoje měděného potrubí. Dalším zdrojem mohou být odpadní vody ze zpracování rud, z barevné metalurgie, z výroby akumulátorů a ze sklářského průmyslu. V přírodních vodách převažuje z rozpuštěných forem výskytu v závislosti na hodnotě pH a koncentraci veškerého oxidu uhličitého především jednoduchý ion  $\text{Pb}^{2+}$  (v kyselé oblasti) nebo :

- hydroxokomplexy (v alkalické oblasti)  $[\text{PbOH}^+]$  a  $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$
- karbonátokomplexy (v neutrální a slabě alkalické oblasti)  $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]$
- dikarbonatokomplexy  $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$
- chlorokomplexy (při velkých koncentracích chloridů)  $[\text{PbCl}_3]^-$
- sulfatokomplexy (při velkých koncentracích síranů)  $[\text{PbSO}_4(\text{aq})]^0$  nebo  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
- organokomplexy (u organicky znečištěných vod)

PITTER (1999) také uvádí rozpustnost olova. V přírodních vodách je rozpustnost olova limitována především rozpustností uhličitanu  $\text{PbCO}_3(\text{s})$  a teprve v alkalické oblasti rozpustností hydroxid-uhličitanu  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})$ . Vylučování  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  přichází v úvahu teprve v silně alkalické oblasti.

## RTUŤ

Hlavní rudou je rumělka ( $\text{HgS}$ ). Kromě toho rtuť v elementární formě doprovází některé jiné sulfidické rudy, při jejichž pražení se dostává do atmosféry. Dalším významným zdrojem rtuti v povrchových vodách jsou atmosférické vody kontaminované spalováním fosilních paliv. Sloučeniny rtuti jsou obsaženy v některých průmyslových odpadních vodách, např. z elektrolýzy  $\text{NaCl}$  amalgámovým způsobem, z organických syntéz (sloučeniny rtuti se používají jako katalyzátory) a z rudných úpraven. V úvahu přicházejí i rtuťnaté pesticidy (především fungicidy), konzervační prostředky (např. ke konzervaci řezných emulzí) a prostředky k moření osiva. Tyto přípravky jsou většinou založeny na organortuťnatých sloučeninách. Vysoká toxicita rtuti vede k postupnému zákazu používání některých rtuťnatých preparátů, takže počet zdrojů kontaminace se postupně zmenšuje. Dalším zdrojem rtuti mohou být sedimenty a půdy, které jsou dlouhodobě ve styku s kontaminovanou vodou. Biogeochemickými přeměnami akumulovaných sloučenin rtuti vznikají jednak těkavé sloučeniny rtuti, které unikají do atmosféry, a dále dochází k vymývání rtuti dešťovými vodami (PITTER, 1999). Jak dále autor uvádí, za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace rtuti asi  $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $0,4985 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Sloučeniny rtuti ve vodách podléhají změnám, a to jak chemickým, tak biochemickým. Může probíhat oxidace i redukce a transformace anorganicky vázané rtuti na organickou a opačně. Některé mikroorganismy mohou methylovat  $\text{Hg}^{\text{II}+}$  na methylrtuť  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

a dále až na dimethylrtuť  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^{2+}$ , která je značně těkavá a může být uvolňována do atmosféry. Zdá se, že jde o detoxikační reakci, kterou jsou organismy schopné zbavit se akumulované rtuti. Methylační a transmethylační reakce jsou v biochemii dobře známé a mohou probíhat i u jiných kovů (např. u As, Se, Sn, pravděpodobně také u Pb, nikoli však u Cd). Tyto reakce probíhají ve větším rozsahu např. v sedimentech obsahujících velké množství bakterií, především za anaerobních podmínek. Bakteriální methylace může však za určitých podmínek probíhat i v aerobních podmínkách, např. v aktivovaném kalu. Pravděpodobně je možná i chemická methylace, která však v přírodním prostředí nedominuje. Methylrtuť se může vyskytovat v různých formách existence, u kterých lze předpokládat různou toxicitu.

## 2.8. VYUŽITÍ SEDIMENTŮ VODNÍCH NÁDRŽÍ

Sedimenty představují materiál, který při vhodných fyzikálních a chemických vlastnostech, jak uvádí GERGL (1995), může být použit nebo upraven pro meliorační a hnojivé účely. Těžbu sedimentu lze provádět dvojím způsobem. Jednak na plné vodě (za provozu nádrže) a klasickým způsobem těžby z rybníčního bahna z vypuštěné a vystokované nádrže. Autor dále uvádí, že metodický postup pro přípravu projektu těžby sedimentu se skládá z : průzkumných prací, fyzikálních a chemických rozborů sedimentů, dále následuje vlastní těžba sedimentu a případná úprava sedimentu.

Z chemických rozborů z hlediska zdravotní nezávadnosti se posuzují tzv. rizikové kovy a jejich obsah v sedimentu. Maximální hodnoty obsahu těžkých kovů v sedimentech udává ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“. Dále se těžkým kovům a jejich přípustným hodnotám věnují např.: Zákon 125/1997 Sb. o odpadech, Zákon 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, Vyhláška 381/2001 Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady, Vyhláška 13/1994 Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu a Nařízení vlády 513 o podrobnostech nakládání s odpady z roku 1992.. Tyto zákony udávají nejenom přípustné hodnoty obsahu těžkých kovů, ale i podmínky úpravy, skladování, zneškodňování, spalování, ukládání na skládky atd.

Vyhláška 294/2005 Sb. věnovaná této problematice přináší při hodnocení bahna zcela nové a progresivní pohledy. Mimo logických analýz zdravotní nezávadnosti připouští i možnost ukládat sediment na povrch terénu, do pískoven, opuštěných dolů, apod.. Zdánlivě velmi efektivní řešení lze podle současných praktických poznatků aplikovat pouze na velké rybníky. Na malých rybnících se při její aplikaci naráží na poměrně složitou a hlavně finančně náročnou

analytiku s využitím tzv. testů toxicity, při kterých se na čtyřech zástupcích rostlinné a živočišné říše (hořčice, řasy, zooplankton, ryby) zkouší zdravotní nezávadnost (GERGEL a kol., 2006).

## 2.9. DALŠÍ POTENCIÁLNÍ ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ RTUTÍ A OLOVEM

Podle ŘÍHY (2004) povodně v roce 2002 měly výrazný vliv na dočasné zlepšení kvality vody v nádrži Lipno v období duben-květen 2003 (kvalita vody dosáhla parametrů takových, jaké byly cca před 10-15 léty), v dalších měsících se kvalita vody postupně zhoršovala na úroveň předchozích let. Dále autor uvádí, že toto se týkalo hlavně fosforu a méně nebezpečných látek. Snížená hladina a v tom důsledku menší množství vody v nádrži se nežádoucím způsobem odrazilo v letních koncentracích látek v nádrži, neboť došlo k nižšímu ředění látek ze zdrojů.

### 2.9.1. ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ A PŮDY

Podle ([www.chmi.cz](http://www.chmi.cz)) jsou zdroje znečišťování ovzduší v souladu s platnou legislativou rozděleny do čtyř kategorií. Podle tohoto rozdělení jsou v rámci Informačního systému kvality ovzduší (ISKO) provozovaného ČHMÚ zavedeny jednotlivé databáze Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší (REZZO), které slouží k archivaci a prezentaci údajů o stacionárních a mobilních zdrojích znečišťování ovzduší. Velké a střední zdroje emisí jsou sledovány jako bodové zdroje jednotlivě, malé zdroje plošně na úrovni obcí, mobilní zdroje liniově na úrovni celé ČR.

- I. Velké zdroje znečišťování - REZZO 1 (cca 2200 zdrojů)
- II. Střední zdroje znečišťování - REZZO 2 (cca 30 000 zdrojů)
- III. Malé zdroje znečišťování - REZZO 3 (emise z lokálních topenišť)
- IV. Mobilní zdroje znečišťování - REZZO 4 (silniční, železniční, vodní a letecká doprava)

## EMISE

Pod pojmem emise se skrývá vypouštění plyných, kapalných, pevných odpadních látek, tepla, hluku nebo radioaktivních látek (BUZEK, 1994).

Autor dále popisuje pojem látky, což jsou jednoduché plynné

- anorganické sloučeniny (oxid siřičitý, dusnatý, dusičitý, uhelnatý, uhličitý, chlorovodík, fluorovodík) nebo
- organické sloučeniny (uhlovodíky, halogenderiváty organických sloučenin - freony, PCB - polychlorované bifenylly)
- látky s obsahem radionuklidů (pokusy s jadernými zbraněmi, havárie jaderných zařízení: nuklidy:  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ...)

- látky obsahující těžké kovy
- látky biologického původu s toxickými účinky (BUZEK, 1994).

## IMISE

STULZ a GÖTZ (1994) uvádějí, že chemické znečišťování půdy je důsledkem působení různých chemických látek. Ty mohou být plynné, kapalné nebo pevné a mohou se přenášet do půd buď přímým transportem člověkem, nebo nepřímo přes hydrosféru nebo atmosféru. Sílení chemizace prostředí vyvolává nepříznivé biochemické změny v půdě (např. sycení půdy pesticidními prostředky, umělými hnojivy), vlivem spadu imisí dochází k silné mineralizaci srážkové vody, k mechanickému ucpávání půdních pórů pevnými a plynnými imisemi a ke změně sorpce půdy.

ATTENBOROUGH (1990) poukazuje na to, že nevhodnou změnou vodního režimu může být půda vysušena nebo nadměrně zamokřena a tak toxické složky emisí mohou ovlivňovat pH půd, makrobiální i mikrobiální život v půdách, působit na uvolňování nebo naopak vázání různých prvků, na strukturu a texturu půd apod. Typickým příkladem je vzrůst obsahu olova v blízkosti frekventovaných komunikací. Olovo se dříve přidávalo ve formě jeho tetraalkylsloučenin do benzínu jako antidetonační přísada umožňující zvýšení výkonu zážehových motorů. Z výfukových plynů se olovo dostává ve formě aerosolových částic do atmosféry a může se šířit do poměrně velkých vzdáleností.

### 2.9.2. KVALITA OVZDUŠÍ V OBLASTI LIPNA A ŠIRŠÍM OKOLÍ

Kvalita ovzduší v této oblasti je nejvíce ovlivňována velkými a malými (plošnými) zdroji znečišťování jak uvádí [www.chmi.cz](http://www.chmi.cz) a ve velkých sídelních aglomeracích neustále rostoucím provozem automobilů. Mezi nejvýznamnější velké zdroje znečišťování ovzduší v oblasti patří Teplárna České Budějovice a.s., Teplárna Strakonice a.s., SILON Planá nad Lužnicí a.s., JČE a.s., Jihostroj a.s. Velešín, závod Energoblok Domoradice, Slévárna a.s. České Budějovice a JIP Papírny Větrní a.s.

Na území této oblasti je v provozu celkem 19 stanic měřících imise (7 stanic ČHMÚ, 5 HS, 2 VÚRV, 5 Ekotoxa). Na území oblasti nebyla vyhlášována žádná varovná a regulační opatření v souvislosti se smogovými situacemi. Z výsledků měření kvality ovzduší vyplývá, že i na území oblasti kraje jsou místa se silně narušeným prostředím. Jedná se především o okresní města a jejich okolí, zejména o České Budějovice, Planá nad Lužnicí a Český Krumlov - Větrní.

### 2.9.3. IMISE TĚŽKÝCH KOVŮ

Těžké kovy v ovzduší představují podle KURFÜRSTA (2000) závažnou potenciální zátěž ostatních složek životního prostředí. Pojem těžké kovy je v oblasti ochrany prostředí používán pro skupinu kovů a metaloidů se specifickou hmotností prvku větší než  $4 \text{ g.cm}^{-3}$ . Patří sem (zejména dle Úmluvy o dálkovém přenosu látek znečišťujících ovzduší – Convention on Long Range Transboundary Air Pollution – CLRTAP) As, Cd, Cr, Cu, **Hg**, Ni, **Pb** a Zn. Tyto prvky nebo jejich sloučeniny jsou již ve stopových koncentracích pro různé složky životního prostředí prokazatelně toxické. Nositelům těžkých kovů v atmosféře jsou částice atmosférického prachu aerosolu. Zdrojem antropogenních emisí těžkých kovů je podle FIALA a kol. (2002) zejména *spalování fosilních paliv* (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Cr), výroba a zpracování železa (Fe, Mn, Cr, Ni, Cd), *metalurgie neželezných kovů* (As, Cd, Cu, Pb, Zn, Hg), *spalovny odpadu* (As, Cd, Cu, Pb, Zn, Hg), *výroba cementu* (As, Cd, Pb, Hg, Ni), *výroba skla* (As, Cd, Pb, Hg, Zn), *elektrolytická výroba chloru a louhu* (Hg) a konečně také doprava – *použití olovnatých benzínů* (Pb).

Obecně je tvorba atmosférických emisí těžkých kovů spojena s vysokoteplotními procesy vzniku par kovů nebo těkavých sloučenin těchto prvků, jejich kondenzace a případně následná chemická transformace. Jde většinou o kovy s nízkými teplotami tání i varu a nízkým výparným teplem. Díky uvedeným procesům vstupu těchto složek do atmosféry, zahrnujícím kondenzaci přesycených par, vznik nukleárních jader a následnou koagulaci těchto nejjemnějších částic, jsou těžké kovy podobně jako například polyaromatické uhlovodíky koncentrovány ve frakci jemných částic atmosférického aerosolu, tj. částic s aerodynamickým průměrem pod  $2,5 \mu\text{m}$ . Částice spadající velikostí do akumulárního modu tvoří nejstabilnější aerodispersní soustavy vyznačující se dlouhou dobou setrvání těchto částic v atmosféře a jejich transportem na velké vzdálenosti KURFÜRST (2000).

### PŘÍRODNÍ ZDROJE EMISÍ RTUTI

Rtuť a její minerály jsou přirozenou součástí zemské kůry a proto lze předpokládat určitou rovnováhu jejího obsahu mezi složkami životního prostředí. Tato rovnováha byla ale narušena intenzivní antropogenní činností, expandující do koloběhu rtuti ve složkách životního prostředí a do potravního řetězce. V koloběhu rtuti má největší význam atmosféra. Přestup rtuti ze zemského povrchu do atmosféry je několikrát větší než přestup mezi kontinenty a oceány. Do atmosféry přestupuje rtuť především ve formě par, zatímco z kontinentů do oceánů přechází rtuť především ve formě solí dvojmocné rtuti. Atmosféra obsahuje vedle hlavních plynných složek, které ji tvoří z 96,6%, též malé množství látek, jejichž koncentrace je řádu mikrogramů v  $\text{m}^3$  a vyskytují se v plynném, kapalném i pevném skupenství. Tyto látky podléhají fyzikálně

chemickým procesům v atmosféře a podílejí se na celkových vlastnostech a změnách atmosféry především v části troposféry (tzn. do výše 15 km). Látky, které vstupují do atmosféry, jsou jednak přírodního původu (např. z biogeochemických cyklů), jednak původu antropogenního (BRETSCHNEIDER, 2001).

Tuhé částice v atmosféře lze rozlišovat podle FIALY a kol. (2002) např. podle původu, velikosti a tvaru chemického složení nebo elektrického náboje. Velikost a hmotnost částic je rozhodující pro dobu setrvání v atmosféře, pro aerosolové částice se udává střední velikost jako Mass Median Diameter (MMD), která má pro rtuť hodnotu 0,6  $\mu\text{m}$  (pro olovo 0,4 a pro kadmium 2  $\mu\text{m}$ ). Částice, které nesou elementární náboj a vznikají kondenzací vysokoteplotních par nebo různými chemickými procesy (např. redukce rtuti, oxidace na sírany nebo dusičnany apod.) se nazývají Aitkenovy částice. Ke vzniku pevných a kapalných částic dochází koagulací nebo narůstáním kondenzovaných částic nebo par. Hrubé částice jsou tvořeny biogenními a lithogenními složkami, jako např. pyly, semena, terigenní produkty větrné eroze pedosféry nebo mořský aerosol, a lze mezi ně zařadit i průmyslové prachy. Transport látek v atmosféře lze rozdělit do tří kategorií:

- *lokální transport* – do 50 km; jedná se o okamžitou dispoziční danou směrem převládajících větrů,
- *regionální transport* – stovky kilometrů, je závislý na meteorologické situaci a probíhají při něm fotodegradační procesy,
- *globální transport* – v rozlišení severní a jižní polokoule Země.

Během transportu dochází k chemickým reakcím a ke změnám charakteru částic. Rtuť se v tomto ohledu chová výjimečně, neboť je schopna transportu na velké vzdálenosti bez chemických změn. Zatímco u ostatních kovů jsou antropogenní emise mnohonásobně vyšší než přírodní emise, v případě rtuti je její přírodní emise srovnatelná s antropogenní. Hlavním zdrojem přírodních emisí rtuti je mořský aerosol a vulkanická činnost. Rtuť obsažená v mořských a jezerních sedimentech se uvolňuje do ovzduší za vzniku metylrtuti a je tak schopna dálkového přenosu. Ideální hladina těžkých kovů v přírodě by byla dána dlouhodobým průměrem jejich rovnovážného rozdělení mezi složky životního prostředí při vyloučení antropogenních zdrojů.

K údajům o emisích rtuti je třeba dodat podle Švédské agentury ochrany ŽP, že rtuť je již od počátku padesátých let zařazována mezi nejnebezpečnější polutanty. Její míra toxických účinků na organismy je předřazována ostatním kovům, např. v pořadí:

Hg >> Cr > V > Ti > Mo >> Cu > Co > Cd > Ni >> Pb >> Zn.

## **ANTROPOGENNÍ ZDROJE EMISÍ RTUTI**

Sledování antropogenních emisí rtuti se zpravidla neodděluje od sledování emisí ostatních kovů jak uvádí KURFÜRST (2000), protože zdroje, až na určité výjimky, jsou totožné. Emise rtuti jsou proto sledovány a vyhodnocovány spolu s ostatními kovy, což z hlediska metodik, používaných pro kvantifikaci a bilanci emisí, není vzhledem k odlišným vlastnostem rtuti zcela korektní. Antropogenní emise těžkých kovů nabývají na významu od doby rozvoje průmyslu, souvisejícího se zavedením parního stroje a s přechodem manufakturní výroby na průmyslovou velkovýrobu, ve značné míře exploatující tuhá paliva. Experimenty založené na stanovení kovů v ledovcových vrstvách, v nichž se kovy ukládaly díky dálkovému přenosu emisí. Snaha kvantifikovat emise znečišťujících látek vedla ke kategorizaci zdrojů podle složení polutantů. Pro případ emisí těžkých kovů byly podrobně klasifikovány různé technologické procesy z hlediska emisí kovů a byly určeny následující hlavní zdroje:

- výroba energie spalováním fosilních paliv
- primární výroba železa a oceli
- sekundární výroba železa a oceli
- primární výroba neželezných kovů
- sekundární výroba neželezných kovů
- výroba ferroslitin, chemický průmysl (výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami)
- výroba skla, těžba uhlí a nerostů aglomerace rud spalování odpadů.

Uvedené kategorie lze dále dělit do podskupin podle konkrétních technologií. Zvláštní kategorií zůstávají výrobky s obsahem těžkých kovů, které samy o sobě nejsou zdroji emisí, pokud se nestanou odpadem. Za nejmočnější zdroje emisí těžkých kovů jsou pokládány spalovací procesy, především pro výrobu elektrické energie a tepla spalováním fosilních paliv. Emise těžkých kovů u těchto zdrojů je určována řadou faktorů:

- matrice uhlí (minerály, obsah chloru, obsah síry, obsah alkalických kovů apod.)
- spalovací technologie (teplota spalování, oxidační podmínky, reakční mechanismy apod.)
- fyzikální vlastnosti popelovin (velikostní frakce popela, schopnost úletu aj.)
- doplňující technologie (např. odsíření, zejména mokkými technologiemi).

Aglomerace rud a metalurgie jsou významnými zdroji emisí těžkých kovů, především prioritně a nejdéle sledovaných kovů olova, kadmia, rtuti a arsenu. Mezi průmyslovými technologiemi je jedním z nejvýznamnějších zdrojů emisí rtuti výroba chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami. U této technologie lze jen s velkými náklady zavést účinná opatření pro omezení emisí, proto se prosazuje její nahrazení technologií membránovou, kde se rtuť nepoužívá.

### **FORMY VSTUPU RTUTI DO OVZDUŠÍ**

Rtuť vstupuje spolu s ostatními těžkými kovy do jednotlivých kategorií několika hlavními cestami, u nichž jako zdroje těžkých kovů můžeme rozlišit:

- substance vstupující do procesů (palivo a zpracovávané suroviny)
- substance z technologií (např. při výrobě chloru a alkálií elektrolysou se rtuťovými elektrodami)
- substance emisí
- substance z odpadů vznikajících v procesech.

Vstup těžkých kovů do životního prostředí nemusí být u jmenovaných kategorií vždy přímo (tzn. bezprostředně) do ovzduší, ale může být zprostředkovaný, zejména přes odpady nebo sekundární prašnost FIALA a kol. (2001) .

### **2.9.4. KOLOBĚH ABIOTENNÍCH PRVKŮ A JEJICH VLIV NA ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

Člověk nezasahuje pouze do cyklů biotenních prvků jak uvádí MOLDAN (1990), ale urychluje a ovlivňuje i oběhy mnohých abiotenních prvků, včetně toxických kovů Pb, Hg, Cd, atd., radioaktivních prvků jako např. stroncia <sup>90</sup>Sr, dokonce uměle připravených příliš stálých sloučenin jako pesticidů a jejich reziduí.

Také STULZ a GÖTZ (1994) varují, že množství těchto látek se v živých organismech a v jejich prostředí výrazně zvyšuje. Organismy nejsou přizpůsobeny k jejich vylučování a důsledkem jsou poruchy v metabolismech. Nejvyšších koncentrací dosahují proto tyto látky na vrcholech potravní pyramidy. Zvýšený obsah olova byl zjištěn dokonce i v grónských a antarktických ledovcích, jak také uvádí PORRITT (1992).

BAUER (1986) uvádí, že zdrojem emisí těžkých kovů (Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Zn, V) jsou různé průmyslové podniky, u olova a kadmia navíc též doprava. Mnohem větší množství než se obvykle předpokládá, se uvolňuje při spalování fosilních paliv, zvláště hnědého uhlí a asfaltů. Hnojením půd pravidelnými a stále stupňovanými dávkami přírodních fosfátů se zvyšuje také obsah doprovodných fluoridů. Masovým rozšiřováním a aplikací nejrozličnějších chemických látek

se podle FORMANA a GORDONA (1993) znečišťuje ovzduší, půda a voda, a to ve velkém měřítku a dodávají, že většina chemikálií je uměle připravena, a proto se v přírodě obtížně začleňují a vyvolávají nečekané reakce. Nejsou to pouze odpady, ale i např. průmyslová hnojiva, čisticí prostředky, plasty, chemické komponenty toaletních a kosmetických prostředků, ale i zhruba 4 000 chemických látek užívaných dnes jako léky. Organismus nemá pro mnohé vypracován mechanismus zneškodnění a vyloučení z těla.

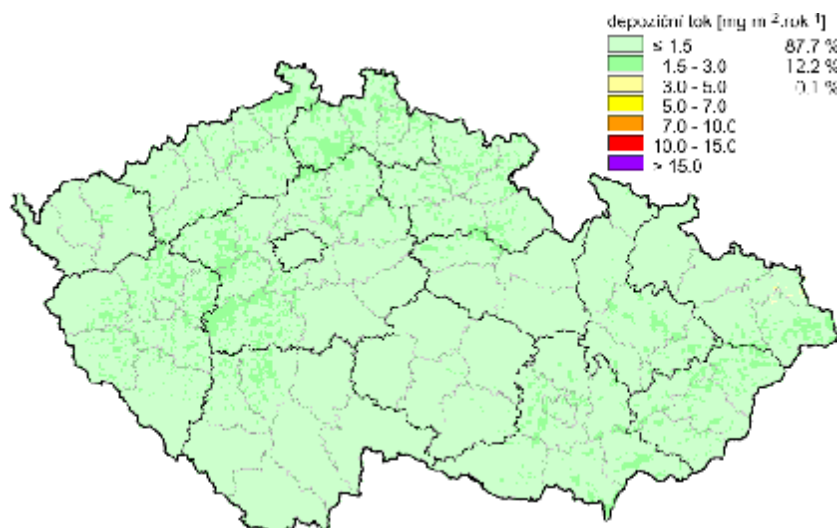
Specifické negativní vlivy dnešního zemědělství a lesnictví na prostředí jsou spojeny podle MERGELA (2005) zvláště s rozvojem mechanizace, chemizace a specializace výroby a s její koncentrací. Široké využívání těžkých mechanismů při pracích narušuje půdní struktury a výrazně zvyšuje předpoklady pro větrnou i vodní erozi. Neuvážená chemizace zamořuje, podle autora, prostředí biocidy či pesticidy, jako jsou :

- herbicidy - prostředky proti plevelům
- fungicidy - proti houbám a plísním
- insekticidy - proti hmyzu
- rodenticidy - prostředky proti hlodavcům atd.

Důsledky se pak projevují v půdě, podzemních vodách, ve skladbě a funkcích ekosystémů i v životě člověka. Roste objem odpadů z výroby

- do ovzduší - exhalace čili emise
- do vod - průmyslové odpadní vody
- na úkor půdy - skládky kalů a odpadů

Atmosférická depozice je, jak udává ŘÍHA (2005), přenos (tok) látek z atmosféry k zemskému povrchu vyjádřený jako hmotnost sledované látky na jednotku plochy za určitou časovou jednotku (zpravidla se používá jednotek  $\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$  nebo  $\text{kg.km}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ ). Jedná se o velice důležitý proces samočištění atmosféry, který umožňuje látkám v ovzduší přecházet do jiných složek prostředí (hydrosféry, pedosféry, litosféry, kryosféry, biosféry), pro něž ovšem může představovat významný vstup znečišťujících látek. Bez působení tohoto důležitého procesu by docházelo ke kumulaci látek v atmosféře. Atmosférická depozice má, jak dále autor uvádí, složku suchou a mokrou. Složka mokrá je spojena s atmosférickými srážkami - ať už vertikálními (děšť, sníh, kroupy) nebo či horizontálními (námraza, jinovatka, mlha). Složka suchá (obrázek č.5) představuje depozici tuhých látek a plynů. Mokrá atmosférická depozice je dějem epizodickým, zatímco depozice suchá probíhá neustále.



Obr.č.5: Suché roční depozice olova 2005 (<http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html>)

Suchá depozice převládá v blízkosti emisních zdrojů, tedy ve městech, v průmyslových aglomeracích a v jejich blízkosti, zatímco depozice mokrá je významnější v tzv. pozadových oblastech (tedy v oblastech bez významných vlastních zdrojů).

Dosud nejlépe poznanou složkou atmosférické depozice je *vertikální mokrá depozice*, která se poměrně snadno měří. Spočte se podle jednoduchého vztahu :

$$D = c_i \cdot P$$

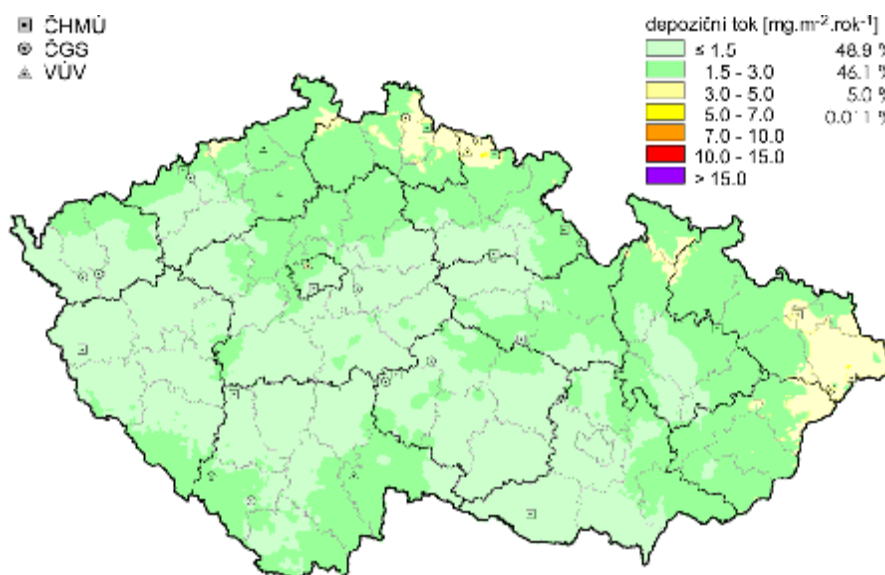
kde  $c_i$  je- průměrná koncentrace měřené složky (průměr vážený srážkovým úhrnem)

P je - srážkový úhrn za vyčíslované časové období (zpravidla rok).

Z uvedeného vzorce je zřejmé, že i v relativně velmi čistých oblastech mohou být hodnoty mokré depozice značně vysoké, což je dáno vysokými ročními srážkovými úhrny (platí zejména pro horské stanice). Suchá depozice se zjišťuje výpočtem z naměřené koncentrace sledované látky a její depoziční rychlosti (ta je zjištěna experimentálně a nabývá různé hodnoty pro oblasti s různým vegetačním pokryvem, nejhrubším rozlišením jsou oblasti bezlesé a lesnaté).

*Depozice horizontální*, která může nabývat značného významu zejména ve vyšších nadmořských výškách (udává se zhruba nad 800 m n.m.), se měří pouze výjimečně ŘÍHA (2005). Atmosférické srážky obsahují v různých koncentracích prakticky veškeré látky, které se v atmosféře vyskytují. Tyto látky se do srážek dostávají v podstatě dvěma různými procesy nazývanými "*vypršení*" (*rainout*) a "*vymývání*" (*washout*). Při "*vypršení*" jak dále publikuje autor dochází k tomu, že znečišťující látky působí jako kondenzační jádra přímo při vzniku

atmosférických srážek, při "vymývání" jsou pevné částice i plyny zachycovány již padajícími dešťovými kapkami či sněhovými vločkami pod oblaky při průchodu troposférou.



Obr. č.6: Mokrá roční depozice olovnatých iontů 2005 (<http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz>)

Po roce 1997 lze pozorovat pokles mokré depozice olova až o 20 %, úroveň hodnot se ustálila v roce 2000. Mapová zobrazení mokré depozice (obrázek č.6) těžkých kovů ukazují plošné i hodnotové snížení depozic, nejvyšších hodnot přitom depozice dosahují stejně jako v minulých letech v horských oblastech Krušných hor, Jizerských hor, Krkonoš a Orlických hor. V oblasti Šumavy dosahuje hodnota mokré depozic snížených hodnot, ukazuje na pokles mokré depozice řady složek v 2. polovině 90. let ŘÍHA (2005).

Ekosystémy mohou být poškozovány spadem některých těžkých kovů jak uvádí VRBA, HRUBEŠ (2006), například olova. Dnes je to již problém prakticky celosvětový. Důvodem je znečišťování ovzduší odpady průmyslu a dopravy. Toto znečištění dosahuje již globálních rozměrů, takže alespoň stopy těžkých kovů nacházíme nejen ve vysokohorských oblastech, ale také v oblastech považovaných za čisté přírodní lokality. Pokud nebude ovzduší těchto látek zbaveno, a nic dosud nenasvědčuje tomu, že by se tak mohlo stát, nezbyvá než stav ovzduší monitorovat. Pokud se obsah těžkých kovů v půdě lokálně zvýší natolik, že může být ohrožena půdní úrodnost, je možné tyto negativní důsledky alespoň částečně omezit aplikací alkalických humátů. Humáty tak spolu s kovy vytvářejí nerozpustné komplexy, v nichž jsou těžké kovy dočasně inaktivovány. Detoxikační působení humusových látek však vyžaduje další výzkum. Obecně je problematika likvidace nebo inaktivace xenobiotických látek v půdě nedostatečně vyřešena. Je třeba si však uvědomit, že jakmile cizorodé látky vstoupí do ekosystému, je prakticky nemožné je z něj odstranit.

OUTRIDGE a NOLLER (1991) poukázali, že příjem těžkých kovů a jejich zadržování makrofyty je řízen čtyřmi hlavními faktory :

- o geochemií sedimentu
- o fyzikálně-chemickými vlastnostmi vody
- o fyziologií rostlin
- o genotypovými rozdíly

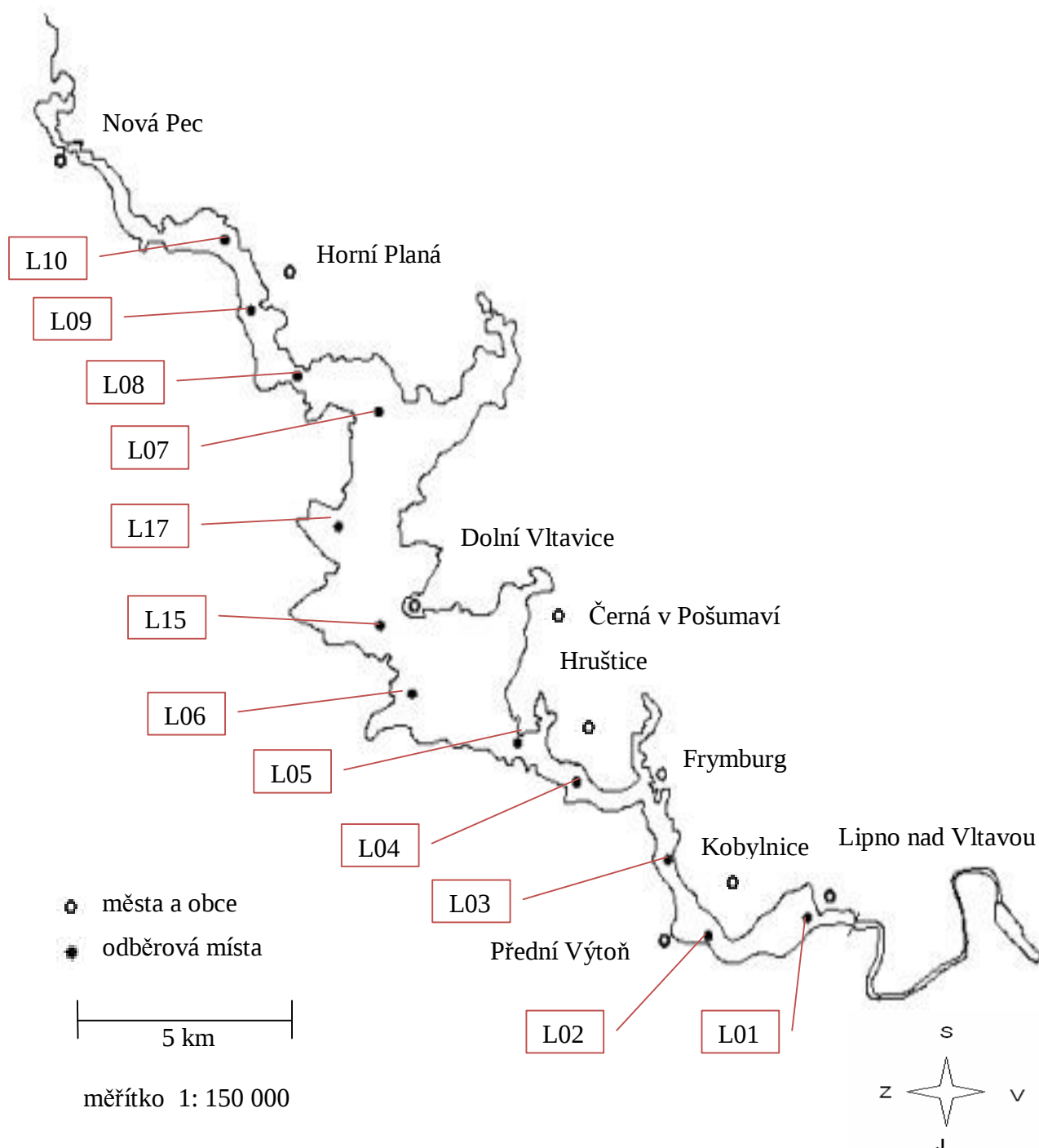
První dva určují formu kovu v sedimentu a vodách, zatímco poslední dva řídí schopnost rostlin akumulovat pro rostlinu přijatelné formy kovů.

Suchozemské mechy jsou bioindikátory atmosférického spadu. Množství atmosférických spadů prvků lze zjišťovat analýzou mechů (SUCHAR, SUCHAROVÁ, 2005). Suchozemské mechy přijímají vodu a všechny potřebné živiny nadzemními částmi, nikoli přichytnými rhizoidy. Atmosférický spad prvků např. ze sopečné činnosti, prašných bouří a požárů vegetace je pro běžné druhy mechů přirozeným zdrojem potřebných mako- i mikroelementů. Současný atmosférický spad však obsahuje také látky pocházející z lidské činnosti (průmyslové emise, výfukové exhaláty, nestabilní radioizotopy, pesticidy, herbicidy atd.). To vše se uloží v hustém mechovém porostu a po navlhčení dešťovou vodou nebo rosou se část zachyceného spadu rozpustí. Další podíl extrahují organické kyseliny, které vylučují mechové rostlinky do povrchového vodního filmu. Povrch těla mechu není kryt kutikulou ani není inkrustován, takže volné kationty snadno pronikají do pletiva lístků a lodyžek. Především v mezibuněčných prostorech se ionty vážou na funkční slupiny hojně přítomných pektinů. Vazba kationtů s pektinem se může chápat buď jako reakce s polymerem kyseliny za vzniku solí (pektátů), nebo jako adsorpci sorbátu (kationtů) na funkční skupiny sorbentu (katex). O aktuální koncentraci prvků v mechovém segmentu rozhoduje množství biomasy, které narostlo za dobu, po níž byl mech spadu vystaven, a podíl adsorbovaného prvku k jeho celkovému spadu. Produkce nejčastěji používaných bioindikátorů závisí na klimatické oblasti a příliš se nemění (v ČR asi 130-160 g\* m<sup>2</sup> za rok). Účinnost adsorpce se však pro jednotlivé prvky může značně lišit. Závisí na převažující formě atmosférického spadu a na poměrném zastoupení jednotlivých sloučenin prvků v něm. V ČR mechy například adsorbují z celkového ročního spadu téměř veškeré stříbro, rtuť, olovo a antimon, zatímco arzen, síry nebo thoria jen 20-40%. Pomocí převodních koeficientů lze ze zjištěného prvkového složení v mechovém segmentu známého stáří vypočítat průměrný roční spad analyzovaných prvků pro místo, kde mech roste (SUCHAR, SUCHAROVÁ, 2005).

### 3. MATERIÁL A METODIKA

#### 3.1 CHARAKTERISTIKA ODBĚROVÝCH MÍST

Studovaná lokalita, lipenská přehrada, je součástí vltavské kaskády a je jejím nejvýše položeným stupněm. Leží v horském terénu, na hranici Národního parku a Chráněné krajinné oblasti Šumava. Odběrová místa na horním toku Vltavy a nádrži Lipno byla vybrána na základě předpokladu o potenciálním zdroji kontaminace olovem a rtutí ze sklárny v Lenoře.



Obr. č.6: Mapa odběrových míst nádrže Lipno ([www.nalipne.cz/bilder/kartelipno\\_gesamt.jpg](http://www.nalipne.cz/bilder/kartelipno_gesamt.jpg))

### 3.1.1. ÚDOLNÍ NÁDRŽ LIPNO

#### HRÁZ

Mezi odběrová místa hráze byla zařazena odběrová místa L01, L02 a L03. Odběrové místo L01 se nachází v hloubce 17,1 m, je označováno místním názvem „U Nováčků“ a hloubka sedimentu zde dosahovala 25 cm. GPS souřadnice tohoto místa jsou uvedeny v tabulce č.1. a je také znázorněno na mapě odběrových míst (obrázek č.7). Další odběrové místo se nachází v hloubce 16,7 m je nazváno „U kempu Kobylnice“ a je zachyceno na mapě odběrových míst pod označením L02 (obrázek č.1-fotodokumentace v přílohách), hloubka odebraného sedimentu zde dosahovala 23 cm a GPS souřadnice jsou uvedeny v tabulce č.1. Poslední odběrové místo, u hráze nádrže Lipna, se nachází v hloubce 16,9 m, kde výška sedimentu byla 28 cm. Toto odběrové místo označené jako L03 je nazváno „Loděnice – Kobylnice“ je také zachyceno na obrázku č.7. pod označením L03 a jeho GPS souřadnice jsou uvedeny v tabulce č.1.

#### STŘEDNÍ ČÁSTI LIPNA

Mezi odběrová místa střední části Lipna byla zařazena odběrová místa : L04, L05, L06 a L15. První odběrové místo se nachází v hloubce 11,4 m s výškou odebraného sedimentu 24 cm pod názvem „Hruštice 1“ a toto odběrové místo má GPS souřadnice, které jsou uvedené v tabulce č.1 a je znázorněno na mapě odběrových míst (obrázek č.7) pod označením L04. Odběrové místo s označením L05 (obrázek č.7 a obrázek č.2-fotodokumentace přílohy) se nachází v hloubce 12,7 m s výškou sedimentu 45 cm a názvem „Hruštice 2“ a má GPS souřadnice, které jsou také uvedeny v tabulce č. 1. Poslední odběrové místo ve střední části Lipna je označeno L06 s hloubkou sedimentu 45 cm a GPS souřadnicemi (tabulka č. 1). Toto odběrové místo se nachází v hloubce 12,0 m a je nazváno „Hruštice 3“, je také zachyceno na mapě odběrových míst (obrázek č.7). Odběrové místo L15 je nazváno Lipno – Račanská zátoka s hloubkou sedimentu 30 cm. Toto odběrové místo je také zachyceno na mapě odběrových míst č.7 pod označením L15 a jeho GPS souřadnice zachycuje tabulka č.1. V neposlední řadě byl také odebrán jeden vzorek rašeliny z plovoucího ostrova u Račinské zátoky, který byl označen L17.

#### VTOKOVÁ ČÁST

Odběrová místa u vtokové části Vltavy do údolní nádrže Lipna byla zvolena čtyři a to odběrová místa L07, L08, L09 a L10. První odběrové místo v této oblasti je označeno L07 s GPS souřadnicemi (tabulka č.1) a výškou odebraného sedimentu 27 cm, které se nachází v hloubce 6,7 m a je nazváno „kemp Karlovy Dvory“, pod označením L07 je znázorněno také na mapě odběrových míst – obrázek č.7. Druhé odběrové místo v této oblasti je L08 s názvem „Jenišov – přístav“ v hloubce 5,3 m, s GPS souřadnicemi viz tabulka č.1 a hloubkou sedimentu 40 cm, je také zachyceno na mapě odběrových míst (obrázek č.7). Dalším odběrovým místem je místo L09

„přívaz Bližší Lhota“ nacházející se v hloubce 6,4 m, s výškou odebraného sedimentu 33 cm a GPS souřadnicemi viz tabulka č.1, i toto odběrové místo je znázorněno na obrázku č. 7 a v příloze fotodokumentace obrázek č.3. Poslední odběrové místo u vtokové části Vltavy do údolní nádrže Lipna je „srdce Vltavy“, nachází se v hloubce 4 m, výška odebraného sedimentu byla 18 cm a GPS souřadnice jsou uvedeny v tabulka č.1, toto odběrové místo je označeno L10 pod tímto označením je také znázorněno na mapě odběrových míst (obrázek č. 7).

Tabulka č.1: GPS souřadnice odběrových míst

| Číslo vzorku | Hloubka profilu sedimentu | Označení odběru    | Místní název           | Souřadnice GPS |             | Hloubka odběrového místa |
|--------------|---------------------------|--------------------|------------------------|----------------|-------------|--------------------------|
|              |                           |                    |                        | X (N)          | Y (OE)      |                          |
| 654/1        | 0-5                       | LO1<br>(sedimenty) | U Nováčků              | 48° 37,767´    | 14° 12,520´ | 17,1 m                   |
| 654/2        | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/3        | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/4        | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/5        | 21-25                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/6        | 0-5                       | LO2<br>(sedimenty) | U kempu Kobylnice      | 48° 37,900´    | 14° 12,396´ | 16,7 m                   |
| 654/7        | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/8        | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/9        | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/10       | 21-23                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/11       | 0-5                       | LO3<br>(sedimenty) | U loděnice - Kobylnice | 48° 37,930´    | 14° 12,205´ | 16,9 m                   |
| 654/12       | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/13       | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/14       | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/15       | 21-25                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/16       | 26-28                     | LO4<br>(sedimenty) | Hrušnice 1             | 48° 40,268´    | 14° 06,429´ | 11,4 m                   |
| 654/17       | 0-5                       |                    |                        |                |             |                          |
| 654/18       | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/19       | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/20       | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/21       | 21-24                     | LO5<br>(sedimenty) | Hrušnice 2             | 48° 40,340´    | 14° 06,391´ | 12,7 m                   |
| 654/22       | 0-5                       |                    |                        |                |             |                          |
| 654/23       | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/24       | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/25       | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/26       | 21-25                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/27       | 26-30                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/28       | 31-35                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/29       | 36-40 drn                 |                    |                        |                |             |                          |
| 654/30       | 41-45                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/31       | 0-5                       | LO6<br>(sedimenty) | Hrušnice 3             | 48° 40,546´    | 14° 06,267´ | 12,0 m                   |
| 654/32       | 6-10                      |                    |                        |                |             |                          |
| 654/33       | 11-15                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/34       | 16-20                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/35       | 21-25                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/36       | 26-30                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/37       | 31-35                     |                    |                        |                |             |                          |
| 654/38       | 36-40 drn                 |                    |                        |                |             |                          |
| 654/39       | 41-45                     |                    |                        |                |             |                          |

Tabulka č.1: GPS souřadnice odběrových míst - pokračování

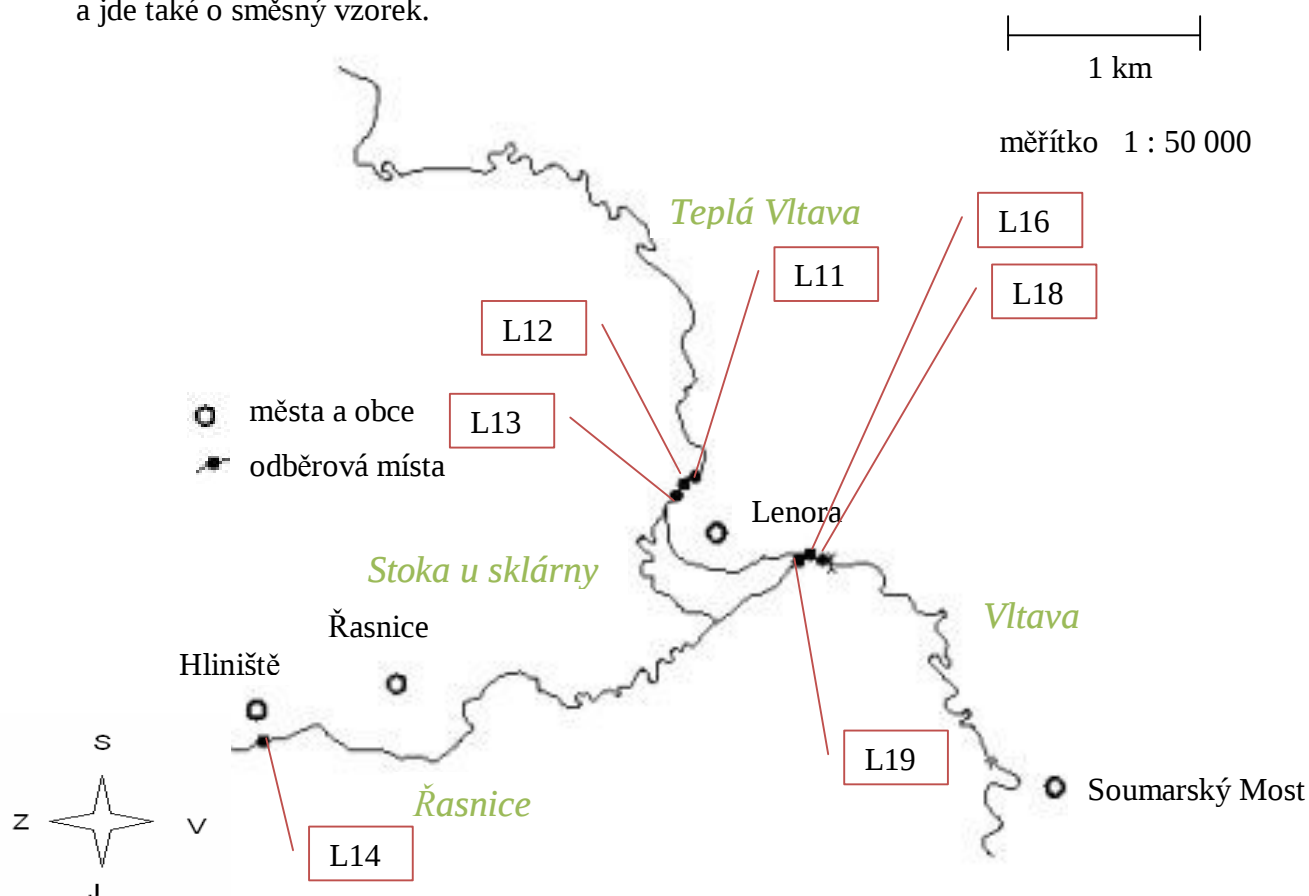
|        |           |                    |                                            |             |             |       |
|--------|-----------|--------------------|--------------------------------------------|-------------|-------------|-------|
| 654/40 | 0-5       | LO7<br>(sedimenty) | kemp<br>Karlovy<br>Dvory                   | 48° 44,751′ | 14° 02,647′ | 6,7 m |
| 654/41 | 6-10      |                    |                                            |             |             |       |
| 654/42 | 11-15     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/43 | 16-20     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/44 | 21-25     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/45 | 26-29     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/46 | 0-5       | LO8<br>(sedimenty) | Jenišov -<br>přístav                       | 48° 44,927′ | 14° 01,594′ | 5,3 m |
| 654/47 | 6-10      |                    |                                            |             |             |       |
| 654/48 | 11-15     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/49 | 16-20     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/50 | 21-25     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/51 | 26-30     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/52 | 31-35     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/53 | 36-40 drn |                    |                                            |             |             |       |
| 654/54 | 0-5       | LO9<br>(sedimenty) | přívaz<br>Bližší Lhota                     | 48° 45,463′ | 14° 00,980′ | 6,4 m |
| 654/55 | 6-10      |                    |                                            |             |             |       |
| 654/56 | 11-15     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/57 | 16-20     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/58 | 21-25     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/59 | 26-30     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/60 | 31-33     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/61 | 0-1       | L10<br>(sedimenty) | srdce<br>Vltavy                            | 48° 46,404′ | 14° 00,314′ | 4,0 m |
| 654/62 | 2-5       |                    |                                            |             |             |       |
| 654/63 | 6-10      |                    |                                            |             |             |       |
| 654/64 | 11-15     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/65 | 16-18     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/78 | 0-5       | L15<br>(sedimenty) | Lipno –<br>Račinská<br>zátoka              | 48° 42,683′ | 14° 03,118′ |       |
| 654/79 | 6-10      |                    |                                            |             |             |       |
| 654/80 | 11-15     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/81 | 16-20     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/82 | 21-25     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/83 | 26-30     |                    |                                            |             |             |       |
| 654/90 | směsný    | L17<br>(rašelina)  | plovoucí<br>ostrov u<br>Račinské<br>zátoky | 48° 41,390′ | 14° 03,765′ |       |

### 3.1.2. HORNÍ TOK VLTAVY

Odběrová místa na horním toku Vltavy byla zvolena v kempu nad Lenorou, kde byly odebrány celkem tři vzorky, dále v Řasnici v Hliništi a ve Vltavě pod Lenorou nad dřevěným mostem, kde byly získány pouze směsné vzorky pod označením L16. Dále byly také odebrány vodní rostliny *Potamogeton* sp. z Vltavy nad dřevěným mostem, tento směsný vzorek byl označen L18 a také ze stoky u sklárny v Lenoře (*Batrachospermum* sp.), který byl označen L19.

První odběrové místo v kempu nad Lenorou je označeno L11 (obrázek č.4 v přílohách fotodokumentace) a výška odebraného sedimentu v tomto odběrovém místě dosahovala 20 cm. Toto odběrové místo je také znázorněno na mapě odběrových míst obrázek č.8. Druhé odběrové

místo v kempu nad Lenorou, kde výška odebraného sedimentu dosahovala 18 cm je označeno L12. Toto odběrové místo je také znázorněno na mapě odběrových míst č.8. Poslední odběrové místo v kempu nad Lenorou, kde byl odebrán směsný vzorek je také pod označením L13 znázorněno na mapě odběrových míst č.8. Odběrové místo v Řasnici v Hliništi je označeno L14 a jde také o směsný vzorek.



Obr.č.8: Mapa odběrových míst horního toku Vltavy (<http://www.mapy.cz/#x=129122304@y>)

### 3.1.3. LESNÍ PŮDA

Pro úplnost a zpřesnění výsledků byly zvoleny také odběry lesní půdy a to v okolí Lenory, Horní Plané, Karlových Dvůrů a půda od Olešníka u Českých Budějovic, jakožto silně antropogeně znečištěná půda (Mape Mydlovary).

První odběrové místo, označeno L20, je vzorek lesní půdy získaný u Lenory, v kterém jsou zastoupeny půdní horizonty L, F, H, A1, a A2. Dalším odběrovým místem lesní půdy je Horní Planá (L21), kde se nacházely horizonty L, F, H, A,. V Karlových dvorech, kde byl odebrán vzorek označený jako L22, se vyskytovaly tyto půdní horizonty : L, F, H, A. Pod označením L 23 je odběrové místo lesní půdy u Olešníka s půdními horizonty F, H, A1, A2 a A3.

Také byla odebrána půda z pole u Olešníka a to z pole u vrtu HV-12. U Olešníka byla také odebrána půda z pole u průsaku. Jako poslední vzorek byla odebrána zahradní půda u Mydlovar.

### **3.2. ODBĚR A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ**

Vzorky byly odebrány 31.7.2006 pomocí speciální vzorkovací sondy (obrázek č.5-fotodokumentace-přílohy). Při odběru půdních vzorků byly vzorkovány všechny půdní horizonty, které byly označeny a uschovány v igelitových sáčkích. Při odběru vodních sedimentů byly vzorky po 5 cm uloženy do plastových vzorkovnic a řádně označeny. Vzorky byly převáženy v chladících boxech.

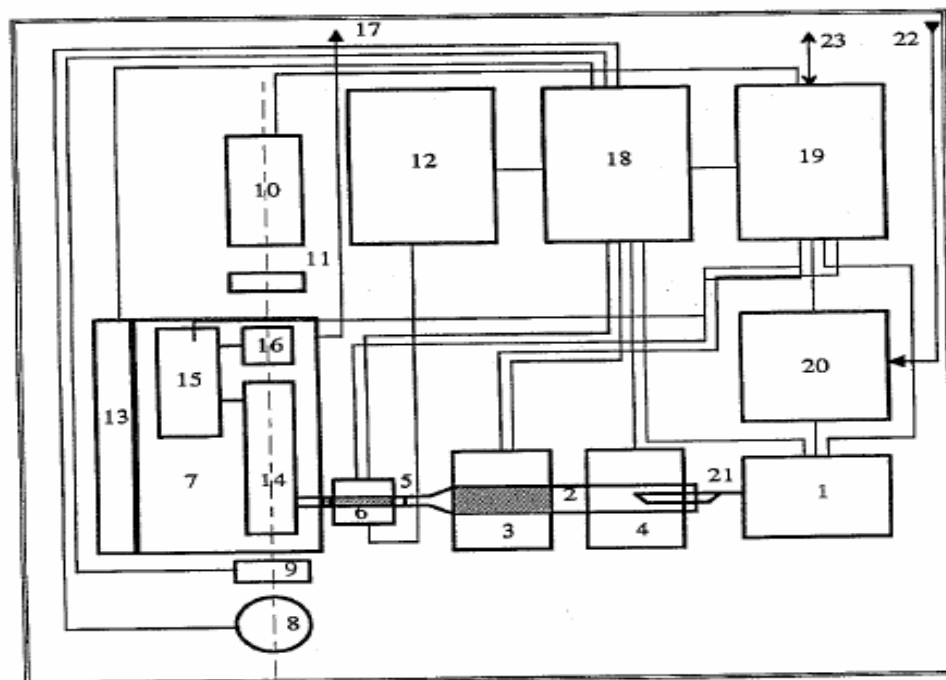
Odebrané vzorky byly zmrazeny v mrazničce na -18°C a následně mrazově vysoušeny v lyofilizátoru typu Alpha1-4 LD, firmy Christ při teplotě -59 °C a tlaku 0,045 mB po dobu asi 48 hodin. Lyofilizace, neboli mrazová sublimace, je proces, kdy ve vakuu při teplotách kolem -50 °C dochází k vysušení vzorku.

Dále byly vzorky homogenizovány. K homogenizaci bylo použito plastové sítko o průměru cca 10 cm, s velikostí ok cca 0,5 Mesh a k finální homogenizaci byla vzata frakce o rozměrech méně než 2 mm. U těžko homogenizovatelných vzorků byl použit laboratorní mlýnek a homogenizace probíhala po dobu asi 15 minut. Po dokončení homogenizace se asi 50 mg vzorku přesně odvážílo pomocí analytických vah (Kern 770) a s lodičkou se umístily do analyzátoru AMA 254, kde byl stanoven obsah Hg. Analýza probíhala po zadání navážky již automatizovaně v počítačem řízeném analyzátoru AMA-254.

### **3.3. STANOVENÍ CELKOVÉ RTUTI**

Advanced Mercury Analyser (AMA 254) je jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy vzorku (mineralizace apod.). Využitím techniky generování studených par kovové rtuti s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku. Automatické podavače kapalných (ALS 254) a pevných vzorků (ASS 254) slouží k automatizaci provozu analyzátoru.

Blokové schéma přístroje je uvedeno na obrázku č. 9. Dávkovací zařízení (označeno číslicí 1) a dávkovací lodička (označena číslicí 21) slouží k zavádění vzorku do přístroje.



- |                       |                            |                              |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1 dávkovací zařízení  | 9 clonka                   | 17 výstup kyslíku            |
| 2 spalovací trubice   | 10 detektor                | 18 analogová elektronika     |
| 3 katalytická pec     | 11 interferenční filtr     | 19 mikropočítač              |
| 4 spalovací pec       | 12 chladicí čerpadlo       | 20 regulátor průtoku kyslíku |
| 5 amalgamátor         | 13 topení bloku měř. kyvet | 21 dávkovací lodička         |
| 6 vypuzovací pec      | 14 delší měřicí kyveta     | 22 vstup kyslíku             |
| 7 blok měřících kyvet | 15 zpožďovací nádobka      | 23 komunikace s PC           |
| 8 rtuťová výbojka     | 16 kratší měřicí kyveta    |                              |

Obr.č.9 : Schéma přístroje AMA 25 4 ([http://www.leco.com/products/organic/ama\\_254](http://www.leco.com/products/organic/ama_254))

Vstupní část spalovací trubice (pod číslicí 2) slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece (4). Druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, vyhřívaným na konstantní teplotu (550°C) pomocí katalytické pece (označena číslicí 3). Amalgamátor (pod číslicí 5) slouží pro zachycení rtuti z proudu plyných produktů rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je pak následně uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací pece (ta je označena číslicí 6). Blok měřících kyvet, vyhřívaný na 120°C pomocí topného elementu (13), obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délky první (14) a druhé kyvety (16) jsou v poměru 10:1. Zpožďovací nádobka (označena 15), zapojená mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpožďovací nádobky je větší než objem delší měřicí kyvety (ta je označena číslicí 14). Nízkotlaká rtuťová výbojka (označena číslicí 8) slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou (pod číslicí 9). Interferenční filtr (11), izolující čáru 253,65 nm, je částí detektoru (číslice 10). Chladicí čerpadla (12) slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po

vypuzení rtuti. Analogová elektronika (pod číslicí 18) obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní akční členy. Digitální část s mikroprocesorem 8051 (označená číslicí 19) obsahuje kromě číslicových obvodů také 12 bitový A/D převodník a měřicí zesilovače detektoru a čidel. Sériová komunikace (pod číslicí 23) umožňuje komunikace s PC. Celým přístrojem trvale protéká kyslík (od vstupu – pod číslicí 22 až po výstup – 17), jehož průtok je udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku (ten je označen číslicí 20).

Vzorek o známé navážce (či objemu) je umístěn na spalovací lodičku a povel z řídicího počítače je zaveden do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté spálen ( v případě nehořlavého vzorku je rtuť ze vzorku ohřevem uvolněna). Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor na bázi burelu ( $\text{MnO}_2$ ), kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy (halogeny, oxidy síry atd.). Rozkladné produkty jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Protože rozkladné produkty obvykle obsahují vodní páru, je celá plynová cesta až po výstup z bloku měřicích kyvet vyhřívána na  $120^\circ\text{C}$ , aby se zabránilo kondenzaci vody. Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti. Nejprve je automaticky nastaveno zesílení signálového zesilovače a je provedena korekce na temný proud detektoru a automatické nulování pro měření absorbance. Poté je rtuť z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unášen přes delší měřicí kyvetu (měřeno jako 1. pík, 1. rozsah 0,05 – 40 ng). Potom se prakticky veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce (minimum mezi píky) a z ní vstupuje do kratší měřicí kyvety ( 2. rozsah 40 – 600ng) To samé množství rtuti je tedy měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí (poměr citlivost první a druhé kyvety je přibližně 15:1), tak se dosáhne velmi široký celkový dynamický rozsah je 0,05 –600 ng Hg.

Zároveň s ukončením vyhřívání amalgamátoru je spuštěno chladicí čerpadlo, které ochladí amalgamátor dostatečně rychle tak, aby následující měření mohlo být odstartováno bez zbytečného prodlení. Veškerá data jsou vysílána do řídicího počítače a ovládacím programem převedena do formy přístupné uživateli. Obvykle je zvoleno externí dávkování (indikováno na panelu textem Ext.Sm.) Tak tomu bylo i v mém případě. Interní dávkování kapalných či plyných vzorků (indikováno na panelu textem Int.Sm.) vyžaduje dodatečné příslušenství.

Sušicí perioda slouží k odstranění vody (jako rozpouštědla či vlhkosti ) ze vzorku. U vodných roztoků a vlhkého materiálu může být potřebná doba sušení [s] z objemu dávkovaného vzorku jako 0,6 násobek objemu vzorku v  $\mu\text{l}$ . Pro vzorky obsahující vodu jako vlhkost může být potřebná doba sušení odhadnuta jako 0,6 násobek navážky násobené obsahem vody ve vzorku. Pro suché materiály s minimálním obsahem vody postačuje minimální

nastavitelný čas sušení, tj. 9 s. Obsahuje-li vzorek vyšší obsah např. tuků, může při nesprávně nastaveném teplotním programu dojít k velké explozi, která v nejhorším případě zničí spalovací trubici. Nebezpečí exploze může být minimalizováno nastavením relativně dlouhého času sušení (např. 150 – 200) během této doby se pomalu odpaří těkavější sloučeniny ze vzorku a oxidují se pomocí katalyzátoru bez exploze.

Perioda rozkladu slouží k uvolnění veškeré rtuti ze vzorku. Minimální doba rozkladu je 120 s. Během této doby dosáhne spalovací pec maximální možné teploty. Obecně se doporučuje používat čas 150 s, po kterém dosáhne maximální možné teploty i lodička uvnitř trubice. Doporučuje se standardně používat 45 s pro čekání na přesun Hg do kyvety. Pouze pro velmi dlouhé doby rozkladu (přes 200 s) se doporučuje přidávat 10 s čekání za každých 100 s přes 200 s doby rozkladu

### **3.3.1. MĚŘENÍ PEVNÝCH VZORKŮ**

Veškeré používané pomůcky při měření tj. lodičky, pinzetu atp., je nutné bezprostředně před použitím vyžítat v plameni do červeného žáru (tím se odstraní možná kontaminace prachem v laboratoři). Navážka se při měření pevných vzorků řídí předpokládaným obsahem rtuti a povahou vzorků. Parametry teplotního programu závisí na navážce a charakteru vzorku. Doporučuje se pracovat minimálně se dvěma lodičkami, na jedné probíhá analýza v přístroji a na druhou či další se mezitím navažuje. Mezi vzorky pravidelně vřazujeme kontrolní standard a slepé pokusy.

Každé měření podléhá rušivým vlivům, které se při měření rtuti projeví jako nenulový naměřený signál. Pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti není podstatná velikost slepého pokusu, ale jeho variabilita, vyjádřená nejlépe směrodatnou odchylkou. Výsledkem měření série slepých pokusů je průměrná hodnota slepého pokusu a jeho směrodatná odchylka (SD). Průměrná hodnota je odečítána od každého naměřeného množství rtuti a teprve takto korigovaná hodnota je přepočítávána na koncentraci.

Při měření pevných vzorků není obvykle materiál odpovídající slepému pokusu k dispozici. Slepým pokusem v tomto případě je součet příspěvků slepého pokusu samotného přístroje, kontaminace z okolního prostředí, z nástrojů použitých k navažování atd.

Správnost stanovení celkového obsahu rtuti byla průběžně kontrolována pomocí certifikovaných referenčních materiálů ČRM č. 7001 (Sandy soil) a CRM 580 (Mercury in sediment). Správnost stanovení olova byla prověřena pomocí CRM LKSD-4 (Lake sediment from Canada) a pro izotopovou analýzu byl použit CRM NIST-981 (Natural lead isotopes).

### 3.4. METODIKA SPECIAČNÍ ANALÝZY OLOVA V SEDIMENTECH A PŮDÁCH

Analýza celkových koncentrací a izotopického složení může být spojena s metodou sekvenčních extrakcí (TESSIER a kol., 1979). Tento postup umožňuje detailní pohled na distribuci a původ olova v jednotlivých frakcích systému a jeho biologickou dostupnost pro rostliny.

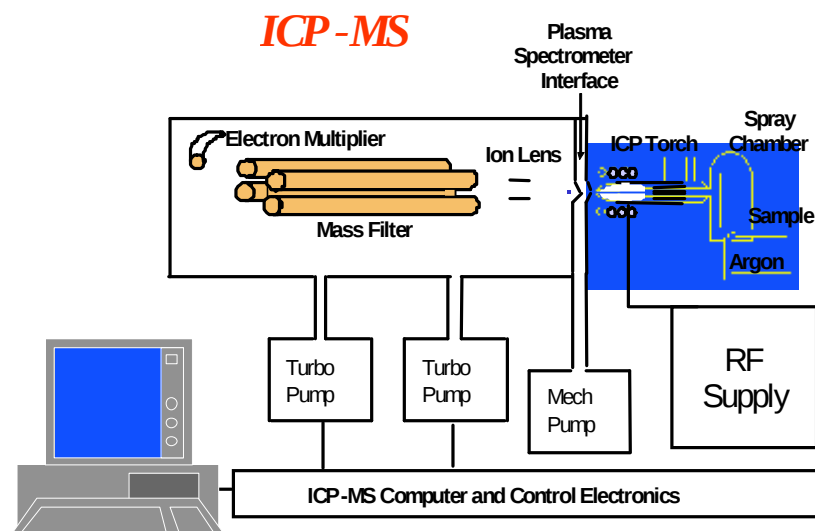
EMMANUEL a EREL (2002) rozlišují olovo vázané na pět rozdílných frakcí: (i) výměnná frakce, (ii) olovo povrchově vázané, (iii) olovo vázané na organickou hmotu, (iv) olovo vázané na oxidy železa, (v) olovo vázané na silikáty. Zatímco některé frakce akumulují převážně antropogenní olovo, jiné naopak olovo vzniklé rozpadem minerálů podloží. Pomocí izotopického složení olova je možné rozdílný původ olova v jednotlivých frakcích odlišit.

#### 3.4.1. STRUČNÝ POPIS METODY ICP-MS

Zkratka je odvozena z angl. názvu „Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry“ (= hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Tato metoda patří v současné době k nejdynamičtěji se rozvíjejícím technikám elementární analýzy. JARVIS, GRAY, HOUK (1992), kteří dále uvádějí, že ICP-MS (obrázek č.10) je ultrastopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky s citlivostí od stovek  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  až po jednotky  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Její větší rozšíření nastalo u nás až v posledních přibližně 5 letech, kdy byly úspěšně vyřešeny technické problémy s vytvářením stabilního vakua o tlaku řádově  $10^{-5}$  Torru a udržením konstantních podmínek v argonovém plazmatu.

Tato metoda slouží nejčastěji k analýze kapalných vzorků, proto je třeba pevné vzorky před analýzou převést do roztoku (zmineralizovat). Kapalným vzorkem je v zamlžovači převeden na aerosol v argonu, který je vnášen do plazmového výboje udržovaného vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem v proudu argonu. V plazmatu dojde k atomizaci vzorku a k ionizaci atomů, vznikají převážně jednonásobně kladně nabitě ionty, které jsou z plazmatu extrahovány do vlastního hmotnostního spektrometru. V něm jsou nejprve separovány v kvadrupólovém analyzátoru na základě poměru hmotnosti a náboje a poté je jejich množství detekováno vhodným detektorem (MONTASER, 1998).

DATE a GRAY (1998) popisují tuto metodu tak, že roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K.



Obr. č.10 : Schéma ICP-MS (Montaser,1998)

Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Jednotlivé volné atomy ve většině případů vytvoří jednu kladně nabitou ionty  $Me^+$ , které jsou dále unášeny do přechodové komory, kde je snížen tlak plynu na přibližně 0,01 Torru. Po průchodu do vstupu k detektoru klesá tlak na řádově  $10^{-5}$  Torru a ionty se systémem elektromagnetických čoček dostávají do kvadrupolového detektoru. Zde jsou analyzované ionty vedeny takovým způsobem, aby na povrch zesilovače dopadly v daném časovém okamžiku pouze ionty se zvolenou hmotností. Dopadem na povrch zesilovače vzniká velmi slabý elektrický proud, který je následně zesílen a je změřena jeho intenzita. Pomocí výpočetního programu jsou naměřené intenzity signálu převedeny na koncentrační data a výsledkem analýzy jsou údaje o koncentraci měřených prvků v analyzovaném roztoku.

Tato metoda nalezla široké pole využití především při analýze vod, ale i biologických a geologických materiálů. Rozbor vody metodou ICP-MS je mimo jiné také součástí návrhu ISO norem (ISO/CD 17294), dále také platné US EPA metody pro stanovení stopových prvků ve vodách a odpadech (US EPA 200.8, 1994). Metoda je velmi universální: kromě vzácných (dříve inertních) plynů a několika dalších nekovů lze stanovovat prakticky všechny prvky periodické tabulky. K přednostem ICP-MS patří zejména velice nízké meze detekce, často na koncentrační úrovni jednotek až desetin  $ng \cdot l^{-1}$  (=ppt), široký dynamický rozsah měřitelných koncentrací přesahující až osm řádů a především možnost stanovení izotopových poměrů stabilních přirozených izotopů prvků – např. olova, kterou neumožňuje žádná jiná analytická metoda, kromě gamaspektrometrie (EMMANUEL A EREL, 2002).

Technika ICP-MS je prakticky využívána jak uvádí JARVIS, GRAY, HOUK (1992) všude tam, kde je požadována velmi vysoká citlivost analýz a současně přináší praktické výhody v možnosti velmi rychle a relativně přesně analyzovat velké množství prvků v jednom vzorku. Hlavním omezením jsou zde roztoky o vysoké koncentraci solí (mořská voda, moč, krev, atd.), které způsobují blokování vstupních kónů a mění energetické podmínky v plazmatu a dále tvorba polyatomických částic, která může v neznámých vzorcích působit falešné pozitivní signály u analyzovaných prvků.

Obsah toxických kovů jako olovo, kadmium, arzen nebo rtuť v okolním prostředí je velmi důležitým parametrem pro posouzení jeho kvality popřípadě vlivu lidské činnosti na tento stav. Analyzovaným materiálem jsou zde obvykle rostliny, houby, mechy nebo lišejníky, o jejichž schopnosti absorbovat těžké kovy z okolního prostředí je známo velmi mnoho. Díky vysoké citlivosti techniky ICP-MS lze analyzovat i velmi malé vzorky, a proto je možné například sledování obsahu těžkých kovů v jednotlivých vrstvách sedimentu a tím postupné změny obsahu sledovaných prvků v období řádu desítek let nazpět.

### **3.4.2. PODMÍNKY MĚŘENÍ NA ICP-MS**

Kapalné výluhy sedimentů a mineralizátů rostlin byly nasávány do IPS –MS pomocí automatického podavače vzorků. Přístroj byl externě kalibrován za podmínek uvedených v ETTLER a kol. (2006) na certifikační standardní roztoky (směsné standardy M-VI od firmy Merk, certifikační referenční materiál Nist 981, Certificate od Analogis). Poměry, podle kterých jsou certifikovány abundance izotopů olova jsou pro izotopy  $Pb^{204}/Pb^{206}$  0,059042, pro izotopy  $Pb^{207}/Pb^{206}$  0,91464 a pro izotopy  $Pb^{208}/Pb^{206}$  2,1681.

### **3.4.3. POSTUP PŘÍPRAVY VÝLUHU V EDTA**

Jednotlivé vzorky půd a sedimentů se nejprve odváží na analytických vahách cca 2,5g do plastových centrifugačních kyvet o objemu 50 ml a poté se přidá 25 ml roztoku EDTA (Chelatonu 3 P.A. od firmy Chemo Brno), vzorkovnice se pečlivě uzavřou víčky na závit tak, aby těsnily a nechají se 60 minut třepat na třepačce typu Kavalier LT2, poté se vyjmou a vloží do laboratorní centrifugy modelu Sigma 2-5, od firmy Sigma po dobu 10 minut při otáčkách  $3\,500\text{ ot.}\cdot\text{min}^{-1}$ , kde se oddělí výluh od sedimentu a poté výluh vzorku přefiltruje přes filtrační papír. EDTA výluh pro stanovení olova byl stanovený metodou podle QUEVAUVILLER (1998).

### **3.4.4. PODMÍNKY MĚŘENÍ OLOVA NA AAS**

Celkový obsah olova byl stanoven na přístroji AAS typu SpectrAA – 640 od firmy Varian technikou bezplamenové atomizace vzorku. Kapalný vzorek byl nasáván pomocí automatického podavače “autodilutor“, který sám vzorky ředí na optimální koncentraci a poté jsou vzorky dále nasávány do přístroje AAS za podmínek 217 nm vlnové délky v plameni acetylen-vzduch. Byla použita AAS lampa, výbojka s dutou katodou. Bližší podmínky měření olova uvádí norma TNV 757467 (1998) „Stanovení olova bezplamenovou technikou AAS“(HORÁKOVÁ, 2003).

### **3.5. MINERALIZACE**

Vzorky rostlin a ryb byly rozloženy ve směsi kyseliny dusičné a peroxidu vodíku mikrovlnným mineralizačním zařízením typu Mars od firmy Cem. Bylo navažováno cca. 0,5 g vzorku (v sušině), přidáno 5 ml HNO<sub>3</sub> a 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a ponecháno v mikrovlnném zařízení s příslušným teplotním a časovým programem (EPA 3052, 1996).

### **3.6. STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK (LOI)**

Obsah sušiny sedimentů a vzorků půd byl stanoven vážkově. Nejprve se vzorky sušily při teplotě 105°C v sušárně značky Hotbox Oven od firmy Galelenkamp, po cca 60 min. byly vzorky dány do exikátoru a poté zváženy na analytických vahách typu Kern 770 a hodnoty byly zaznamenány. Poté se vzorky spálily v muflové peci typu Miva při teplotě 550°C po dobu 24 hod. Po zvážení těchto vzorků byl zvážen popel (respektive LOI = úbytek hmotnosti žáháním při 550°C) SHUMAN (2003).

### **3.7. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE**

Pro kalibraci přístrojů byly použity certifikované kalibrační standardizované roztoky s referenční materiály od firmy Merck a Analytika Praha s.r.o.. Byla použita kyselina dusičná od firmy Merck čistoty suprapur, demineralizovaná voda z aparatury k přípravě demineralizované vody typ Millipore Elix a Milli Q. Byl použit hmotnostní spektrometr VG PQ Excell od firmy Termo a Chelatonu 3 P.A. od firmy Chemo Brno.

### **3.8. ZPRACOVÁNÍ DAT**

Data byla vyhodnocována a vizualizována pomocí softwaru Microsoft Windows XP a pomocí programu Microsoft Word. Grafy byly vyhodnocovány pomocí programu Microsoft Excel. Pro statistické vyhodnocení dat byla používána Analýza dat (Microsoft Exel) – Popisná statistika, Anova, Dvouvýběrový t- test a Korelace.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1. OBSAH RTUTI A EDTA-EXTRAHOVATELNÉHO OLOVA

#### 4.1.1. ÚDOLNÍ NÁDRŽ LIPNO

##### HRÁZ

Tabulka č.2: Obsah celkové rtuti a EDTA-extrahovatelného olova u hráze Lipna

| ozn.vz. | místní název                               | označení odběru    | hloubka v cm | aritmet. průměr Hg ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny) | SD ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny) | RSD (%) | extr.Pb ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny) |
|---------|--------------------------------------------|--------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|
| 654/1   | U Nováčků<br>hloubka : 17,1 m              | L01<br>(sedimenty) | 0 - 5        | 136,36                                                          | 3,35                                            | 2,46    | 12,67                                              |
| 654/2   |                                            |                    | 6 - 10       | 133,50                                                          | 3,25                                            | 2,44    | 12,37                                              |
| 654/3   |                                            |                    | 11 - 15      | 10,17                                                           | 0,79                                            | 7,73    | 8,37                                               |
| 654/4   |                                            |                    | 16 - 20      | 39,62                                                           | 0,97                                            | 2,45    | 4,07                                               |
| 654/5   |                                            |                    | 21-25        | 29,49                                                           | 0,37                                            | 1,25    | 3,27                                               |
| 654/6   | U kempu Kobylnice<br>hloubka : 16,7 m      | L02<br>(sedimenty) | 0-5          | 163,42                                                          | 11,76                                           | 7,19    | 13,27                                              |
| 654/7   |                                            |                    | 6-10         | 18,48                                                           | 0,54                                            | 2,94    | 18,57                                              |
| 654/8   |                                            |                    | 11-15        | 183,15                                                          | 1,22                                            | 0,67    | 19,07                                              |
| 654/9   |                                            |                    | 16-20        | 18,92                                                           | 0,15                                            | 0,77    | 22,36                                              |
| 654/10  |                                            |                    | 21-23        | 20,59                                                           | 0,20                                            | 0,97    | 20,86                                              |
| 654/11  | U loděnice - Kobylnice<br>hloubka : 16,9 m | L03<br>(sedimenty) | 0-5          | 167,98                                                          | 2,14                                            | 1,27    | 15,57                                              |
| 654/12  |                                            |                    | 6-10         | 172,75                                                          | 4,73                                            | 2,74    | 10,47                                              |
| 654/13  |                                            |                    | 11-15        | 184,59                                                          | 3,44                                            | 1,86    | 25,57                                              |
| 654/14  |                                            |                    | 16-20        | 20,05                                                           | 0,88                                            | 4,39    | 29,87                                              |
| 654/15  |                                            |                    | 21-25        | 21,62                                                           | 0,46                                            | 2,14    | 28,87                                              |
| 654/16  |                                            |                    | 26-28        | 24,49                                                           | 2,49                                            | 10,17   | 33,07                                              |

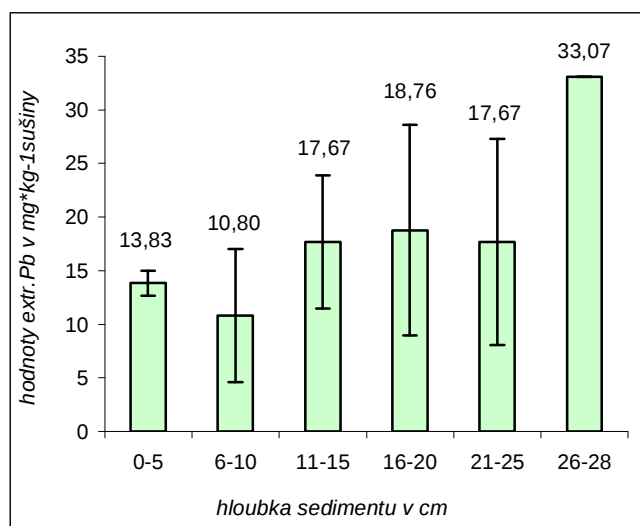
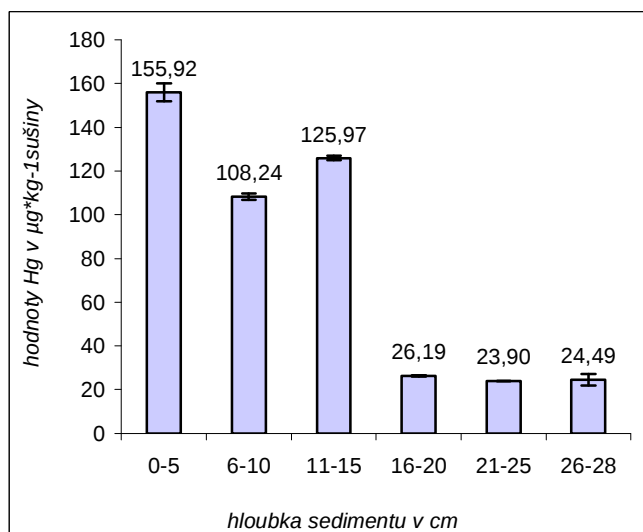
Z hodnot uvedených v tabulce č. 2 je vidět výrazný zlom mezi naměřenými hodnotami v hloubce sedimentu 15 cm. Do 15 cm hloubky sedimentu probíhá okysličení, je zde tedy oxické prostředí, kde je převážně rtut ve formě vyšších oxidačních stavů, kdežto v hlubších vrstvách je prostředí anoxické, což bylo prokázáno v mnoha nádržích. To má zřejmě vliv na tento výrazný zlom v koncentraci rtuti, což by mohlo souviset se změnou oxického režimu sedimentů, kdy v horní části sedimentu bude převládat oxidovaná forma a v hlubších vrstvách sedimentu redukována forma v podobě sulfidů. Z provedené korelační analýzy obsahu olova a organickými látkami v sedimentu dolní partie nádrže vyplývá, že největší počet výsledků s vyšším obsahem olova je v sedimentu s obsahem organických látek mezi 70 a 90%. V této části nádrže ale není prokázána signifikantní korelace ani mezi rtutí a olovem a ani mezi rtutí a organickými látkami, protože korelační koeficient vyšel menší než 0,4.

Extrahovatelné olovo v této části nádrže má opačný trend v horizontální distribuci než celková rtuť v sedimentech, což také znázorňuje obrázek č.11 a č.12. Rtuť klesá směrem do hloubky a to až o 80%, oproti tomu olovo postupně narůstá a to s nárůstem až o 100%.

Kontaminace rtutí by měla pocházet z doby přibližně před 15-16 lety, kdy došlo k výraznému zvýšení ukládání rtuti v této části nádrže, protože předpokládaná rychlost sedimentace je 1 cm za rok ([www.proatom.luksoft.cz](http://www.proatom.luksoft.cz)). U olova trend postupného narůstání jeho obsahu do hloubky sedimentu souvisí s postupným pomalým poklesem zatížení dolní partie údolní nádrže Lipna olovem. Zdroj rtuti v této části nádrže zřejmě nesouvisí se zdrojem olova.

Ze srovnání skutečně naměřených hodnot celkové rtuti a extrahovatelného olova s maximálními přípustnými hodnotami podle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Zákon České národní rady o ochraně půdního fondu ve znění zákona č. 10/1993 Sb., zákona č. 98/1999 Sb., úplného znění zákona č. 231/1999 Sb. a se změnami a doplňky provedenými zákonem č. 132/2000 Sb., zákonem 76/2002 Sb. a zákonem č. 320/2002 Sb.. Hodnoty olova a rtuti v půdách v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  jsou stanoveny metodou ICP-OS a FAAS ve výluhu 2M  $\text{HNO}_3$  při poměru půdy k vyluhovacímu 1 : 10. Pro olovo je limit 50 v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pro lehké půdy a 70 v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pro ostatní půdy. U hráze lipenské přehrady nebyly tyto hodnoty u obsahu olova překročeny v EDTA výluhu. V citované vyhlášce se rtuť stanovuje analýzou celkového obsahu rtuti analyzátozem AMA a limity jsou 0,6  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pro lehké půdy a 0,8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pro ostatní půdy. V této části nádrže nedošlo k překročení ani těchto hodnot a naměřené hodnoty jsou v souladu s touto vyhláškou. Ve srovnání s ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, kde jsou stanoveny mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků jako ukazatele pro hodnocení půd (mezní hodnoty koncentrace prvků v extraktu lučavkou královskou v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Pro rtuť je limit stanoven na 0,3  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  jak pro běžné půdy tak i pro písky, hlinitopísky a štěrkopísky. U hráze údolní nádrže Lipno není tento limit pro rtuť v sedimentu překročen. U olova je limit stanoven na 60  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  u běžných půd a na 55 u písků, hlinitopísků a štěrkopísků a ani zde není v této části lipenské nádrže limit překročen v EDTA-výluhu. Podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 rozděluje zeminy na kategorie A,B,C. Kritéria A odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek v přírodě. Pokud kritéria A nejsou překročena, nejedná se o znečištění, ale o přirozené obsahy sledovaných látek a překročení posuzujeme jako znečištění příslušné složky životního prostředí vyjma oblastí s přirozeným vyšším obsahem sledovaných látek. Kritéria B jsou uměle zavedená kritéria, která jsou pro sledované látky daná přibližně aritmetickým průměrem kritérií A a C. Překročení kritérií B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Při odvození kritérií C byly zohledněny fyzikálně-chemické, toxikologické, ekotoxikologické popřípadě další vlastnosti látek. Překročení kritérií C představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí.

Pro rtuť jsou limity pro kritérium A  $0,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , pro kritérium B  $2,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a pro kritérium C je  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . V této části nádrže nedošlo u rtuti k překročení ani kritérií A, z čehož vyplývá, že v této části je obsah rtuti na úrovni přirozeného pozadí. U olova je stanoven limit pro kritérium A  $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , pro kritérium B je to  $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a pro kritérium C  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Také u obsahu EDTA-extrahovatelného olova nedošlo v této části údolní nádrže k překročení limitů stanovených tímto metodickým pokynem, které jsou ale definovány pro jiný typ výluhu. Hodnoty olova a rtuti nejsou v této části údolní nádrže Lipno překročeny ani podle dalších právních norem jako je například zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, který byl upraven zákonem č. 56/2006 Sb., dále se zákonem č. 185/2001 (zákon o odpadech) a na základě tohoto zákona vydanou vyhláškou č. 382/2001 Sb., což je vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.



Obr.č.11: Průměrné hodnoty celkové rtuti u hráze Lipna Obr.č.12: Průměrné hodnoty olova u hráze Lipna

## STŘEDNÍ ČÁST LIPNA

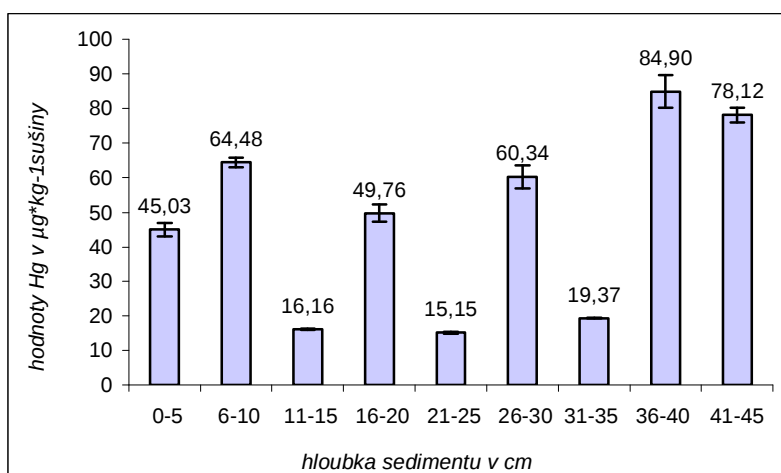
Jak vyplývá z tabulky č.3 a obrázků č.13 a 14 nebyl u obsahu celkové rtuti sledován v horizontální distribuci jednoznačný trend, kdežto u olova je trend vyrovnaný do 30 cm hloubky sedimentu s průměrem kolem  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a v dalších 15 cm sedimentu dochází k mírnému nárůstu s maximálním obsahem EDTA-extrahovatelného olova v hloubce sedimentu 40 cm.

V této části údolní nádrže Lipna byla prokázána jediná velmi statisticky významná signifikantní korelace mezi EDTA-extrahovatelným olovem a obsahem organické hmoty. Mezi EDTA-extrahovatelným olovem, celkovým obsahem rtuti a také mezi celkovým obsahem rtuti a obsahem organické hmoty žádné korelace zjištěny nebyly.

Tabulka č.3: Obsah celkové rtuti a EDTA-extrahovatelného olova ve střední části Lipna

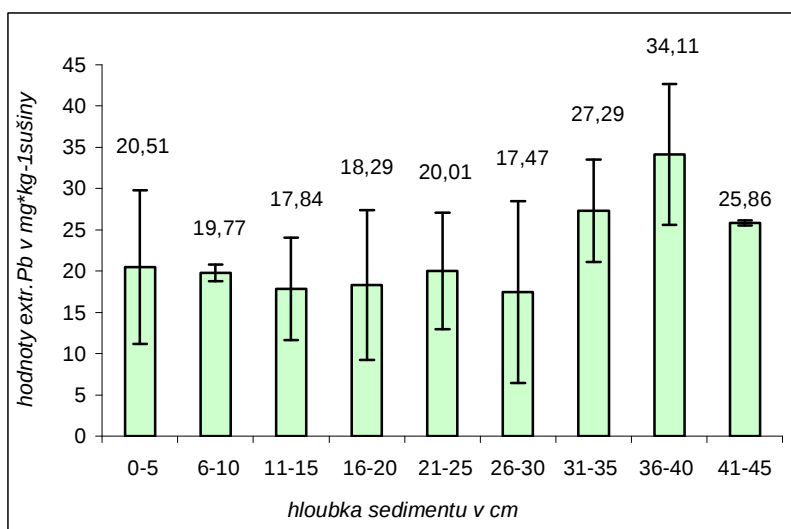
| ozn.vz. | místní název                                  | označení odběru     | hloubka v cm | arit. průměr Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | SD ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | RSD (%) | extr.Pb ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) |
|---------|-----------------------------------------------|---------------------|--------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------|
| 654/17  | Hruštice 1<br>hloubka : 11,4 m                | L04<br>(sedimenty)  | 0-5          | 17,36                                                      | 0,32                                          | 1,86    | 36,37                                            |
| 654/18  |                                               |                     | 6-10         | 164,16                                                     | 1,00                                          | 0,61    | 21,76                                            |
| 654/19  |                                               |                     | 11-15        | 18,13                                                      | 0,47                                          | 2,60    | 24,36                                            |
| 654/20  |                                               |                     | 16-20        | 154,68                                                     | 7,71                                          | 4,99    | 30,06                                            |
| 654/21  |                                               |                     | 21-24        | 12,89                                                      | 0,85                                          | 6,58    | 21,76                                            |
| 654/22  | Hruštice 2<br>hloubka : 12,7 m                | L05<br>(sedimenty)  | 0-5          | 15,59                                                      | 0,20                                          | 1,27    | 18,76                                            |
| 654/23  |                                               |                     | 6-10         | 16,03                                                      | 0,32                                          | 2,01    | 19,26                                            |
| 654/24  |                                               |                     | 11-15        | 15,30                                                      | 0,26                                          | 1,73    | 20,67                                            |
| 654/25  |                                               |                     | 16-20        | 15,36                                                      | 0,84                                          | 5,46    | 19,66                                            |
| 654/26  |                                               |                     | 21-25        | 15,25                                                      | 0,22                                          | 1,46    | 22,56                                            |
| 654/27  |                                               |                     | 26-30        | 147,10                                                     | 7,98                                          | 5,42    | 23,27                                            |
| 654/28  |                                               |                     | 31-35        | 15,94                                                      | 1,08                                          | 6,77    | 21,76                                            |
| 654/29  |                                               |                     | 36-40 drn    | 15,44                                                      | 0,48                                          | 3,13    | 25,56                                            |
| 654/30  |                                               |                     | 41-45        | 147,31                                                     | 5,13                                          | 3,48    | 25,56                                            |
| 654/31  | Hruštice 3<br>hloubka : 12,0 m                | L06<br>(sedimenty)  | 0-5          | 16,78                                                      | 0,54                                          | 3,25    | 23,26                                            |
| 654/32  |                                               |                     | 6-10         | 17,59                                                      | 0,73                                          | 4,17    | 19,57                                            |
| 654/33  |                                               |                     | 11-15        | 17,17                                                      | 0,21                                          | 1,21    | 20,87                                            |
| 654/34  |                                               |                     | 16-20        | 19,30                                                      | 2,08                                          | 10,79   | 23,27                                            |
| 654/35  |                                               |                     | 21-25        | 19,08                                                      | 0,18                                          | 0,96    | 29,87                                            |
| 654/36  |                                               |                     | 26-30        | 20,42                                                      | 0,49                                          | 2,38    | 28,16                                            |
| 654/37  |                                               |                     | 31-35        | 22,79                                                      | 1,21                                          | 5,33    | 34,17                                            |
| 654/38  |                                               |                     | 36-40 drn    | 154,36                                                     | 9,91                                          | 6,42    | 42,65                                            |
| 654/39  |                                               |                     | 41-45        | 8,94                                                       | 0,97                                          | 10,84   | 26,16                                            |
| 654/78  | Lipno -<br>Račinská zátoka                    | L 15<br>(sedimenty) | 0-5          | 130,41                                                     | 5,63                                          | 4,32    | 3,67                                             |
| 654/79  |                                               |                     | 6-10         | 60,13                                                      | 4,33                                          | 7,20    | 18,47                                            |
| 654/80  |                                               |                     | 11-15        | 14,06                                                      | 0,75                                          | 5,32    | 5,47                                             |
| 654/81  |                                               |                     | 16-20        | 9,70                                                       | 0,23                                          | 2,32    | 0,17                                             |
| 654/82  |                                               |                     | 21-25        | 13,36                                                      | 0,41                                          | 3,05    | 5,87                                             |
| 654/83  |                                               |                     | 26-30        | 13,50                                                      | 0,47                                          | 3,51    | 0,97                                             |
| 654/90  | Lipno-plovoucí<br>ostrov u Račinské<br>zátoky | L 17<br>(rašelina)  | směsný       | 108,78                                                     | 4,32                                          | 3,97    | 6,27                                             |

Ve střední části lipenské přehrady nebyly limitní hodnoty obsahu olova ani rtuti překročeny, jak také znázorňuje obrázek č.13 a č.14, ani podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996, a to ani k



Obr.č.13: Hodnoty rtuti ve střední části Lipna

překročení kritérií A. Hodnoty olova a rtuti nejsou v této části údolní nádrže Lipno překročeny ani podle dalších právních norem jako je například zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, který byl upraven zákonem č. 56/2006 Sb., dále se zákonem č. 185/2001 (zákon o odpadech) a na základě tohoto zákona vydanou vyhláškou č. 382/2001 Sb., což je vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

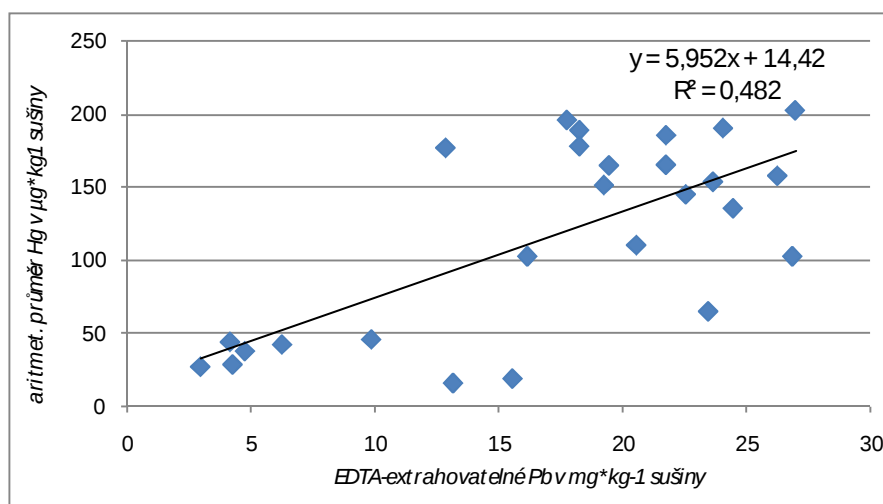


Obr.č.14: Hodnoty EDTA-olova ve střední části Lipna

### VTOKOVÁ ČÁST

Obsah rtuti v této části údolní nádrže Lipno je vyrovnaný, jak také ukazují obrázky č.15 a 16 a tabulka č.4, průměr rtuti v přítoku Vltavy do údolní nádrže Lipna je  $116,0 \pm 1,27 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. Není zde prokazatelný zlom v hloubce sedimentu 15 cm, což asi souvisí s povahou sedimentu, který má více písčitého charakter.

Obsah EDTA-extrahovatelného olova v této části nádrže je také poměrně vyrovnaný s průměrnou hodnotou  $17,74 \pm 2,87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. V této části nádrže nebyla zjištěna vzájemná souvislost mezi obsahem rtuti a obsahem organických látek. Byla zde ale prokázána signifikantní korelace ( $r$ ) mezi obsahem celkové rtuti a EDTA-extrahovatelným olovem, která dosahovala hodnoty 0,69. Tato korelace může vypovídat o souvislosti mezi souběžnými zdroji znečištění rtutí a olovem (korelaci zachycuje obrázek č.17).

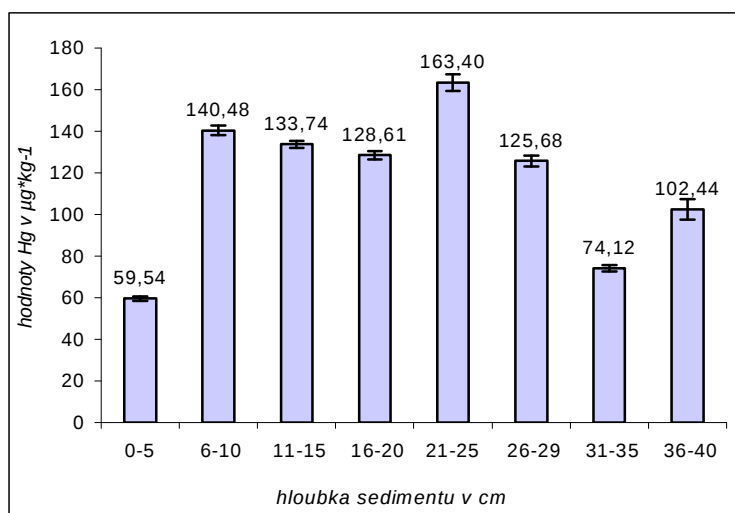


Obr.č.17: Korelace mezi obsahem celkové rtuti a EDTA-extrahovatelným olovem

Tabulka č.4: Obsah celkové rtuti a EDTA-extrahovatelného olova v přítokové partii

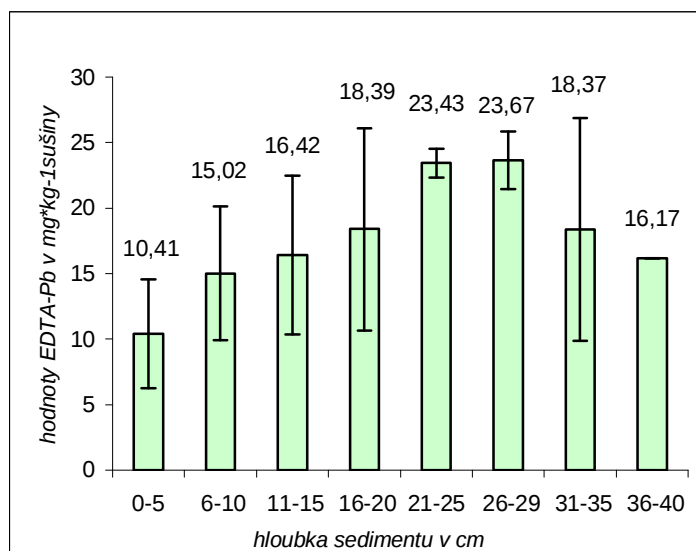
| ozn.vz. | místní název                           | označení odběru    | hloubka v cm | aritmet. průměr Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | SD ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | RSD (%) | extr.Pb ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) |
|---------|----------------------------------------|--------------------|--------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------|
| 654/40  | kemp Karlovy Dvory<br>hloubka : 6,7 m  | L07<br>(sedimenty) | 0-5          | 15,88                                                         | 0,50                                          | 3,14    | 13,17                                            |
| 654/41  |                                        |                    | 6-10         | 151,15                                                        | 3,80                                          | 2,52    | 19,26                                            |
| 654/42  |                                        |                    | 11-15        | 153,35                                                        | 3,55                                          | 2,32    | 23,66                                            |
| 654/43  |                                        |                    | 16-20        | 157,43                                                        | 2,57                                          | 1,63    | 26,26                                            |
| 654/44  |                                        |                    | 21-25        | 164,93                                                        | 10,65                                         | 6,46    | 21,76                                            |
| 654/45  |                                        |                    | 26-29        | 110,10                                                        | 5,48                                          | 4,98    | 20,57                                            |
| 654/46  | Jenišov - přístav<br>hloubka 5,3       | L08<br>(sedimenty) | 0-5          | 18,90                                                         | 1,19                                          | 6,30    | 15,57                                            |
| 654/47  |                                        |                    | 6-10         | 195,51                                                        | 7,89                                          | 4,03    | 17,77                                            |
| 654/48  |                                        |                    | 11-15        | 188,59                                                        | 7,10                                          | 3,76    | 18,27                                            |
| 654/49  |                                        |                    | 16-20        | 185,20                                                        | 6,37                                          | 3,44    | 21,77                                            |
| 654/50  |                                        |                    | 21-25        | 190,03                                                        | 14,12                                         | 7,43    | 24,07                                            |
| 654/51  |                                        |                    | 26-30        | 202,15                                                        | 10,56                                         | 5,22    | 26,97                                            |
| 654/52  |                                        |                    | 31-35        | 102,49                                                        | 7,29                                          | 7,11    | 26,87                                            |
| 654/53  |                                        |                    | 36-40 drn    | 102,44                                                        | 5,02                                          | 4,90    | 16,17                                            |
| 654/54  | přívaz Bližší Lhota<br>hloubka : 6,4 m | L09<br>(sedimenty) | 0-5          | 176,54                                                        | 3,90                                          | 2,21    | 12,86                                            |
| 654/55  |                                        |                    | 6-10         | 177,59                                                        | 6,46                                          | 3,64    | 18,27                                            |
| 654/56  |                                        |                    | 11-15        | 164,49                                                        | 4,08                                          | 2,48    | 19,47                                            |
| 654/57  |                                        |                    | 16-20        | 144,71                                                        | 5,83                                          | 4,03    | 22,57                                            |
| 654/58  |                                        |                    | 21-25        | 135,25                                                        | 3,42                                          | 2,53    | 24,47                                            |
| 654/59  |                                        |                    | 26-30        | 64,79                                                         | 3,32                                          | 5,12    | 23,47                                            |
| 654/60  |                                        |                    | 31-33        | 45,75                                                         | 4,30                                          | 9,40    | 9,87                                             |
| 654/61  | srdce Vltavy<br>hloubka : 4,0 m        | L10<br>(sedimenty) | 0-1          | 42,29                                                         | 1,99                                          | 4,72    | 6,27                                             |
| 654/62  |                                        |                    | 2-5          | 44,07                                                         | 0,87                                          | 1,98    | 4,17                                             |
| 654/63  |                                        |                    | 6-10         | 37,66                                                         | 1,39                                          | 3,68    | 4,77                                             |
| 654/64  |                                        |                    | 11-15        | 28,52                                                         | 1,11                                          | 3,89    | 4,27                                             |
| 654/65  |                                        |                    | 16-18        | 27,10                                                         | 1,29                                          | 4,75    | 2,97                                             |

Ve vtokové části Vltavy do údolní nádrže Lipno nebyly hodnoty obsahu olova ani rtuti překročeny (obrázek č.15 a č.16) podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 v přítokové části nádrže nedošlo u rtuti ani u olova k překročení limitní hranice.



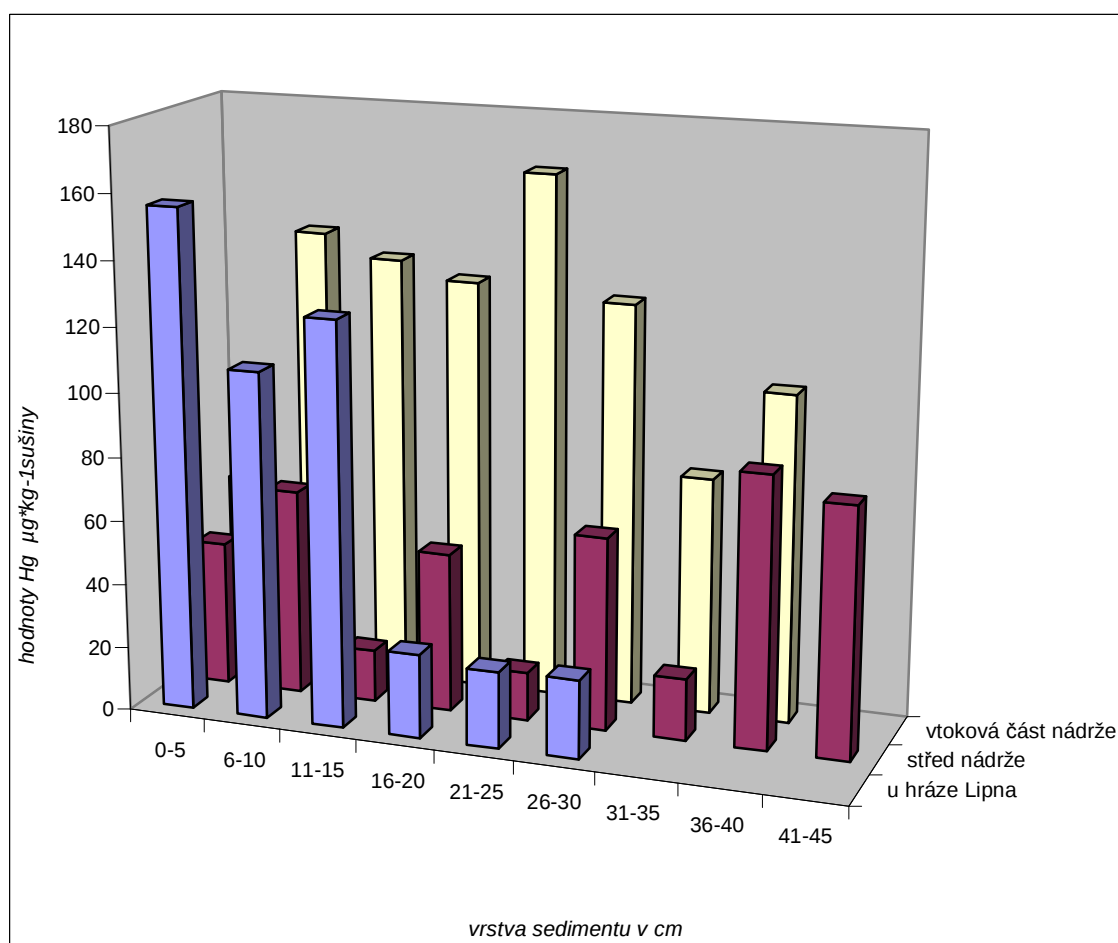
Obr.č.15 : Průměrné hodnoty rtuti v přítokové části ÚN-Lipno

Naměřené hodnoty olova a rtuti nejsou v této části údolní nádrže Lipna překročeny ani podle dalších právních norem jako je například zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, který byl upraven zákonem č. 56/2006 Sb., dále se zákonem č. 185/2001 (zákon o odpadech) a na základě tohoto zákona vydanou vyhláškou č. 382/2001 Sb., což je vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.



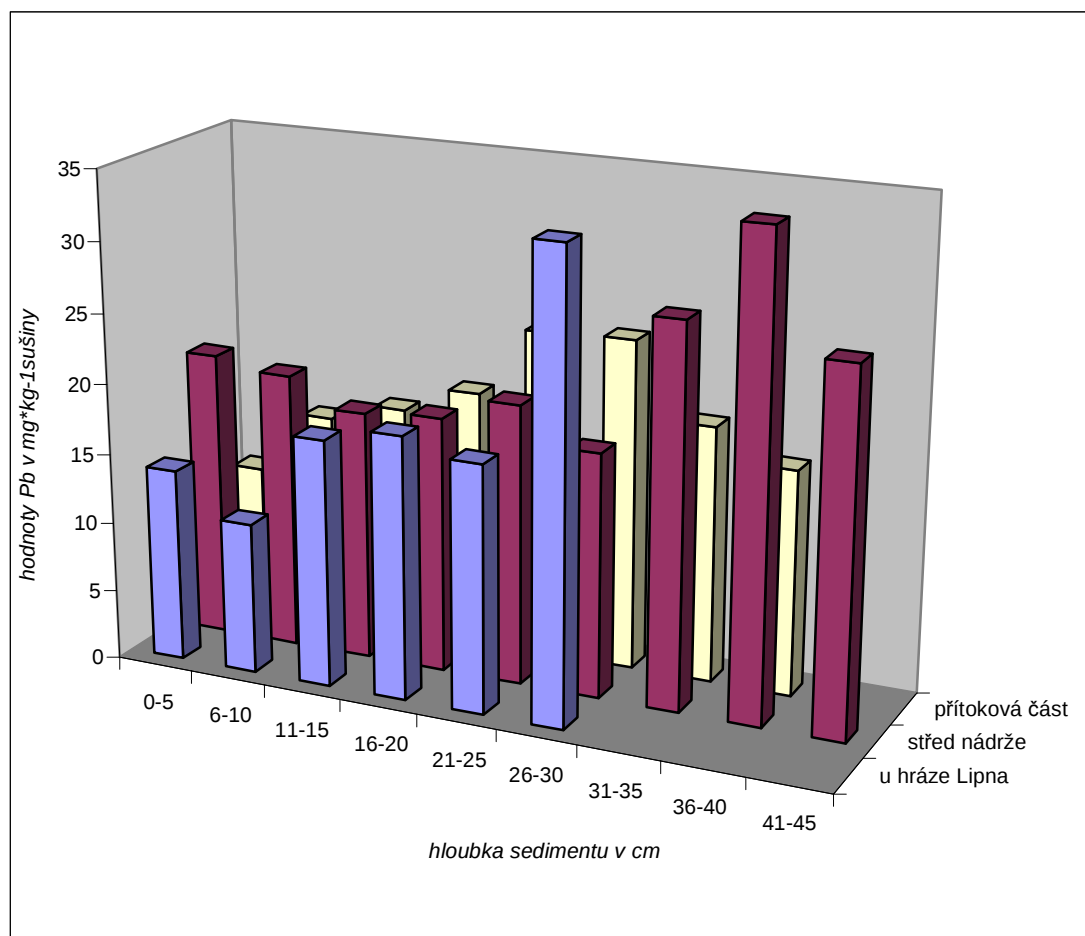
Obr. č.16: Průměrné hodnoty EDTA-olova v přítokové části

Z obrázku č.18, který zachycuje celkový trend rtuti podél nádrže, vyplývá, že celkový obsah rtuti klesá směrem od přítoku Vltavy do údolní nádrže Lipno směrem k hrázi. V partii u hráze je výrazně vyšší obsah rtuti ve vrchních 15 cm sedimentu.



Obr.č.18: Trend celkové rtuti podél nádrže Lipno

Z obrázku č.19 vyplývá, že obsah EDTA- extrahovatelného olova je vyrovnaný téměř ve všech vzorkovaných místech, až na hlubší vrstvy ve střední a hrázové partii.



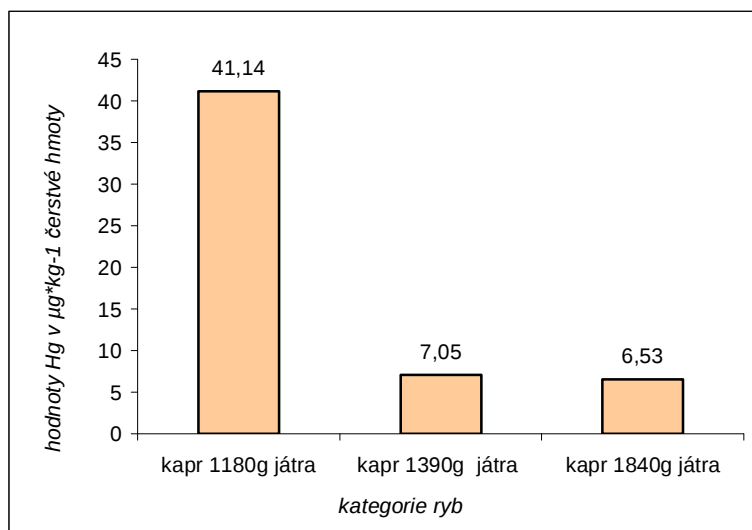
Obr.č.19: Obsah EDTA-extrahovatelného olova v sedimentu podél nádrže Lipno

#### 4.1.2. OBSAH RTUTI V RYBÁCH Z NÁDRŽE LIPNO

Tabulka č.5 : Obsah celkové rtuti v rybách z lipenské nádrže

| ozn.vz. | kategorie ryby   | aritmet. průměr Hg<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ čer. hmoty) | SD<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ čerstvé<br>hmoty) | RSD % | aritmet.<br>průměr |
|---------|------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------|--------------------|
| 733/1   | kapr 1180g játra | 41,14                                                                | 2,54                                                       | 6,18  | 18,24              |
| 733/2   | kapr 1390g játra | 7,05                                                                 | 0,98                                                       | 13,96 |                    |
| 733/3   | kapr 1840g játra | 6,53                                                                 | 0,84                                                       | 12,90 |                    |
| 733/4   | plotice játra    | 64,79                                                                | 1,42                                                       | 2,19  | 103,44             |
| 733/5   | plotice sval     | 188,78                                                               | 4,28                                                       | 2,27  |                    |
| 733/6   | plotice játra    | 56,75                                                                | 2,36                                                       | 4,16  |                    |
| 733/7   | cejn 260g játra  | 38,55                                                                | 1,21                                                       | 3,15  | 66,25              |
| 733/8   | cejn 275g játra  | 76,08                                                                | 2,10                                                       | 2,76  |                    |
| 733/9   | cejn 325g játra  | 42,72                                                                | 1,48                                                       | 3,46  |                    |
| 733/10  | cejn 400g játra  | 110,84                                                               | 6,65                                                       | 6,00  |                    |
| 733/11  | cejn 495g játra  | 63,08                                                                | 3,10                                                       | 4,92  |                    |

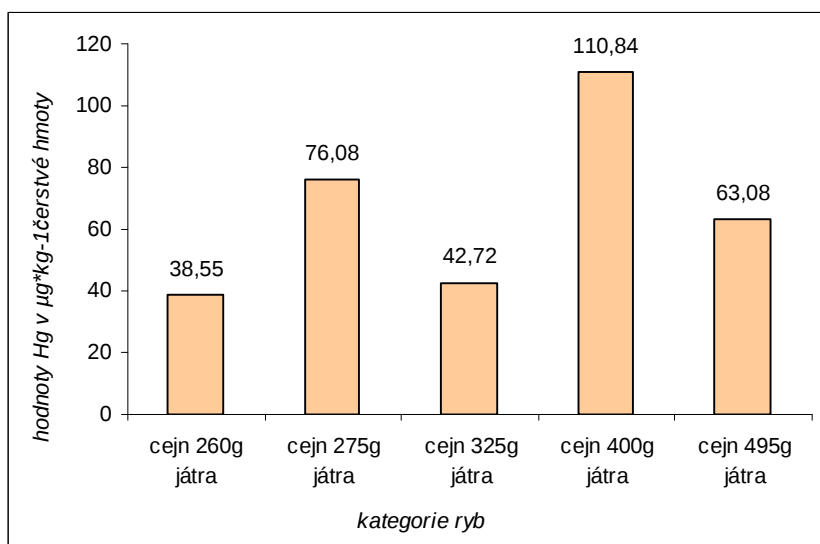
Limitní obsah rtuti v ČR-EU se v průběhu krátké doby měnil, hygienické limity a nejvyšší přípustná množství (NPM) kontaminantů v potravinách směrnice ES č. 221/2002, vyhláška MZe č. 465/2002 Sb., vyhláška č. 305/2004 Sb. a vyhláška č. 158/2004 Sb.. Podle těchto předpisů, kde je stanovena hranice obsahu rtuti na  $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  čerstvé



Obr.č.20: Obsah rtuti v játrech kaprů

hmoty pro rybí maso, nebyl dosažen u kaprů v maximální hodnotě ani z poloviny, jak ukazuje také obrázek č. 20. Tento soubor dat je ale příliš malý pro další statistické zpracování, proto nebyl z těchto dat vyvozen jednoznačný závěr o obsahu celkové rtuti v rybách pocházejících z lipenské přehrady. V současné době se doporučuje hodnocení kontaminace ryb z nádrží podle KRUŽÍKOVÉ a kol. (2008), kde se vypočítává tzv. „Hazard index“ a dále maximální přípustné množství rtuti přijaté masem ryb dle FAO/WHO.

Z výsledků znázorněných na obrázku č. 21 plyne, že u cejnů byl obsah rtuti v játrech vyšší než limit pro rybí maso stanovený směrnicí ES č. 221/2002, vyhláškou MZE č. 465/2002 Sb., vyhláškou č. 305/2004 Sb. a vyhláškou č. 158/2004 Sb. jen v jednom případě z pěti a to u cejna 400 gramového. Lze ovšem předpokládat, že ve svalovině těchto bentofágních ryb je limit



Obr.č.21: Hodnoty rtuti v játrech cejnů z lipenské nádrže

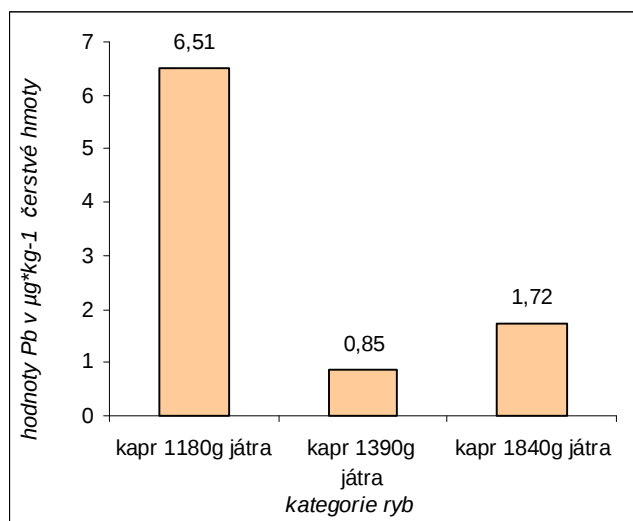
pro rtuť pravděpodobně překročen, protože rtuť se kumuluje nejvíce ve svalovině ryb.

## 4.1.3. OBSAH CELKOVÉHO OLOVA V RYBÁCH Z NÁDRŽE LIPNO

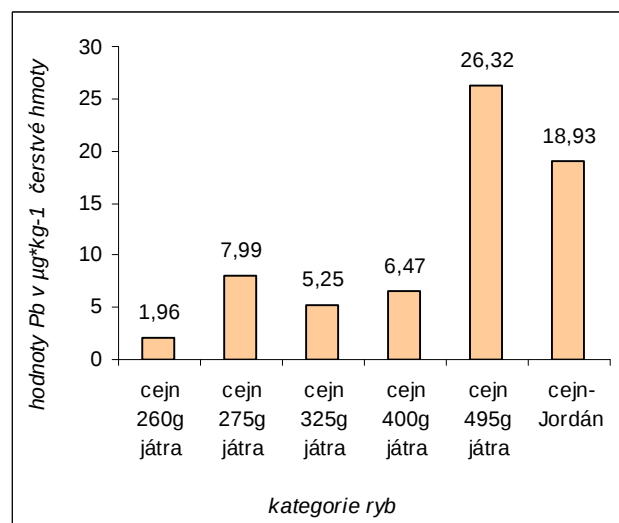
Tabulka č.6 : Obsah celkového olova a dalších prvků v rybách z lipenské nádrže

| ozn.vz.              | kategorie ryby   | Pb<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | Zn<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | As<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | Ag<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | Cd<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | Sn<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) | Mo<br>(mg*kg <sup>-1</sup><br>čerstvé<br>hmoty) |
|----------------------|------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 733/1                | kapr 1180g játra | 6,51                                            | 919,8                                           | 1,28                                            | 0,04                                            | 0,53                                            | 6,09                                            | 2,01                                            |
| 733/2                | kapr 1390g játra | 0,85                                            | 1489,0                                          | 0,96                                            | 0,20                                            | 0,38                                            | 0,20                                            | 2,62                                            |
| 733/3                | kapr 1840g játra | 1,72                                            | 557,7                                           | 0,57                                            | 0,16                                            | 0,19                                            | 0,27                                            | 2,01                                            |
| 733/4                | plotice játra    | 3,24                                            | 261,1                                           | 1,29                                            | 0,31                                            | 2,56                                            | 0,07                                            | 2,91                                            |
| 733/5                | plotice sval     | 1,33                                            | 64,6                                            | 1,35                                            | 0,00                                            | 0,07                                            | 0,23                                            | 0,42                                            |
| 733/6                | plotice játra    | 2,06                                            | 719,0                                           | 3,11                                            | 0,63                                            | 1,07                                            | 0,13                                            | 4,22                                            |
| 733/7                | cejn 260g játra  | 1,96                                            | 513,9                                           | 1,83                                            | 0,80                                            | 1,05                                            | 0,10                                            | 4,68                                            |
| 733/8                | cejn 275g játra  | 7,99                                            | 456,1                                           | 2,50                                            | 0,85                                            | 0,36                                            | 0,20                                            | 5,61                                            |
| 733/9                | cejn 325g játra  | 5,25                                            | 375,0                                           | 1,79                                            | 0,16                                            | 0,33                                            | 0,46                                            | 4,14                                            |
| 733/10               | cejn 400g játra  | 6,47                                            | 592,1                                           | 2,57                                            | 1,85                                            | 0,65                                            | 0,74                                            | 3,63                                            |
| 733/11               | cejn 495g játra  | 26,32                                           | 272,1                                           | 2,61                                            | 1,04                                            | 0,19                                            | 1,16                                            | 3,27                                            |
| 733/12               | cejn-Jordán      | 18,93                                           | 306,3                                           | 2,64                                            | 0,17                                            | 0,49                                            | 0,46                                            | 1,79                                            |
| aritm.průměr cejnů   |                  | 8,34                                            | 488,01                                          | 2,40                                            | 0,89                                            | 0,61                                            | 0,39                                            | 4,26                                            |
| aritm.průměr kaprů   |                  | 3,03                                            | 988,84                                          | 0,94                                            | 0,03                                            | 0,36                                            | 2,01                                            | 2,21                                            |
| arit.prům. všech ryb |                  | 5,79                                            | 565,48                                          | 1,81                                            | 0,46                                            | 0,67                                            | 0,74                                            | 3,23                                            |

Jak ukazuje tabulka č. 6 a grafy č. 22 a 23 mají cejní několikanásobně větší obsah celkového olova než kapři. Stejně je tomu také u dalších obsahů prvků jako jsou As, Ag, Cd, Sn, a Mo, pouze obsah Zn je vyšší u kaprů.



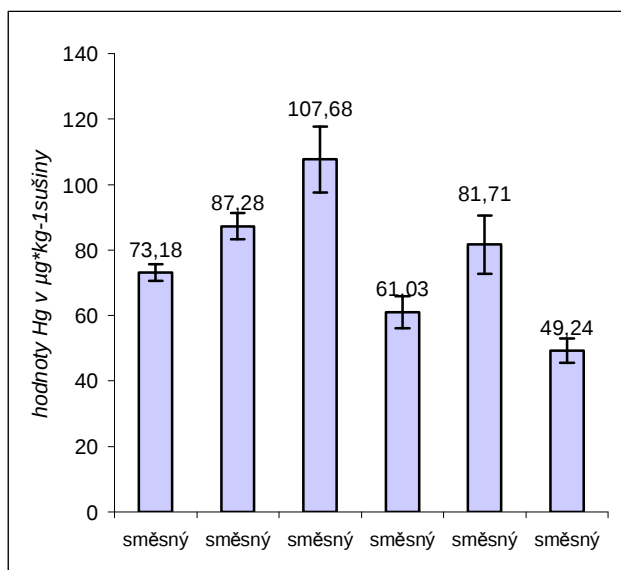
Obr.č.22: Obsah celkového olova u kaprů z Lipna



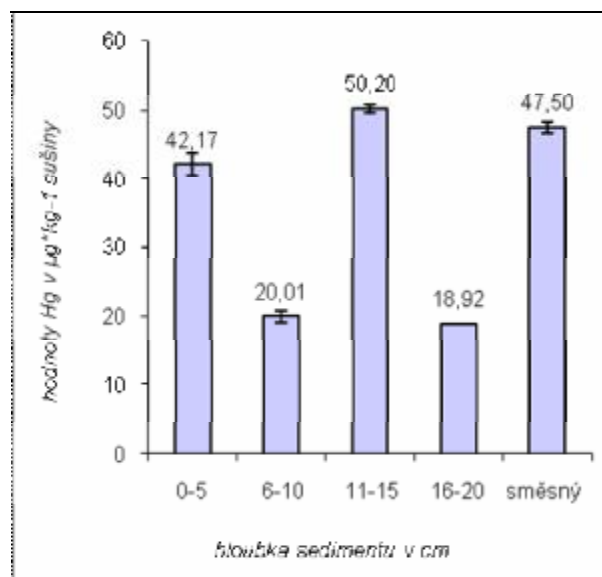
Obr.č.23: Obsah celkového olova u cejnů v ÚN Lipno

#### 4.1.4. HORNÍ TOK VLTAVY

V sedimentech Vltavy pod Lenorou (tabulka č.7) došlo k průkaznému nárůstu v obsahu celkové rtuti, což také znázorňuje obrázek č. 24. Průměrná hodnota celkové rtuti v Kempu nad Lenorou je  $35,76 \pm 0,54 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny, zatím co průměrná hodnota celkové rtuti naměřená v sedimentu ve Vltavě pod Lenorou je  $76,69 \pm 2,56 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny, to je nárůst o 100 %. Také u EDTA-extrahovatelného olova dochází k jeho nárůstu pod Lenorou, ale mnohem výrazněji, jak také znázorňuje obrázek č. 27.



Obr. č.24 : Obsahy rtuti v sedimentech Vltavy pod Lenorou

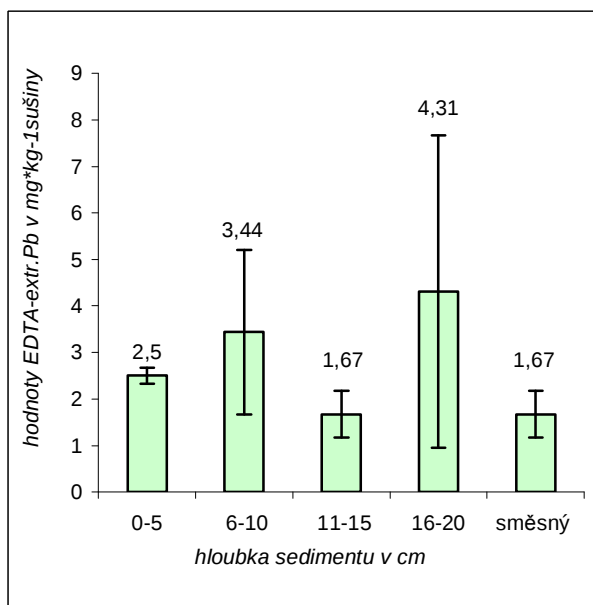


Obr. č. 25: Obsahy rtuti v sedimentech u Kempu nad Lenorou

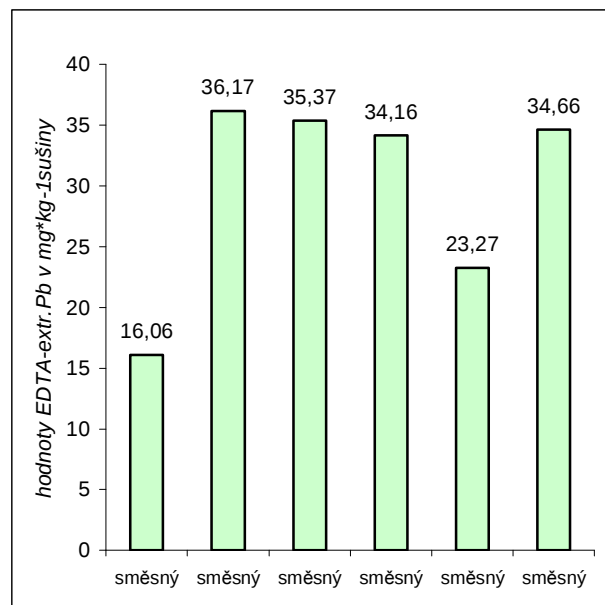
Průměrný obsah EDTA-extrahovatelného olova zjištěný v sedimentech u Kempu nad Lenorou je  $2,72 \pm 0,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny a průměrná hodnota olova v sedimentech Vltavy pod Lenorou nad dřevěným mostem je  $29,95 \pm 1,58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny, takže dochází k řádovému nárůstu olova v sedimentu. Ale i přes tento velký nárůst nejsou limity olova ani rtuti překročeny a to jak vzhledem k vyhlášce MŽP 13/1994 Sb., tak ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, která stanoví limity rizikových prvků a ukazatelů, které by neměly být v půdách překročeny. Podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 nejsou na horním toku Vltavy u rtuti ani u olova limity překročeny. Hodnoty olova a rtuti nejsou v této části údolní nádrže Lipno překročeny ani podle dalších právních norem jako je například zákon č.156/1998 Sb. o hnojivech, který byl upraven zákonem 56/2006 Sb., dále se zákonem č.185/2001 (zákon o odpadech) a na základě tohoto zákona vydanou vyhláškou č. 382/2001 Sb., což je vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Tabulka č. 7: Obsahy celkové rtuti a EDTA-olova v sedimentu a vodních rostlinách na horním toku Vltavy

| ozn.vz. | místní název                         | označení odběru      | hloubka v cm | aritmet. průměr Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | SD ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) | RSD (%) | extr.Pb ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) |
|---------|--------------------------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------|
| 654/66  | Kemp nad Lenorou                     | L 11 (sedimenty)     | 0-5          | 22,03                                                         | 0,93                                          | 4,21    | 2,67                                             |
| 654/67  |                                      |                      | 6-10         | 11,16                                                         | 0,47                                          | 4,20    | 1,67                                             |
| 654/68  |                                      |                      | 11-15        | 35,78                                                         | 1,10                                          | 3,08    | 1,17                                             |
| 654/69  |                                      |                      | 16-20        | 20,67                                                         | 1,20                                          | 5,82    | 0,96                                             |
| 654/70  | Kemp nad Lenorou                     | L 12 (sedimenty)     | 0-5          | 62,31                                                         | 4,29                                          | 6,89    | 2,33                                             |
| 654/71  |                                      |                      | 6-10         | 28,87                                                         | 2,23                                          | 7,71    | 5,21                                             |
| 654/72  |                                      |                      | 11-15        | 64,63                                                         | 2,19                                          | 3,39    | 2,17                                             |
| 654/73  |                                      |                      | 16-18        | 17,17                                                         | 1,15                                          | 6,72    | 7,67                                             |
| 654/74  | Kemp nad Lenorou                     | L 13 (sedimenty)     | směsný       | 59,78                                                         | 3,55                                          | 5,93    | 1,17                                             |
| 654/75  |                                      |                      | směsný       | 35,22                                                         | 1,95                                          | 5,54    | 2,17                                             |
| 654/76  | Řásnice v Hliništi                   | L 14 (sedimenty)     | směsný       | 7,86                                                          | 0,18                                          | 2,29    | 4,27                                             |
| 654/77  |                                      |                      | směsný       | 6,29                                                          | 0,09                                          | 1,51    | 5,07                                             |
| 654/84  | Vltava pod Lenorou- nad dřev. mostem | L 16 sediment        | směsný       | 73,18                                                         | 2,49                                          | 3,41    | 16,06                                            |
| 654/85  |                                      |                      | směsný       | 87,28                                                         | 3,96                                          | 4,54    | 36,17                                            |
| 654/86  |                                      |                      | směsný       | 107,68                                                        | 10,14                                         | 9,42    | 35,37                                            |
| 654/87  |                                      |                      | směsný       | 61,03                                                         | 4,92                                          | 8,06    | 34,16                                            |
| 654/88  |                                      |                      | směsný       | 81,71                                                         | 8,92                                          | 10,91   | 23,27                                            |
| 654/89  |                                      |                      | směsný       | 49,24                                                         | 3,71                                          | 7,54    | 34,66                                            |
| 654/91  | Vltava nad mostem                    | L 18 (Potamoge.sp.)  |              | 118,59                                                        | 11,50                                         | 9,69    | 10,46                                            |
| 654/92  | Vltava pod Lenorou- u sklárny        | L 19 (Batrachos.sp.) |              | 123,40                                                        | 3,94                                          | 3,19    | 5,97                                             |



Obr.č.26: Obsah EDTA-olova v sedimentu Vltavy nad Lenorou



Obr.č.27: Obsah EDTA-olova v sedimentu Vltavy pod Lenorou

Obsah rtuti v sedimentech u Kempu nad Lenorou nemá jednoznačný trend a jsou zde zaznamenány větší výkyvy mezi jednotlivými vrstvami sedimentu (obrázek č.25). U hodnot extrahovatelného olova tatmtěž nebyly zaznamenány tak velké výkyvy mezi jednotlivými vrstevami sedimentu, ale přesto k malým výkyvům dochází (obrázek č.26).

#### 4.1.5. LESNÍ PŮDA

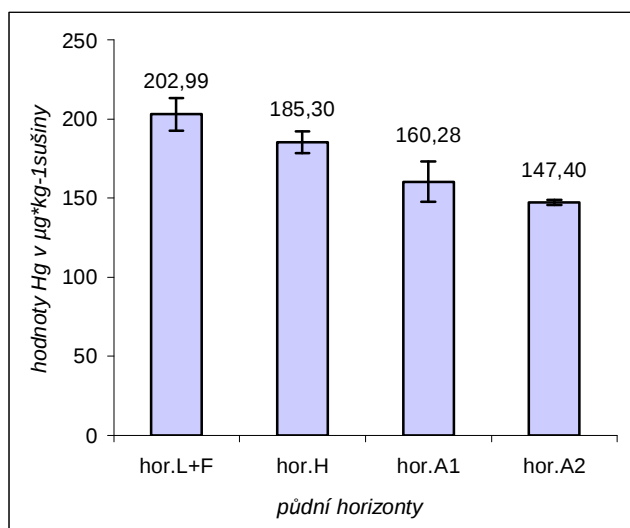
Tabulka č. 8: Obsah celkové rtuti a EDTA-extrahovatelného olova v půdách

| ozn.vz. | místní název                 | označení odběru      | hloubka<br>a v cm | aritmet. průměr<br>Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$<br>sušiny) | SD<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$<br>sušiny) | RSD<br>(%) | extr.Pb<br>( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$<br>sušiny) |
|---------|------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------|
| 654/93  | Lenora                       | L 20<br>(lesní půda) | hor.L+F           | 202,99                                                              | 10,37                                               | 5,11       | 36,66                                                  |
| 654/94  |                              |                      | hor.H             | 185,30                                                              | 6,94                                                | 3,75       | 10,37                                                  |
| 654/95  |                              |                      | hor.A1            | 160,28                                                              | 12,77                                               | 7,97       | 7,77                                                   |
| 654/96  |                              |                      | hor.A2            | 147,40                                                              | 1,68                                                | 1,14       | 11,87                                                  |
| 654/97  | Horní Planá                  | L 21<br>(lesní půda) | hor.L             | 114,84                                                              | 2,52                                                | 2,19       | 6,67                                                   |
| 654/98  |                              |                      | hor.F             | 130,63                                                              | 1,14                                                | 0,87       | 4,37                                                   |
| 654/99  |                              |                      | hor.H             | 115,22                                                              | 0,91                                                | 0,79       | 3,67                                                   |
| 654/100 |                              |                      | hor.A             | 67,72                                                               | 6,01                                                | 8,87       | 6,57                                                   |
| 654/101 | Karlovy Dvory                | L 22<br>(lesní půda) | hor.L             | 88,43                                                               | 0,40                                                | 0,45       | 4,47                                                   |
| 654/102 |                              |                      | hor.F             | 183,97                                                              | 2,27                                                | 1,23       | 0,97                                                   |
| 654/103 |                              |                      | hor.H             | 368,05                                                              | 2,35                                                | 0,64       | 17,17                                                  |
| 654/104 |                              |                      | hor.A             | 119,02                                                              | 11,01                                               | 9,25       | 12,66                                                  |
| 654/105 | Olešník<br>(ref.lokalita)    | L 23<br>(lesní půda) | hor.L             | 82,32                                                               | 3,90                                                | 4,73       | 11,57                                                  |
| 654/106 |                              |                      | hor.F             | 184,54                                                              | 7,79                                                | 4,22       | 6,57                                                   |
| 654/107 |                              |                      | hor.H             | 446,10                                                              | 6,96                                                | 1,56       | 53,26                                                  |
| 654/108 |                              |                      | hor.A1            | 112,27                                                              | 0,94                                                | 0,84       | 18,66                                                  |
| 654/109 |                              |                      | hor.A2            | 37,60                                                               | 2,24                                                | 5,96       | 14,27                                                  |
| 654/110 |                              |                      | hor.A3            | 28,42                                                               | 1,85                                                | 6,52       | 5,57                                                   |
| 654/111 | Olešník-pole u vrtu<br>HV-12 | půda z pole          | směsný            | 56,39                                                               | 2,59                                                | 3,08       | 3,27                                                   |
| 654/112 | Olešník-pole u<br>průsaku    | půda z pole          | směsný            | 53,82                                                               | 1,74                                                | 4,82       | 0,77                                                   |
| 654/113 | Mydlovary                    | půda zahradní        | směsný            | 89,67                                                               | 6,22                                                | 6,94       | 12,47                                                  |

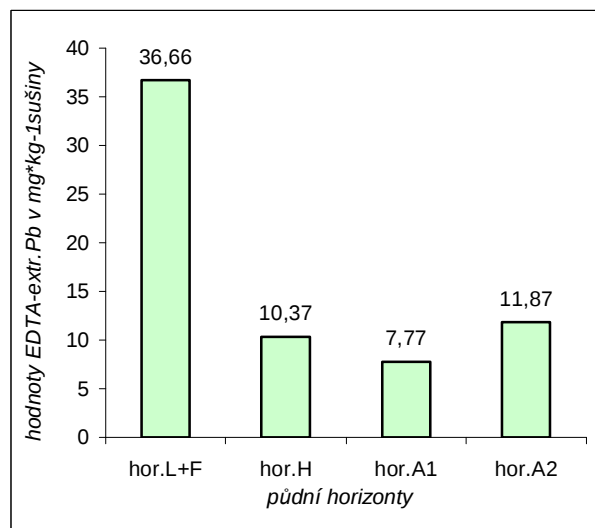
Lesní půda v Lenoře vykazuje podle tabulky č. 8 vyrovnaný obsah celkové rtuti v jednotlivých horizontech půdy s mírným poklesem. Toto je také znázorněno na obrázku č. 28. Hodnoty EDTA-extrahovatelného olova vykazují výrazný pokles mezi opadovým (fermentačním) horizontem a mezi horizontem humusovým. Obsah EDTA-extrahovatelného olova se třikrát zvyšuje v opadovém horizontu oproti horizontu humusovému ve smrkovém porostu v Lenoře. Tento stav je také zachycen na obrázku č. 29. Podle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb., která stanoví limity rizikových prvků a ukazatelů, které by neměly být v půdách překročeny a stanoví pro olovo limit 50 v  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny pro lehké půdy a 70 v  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny pro ostatní půdy. Naměřené hodnoty v lesní půdě v Lenoře nepřesahují tento limit. Rtuť byla stanovena analýzou celkového obsahu rtuti analyzátozem AMA (limity jsou 0,6  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny pro lehké půdy a 0,8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sušiny pro ostatní půdy). Naměřené hodnoty rtuti jsou v souladu s touto

vyhláškou, ale v porovnání s průměrnými hodnotami v sedimentech údolní nádrže Lipno jsou tyto hodnoty výrazně vyšší. Ve srovnání s ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, kde jsou stanoveny mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků, je limit pro rtuť stanoven na  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. Tento limit je u lesní půdy překročen jen na stanovišti Karlovy Dvory v horizontu H. U olova je podle ČSN 46 5734 stanovena na  $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u běžných půd a na  $55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u písků, hlinitopísků a šterkopísků. U lesní půdy v Lenoře nebyl tento limit překročen. Podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 nedošlo u rtuti ani u olova k překročení limitů. Hodnoty olova a rtuti nejsou u lesní půdy v Lenoře překročeny ani podle dalších právních norem.

Hodnotíme-li obsah rtuti a olova ve vrchní vrstvě lesních půd v okolí nádrže Lipno je evidentní, že je zde velmi výrazně vyšší obsah EDTA-olova a to cca 10 krát a také vyšší obsah rtuti (cca 2 krát vyšší než u Horní Plané), která nebyla sklárnou ovlivněna. Z toho vyplývá, že zdrojem olova i rtuti by mohly být také dřívější emise zplodin hoření fosilních paliv a tavení při výrobě skla.

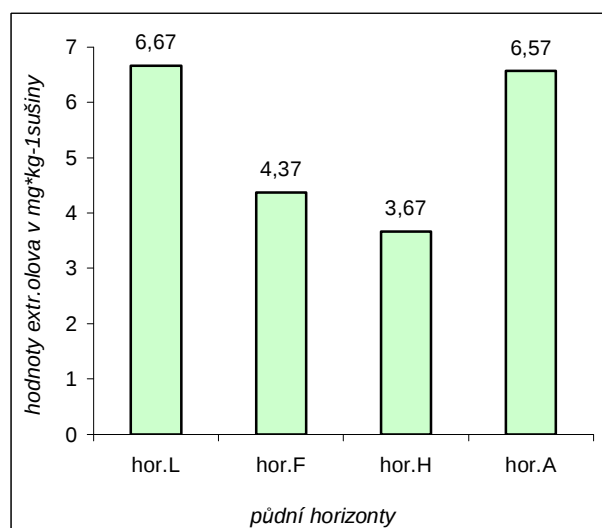
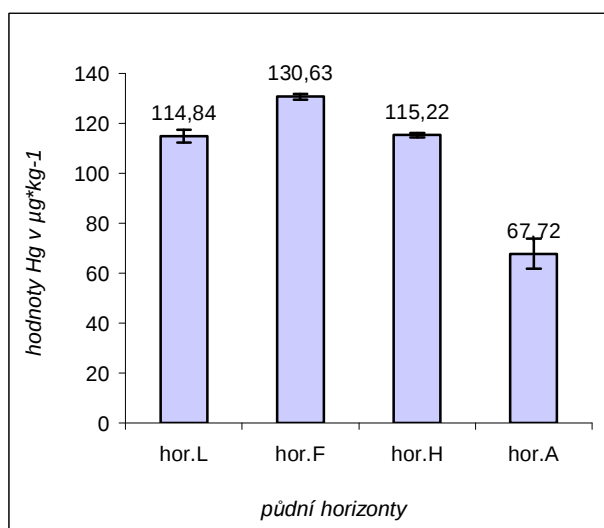


Obr.č.28: Obsah rtuti v lesní půdě v Lenoře



Obr.č.29: Obsah EDTA-olova v lesní půdě v Lenoře

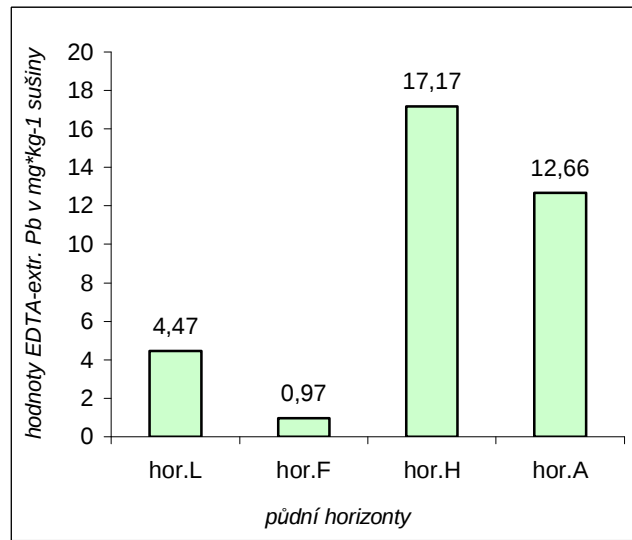
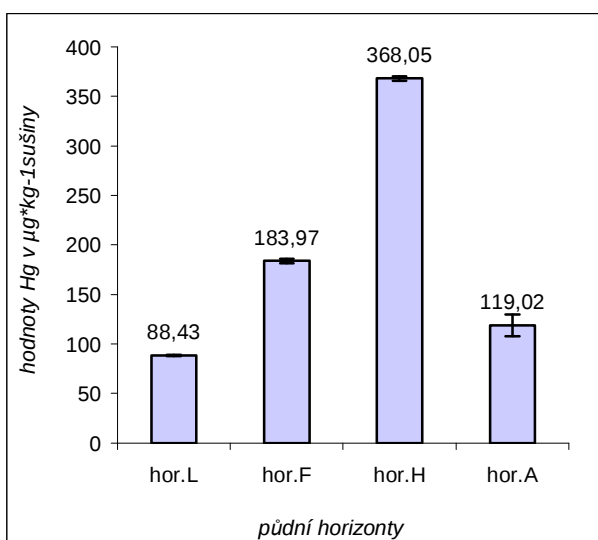
Lesní půda odebraná u Horní Plané (tabulka č. 8) nevykazuje ani poloviční obsah celkové rtuti a je více proměnlivý, což ukazuje také obrázek č. 30. Nejprve dochází k mírnému postupnému nárůstu obsahu rtuti až do horizontu F a poté dochází k postupnému poklesu. Podobně proměnlivý průběh, ale opačný, v jednotlivých vrstvách půdního sedimentu vykazuje také obsah EDTA-extrahovatelného olova (což také znázorňuje obrázek č. 31). Obsah olova nejprve postupně klesá až do půdního horizontu H a poté opět stoupá.



Obr.č.30 : Obsah rtuti v lesní půdě u Horní Planě Obr.č. 31: Obsah EDTA- olova v půdě u Horné Plané

U lesní půdy v Horní Planě nedochází k překročení limitů rizikových prvků a ukazatelů, které by neměly být v půdách překročeny podle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb.. Ve srovnání s ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, kde jsou stanoveny mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků, jsou zjištěné hodnoty v této lesní půdě v souladu s touto normou. Podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 nedošlo u rtuti ani u olova k překročení limitů. Hodnoty olova a rtuti nejsou u lesní půdy v Horní Plané překročeny ani podle dalších právních norem.

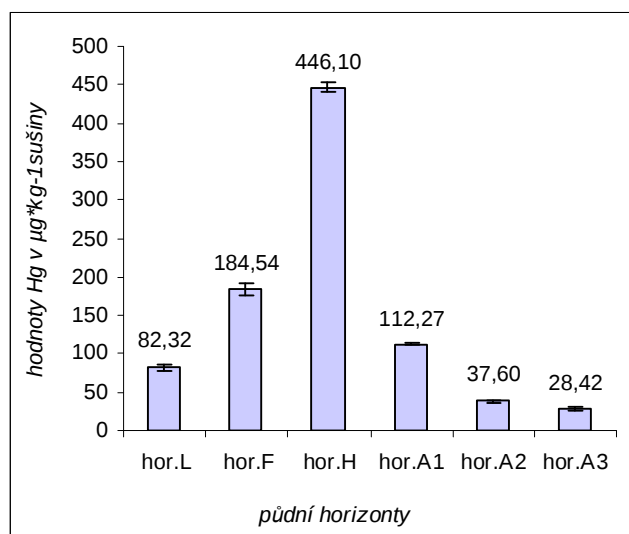
V lesní půdě u Karlových Dvůrů (tabulka č. 8), jak ukazuje obrázek č. 32 a 33, dochází v obsahu celkové rtuti k velmi výraznému nárůstu až do horizontu H a potom obsah celkové rtuti opět klesá, tento trend je obdobný i u obsahu EDTA-extrahovatelného olova, kde opět nejvyšší hodnota byla naměřena v horizontu H a poté došlo k opětovnému postupnému poklesu obsahu olova.



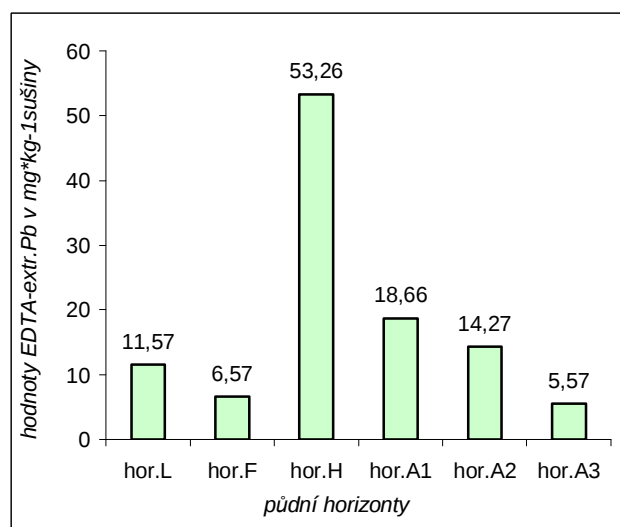
Obr.č.32: Obsah rtuti v lesní půdě u Karl. Dvůrů Obr.č.33: Obsah EDTA-olova v půdě u Karl Dvůrů

U lesní půdy od Karlových Dvůrů sice nedochází k překročení limitů rizikových prvků a ukazatelů podle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb., ale ve srovnání s ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, kde jsou stanoveny mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků jako ukazatele pro hodnocení kompostovatelných materiálů je limit pro rtuť stanoven na  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, tento limit je překročen a to u horizontu H, kde byla naměřena hodnota  $0,368 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. U olova je podle ČSN 46 5734 stanovena hranice na  $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u běžných půd a na  $55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u písků, hlinitopísků a štěrkopísků. U lesní půdy v této lokalitě nebyl tento limit překročen ani podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 nedošlo u rtuti ani u olova k překročení limitu. Hodnoty olova a rtuti nejsou u lesní půdy u Karlových Dvůrů překročeny ani podle dalších právních norem (zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, který byl upraven zákonem č. 56/2006 Sb., zákonem o odpadech č. 185/2001, vyhláškou č. 382/2001 Sb.).

V lesní půdě u Olešníka (to je ve znečištěné lokalitě) dochází v obsahu celkové rtuti, jak ukazuje obrázek č. 34, nejprve k postupnému nárůstu obsahu rtuti až do půdního horizontu H a pak dochází k výraznému prudkému poklesu rtuti na hodnotu 15 krát nižší.



Obr.č.34: Obsah rtuti v lesní půdě u Olešníka

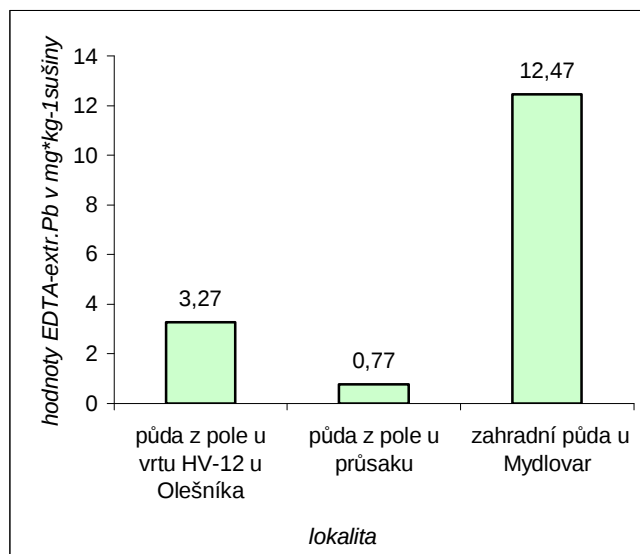
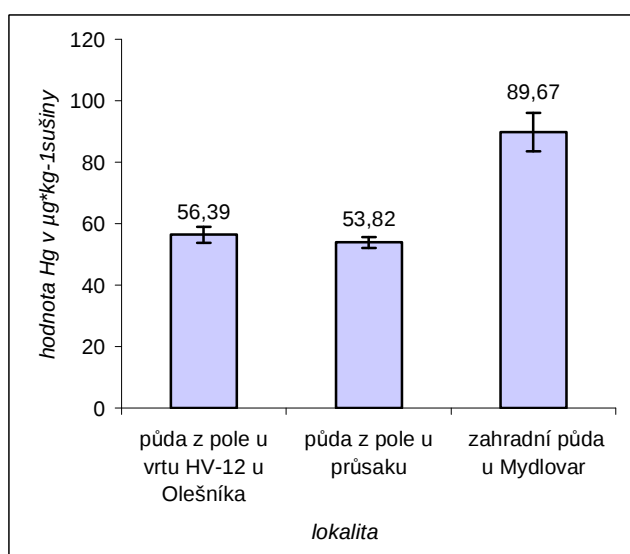


Obr.č.35: Obsah EDTA-olova v lesní půdě u Olešníka

Obsah EDTA-extrahovatelného olova vykazuje podobný trend jako u obsahu celkové rtuti, nejprve dochází k postupnému nárůstu, až do horizontu H a poté dochází opět k postupnému poklesu na hodnotu 9 krát nižší než byla naměřena v horizontu A<sub>1</sub> (obrázek č.35). U lesní půdy u Olešníka nedochází k překročení limitů rizikových prvků a ukazatelů podle vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb. Ve srovnání s ČSN 46 5734 „Průmyslové komposty“, kde je limit pro rtuť stanoven na  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, tento limit je překročen a to u horizontu H, kde byla dokonce naměřena vůbec nejvyšší hodnota  $0,446 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. Obsah olova je podle ČSN 46 5734

stanoven na  $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u běžných půd a na  $55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny u písků, hlinitopísků a štěrkopísků. U lesní půdy nebyl tento limit překročen. Podle Metodického pokynu Kritéria znečištění zeminy a podzemní vody z roku 1996 nedošlo u rtuti ani u olova k překročení limitů. Hodnoty olova a rtuti zde nepřekračují limity ani u dalších právních norem (zákon č. 156/1998 Sb. o hnojivech, zákona o odpadech č.185/2001, vyhlášku č.382/2001 Sb.).

Hodnoty celkové rtuti ve třech srovnávacích lokalitách jsou, jak ukazuje obrázek č. 36, v porovnání s hodnotami naměřenými v lesních půdách nižší než v lesní půdě u Lenory, kde průměrná hodnota obsahu celkové rtuti dosahuje  $173,99 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což je 3 krát větší hodnota než je naměřená hodnota v půdě z pole u vrtu HV-12 u Olešníka a půdy z pole u průsaku a 2 krát vyšší než hodnota zahradní půdy z Mydlovar.



Obr.č.36: Obsahy rtuti ve srovnávacích lokalitách

Obr.č.37: Obsahy EDTA-extrahovatelného olova ve srovnávacích lokalitách

Průměrný obsah EDTA-extrahovatelného olova v lesní půdě v Lenoře ( $16,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny) je v porovnání s hodnotami ve srovnávacích lokalitách jak ukazuje také obrázek č. 37, vyšší a to 5 krát oproti obsahu EDTA-extrahovatelného olova v půdě z pole u vrtu HV-12 u Olešníka a 16 krát vyšší než je obsah olova v půdě z pole u průsaku u Olešníka 1,3 krát vyšší než je obsah v zahradní půdě u Mydlovar. Obsah EDTA-extrahovatelného olova v půdě z Horní Plané, kde byl naměřen průměrný obsah olova  $5,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a u Karlových Dvůrů, kde byl obsah olova  $8,82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což je nižší než naměřené hodnoty v půdě z pole u vrtu HV-12 u Olešníka a v půdě z pole u průsaku, ale tato hodnota je nižší než obsah EDTA-extrahovatelného olova zjištěný v zahradní půdě u Mydlovar. Průměrný obsah EDTA-olova v půdě u Olešníka byl  $18,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a tato hodnota je 6 krát vyšší oproti obsahu EDTA-

extrahovatelného olova v půdě z pole u vrtu HV-12 u Olešníka a 18 krát vyšší než je obsah olova v půdě z pole u průsaku u Olešníka a 1,5 krát vyšší než je obsah v zahradní půdě u Mydlovar.

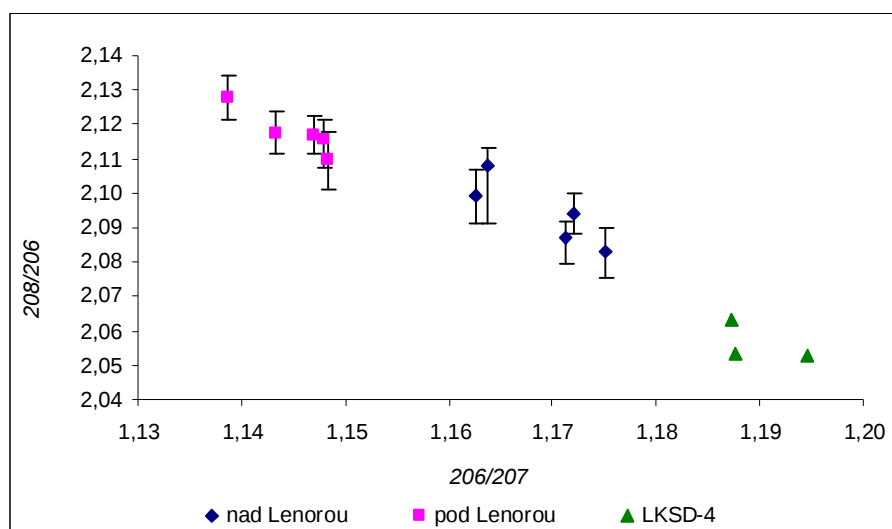
## 4.2. IZOTOPICKÉ SLOŽENÍ EDTA-OLOVA

### 4.2.1. IZOTOPICKÉ POMĚRY EDTA-OLOVA V SEDIMENTU PŘÍTOKOVÉ ČÁSTI VLTAVY DO ÚDOLNÍ NÁDRŽE LIPNO

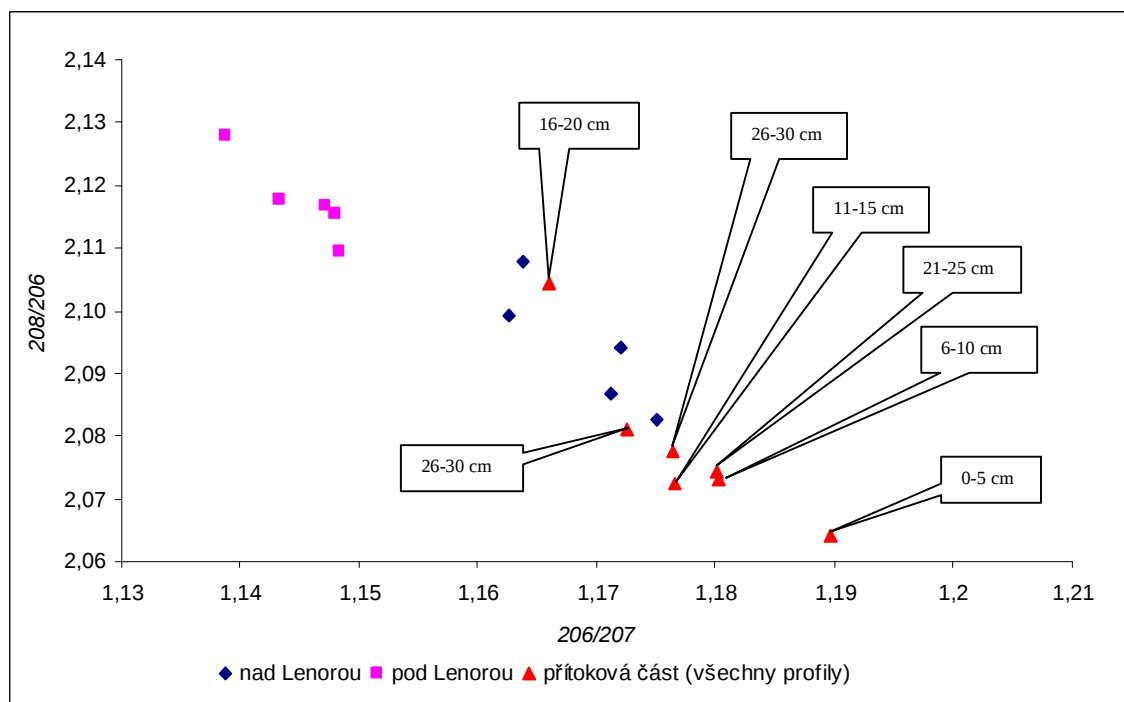
Prezentovaná data v grafech č. 38-46, jsou konstruovány z poměrů korigovaných na NIST 981 a číselné hodnoty poměru jsou v příloze tabulce č. 9 a č. 10. Z grafu č. 38 vyplývá, že vzdálenost výsledků izotopického složení olova v sedimentu zjištěných nad a pod Lenorou mezi sebou je téměř dvojnásobná. Tyto rozdíly jsou statisticky průkazné (podle t-testu nezávislých dle proměnné,  $p = 0,885$ ,  $F = 1,404$  a  $t = 7,893$  při hladině významnosti 0,05), tato odlehlost výsledků od sebe je dostatečně vzdálená, abychom mohli říci, že izotopické poměry olova pod Lenorou jsou signifikantně odlišné od izotopických poměrů nad Lenorou.

Z příslušných dat obsažených v grafech č. 37-45 vyplývá výrazně odlišné složení izotopů olova, což je nepřímý důkaz toho, že olovo v nádrži Lipno nepochází ze sklárny a odpovídá původnímu zastoupení izotopického složení olova v půdě před napuštěním nádrže. Výrazně odlišné izotopické poměry v jednom z bodů (v hloubce sedimentu 16-20 cm), nalezeném v původním podloží, byly odlišné od všech původních vzorků ostatních sedimentů.

V přítokové části nádrže Lipna se izotopické složení olova významně neliší od izotopického složení sedimentů v horní části Vltavy nad Lenorou, což také znázorňují grafy č. 40-46 v příloze.

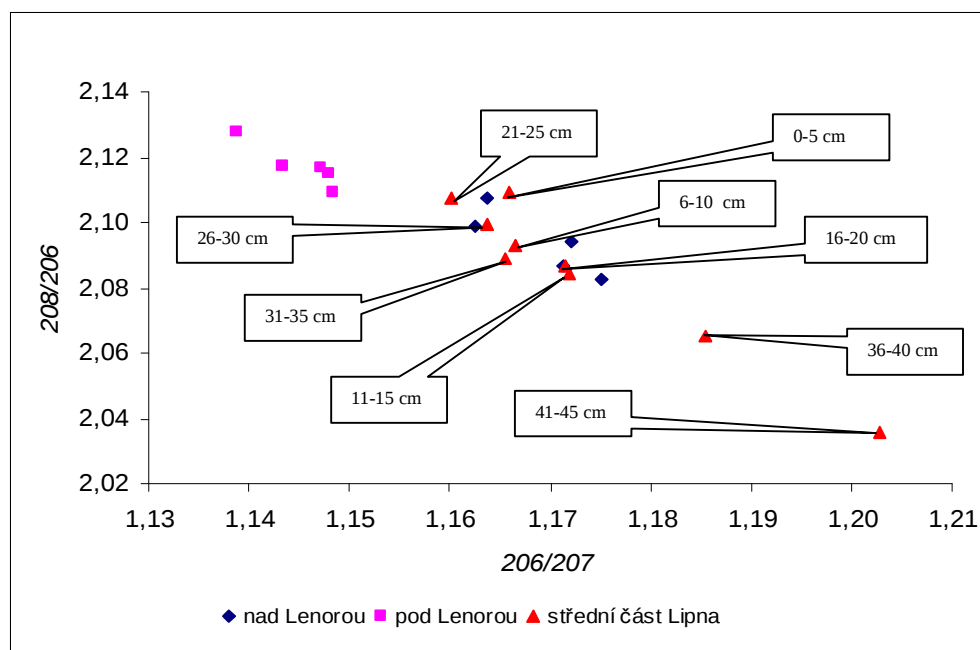


Obr.č.38: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou



Obr.č.39: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části ve všech profilech

#### 4.2.2. IZOTOPICKÉ POMĚRY SEDIMENTU STŘEDNÍ ČÁSTI LIPNA

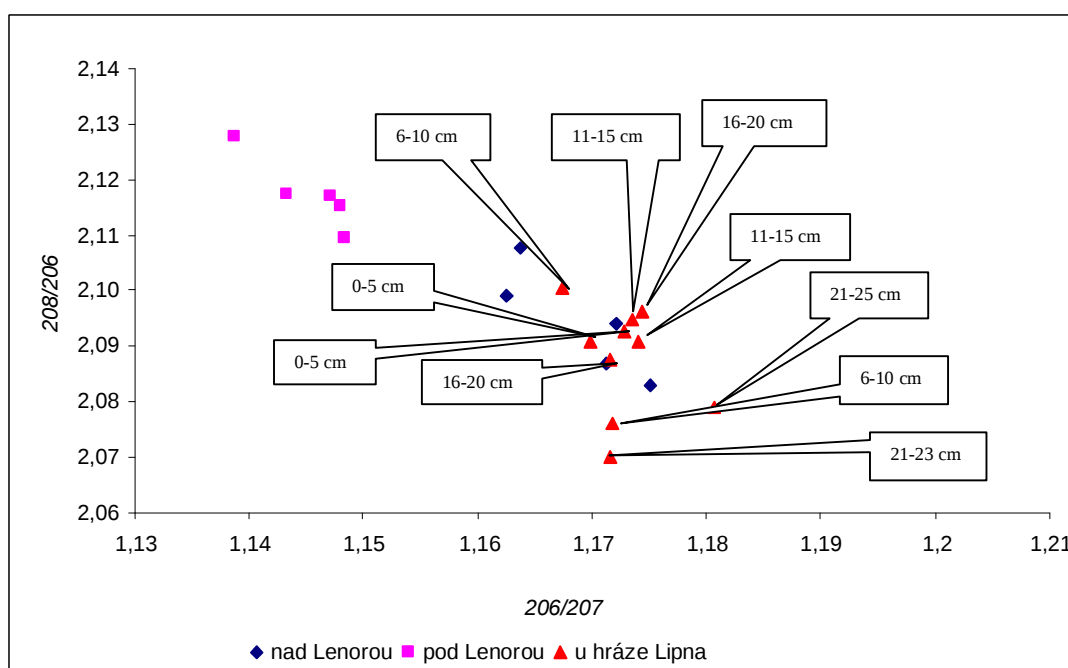


Obr.č.47: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a ve střední části Lipna souhrnný (ve všech vrstvách)

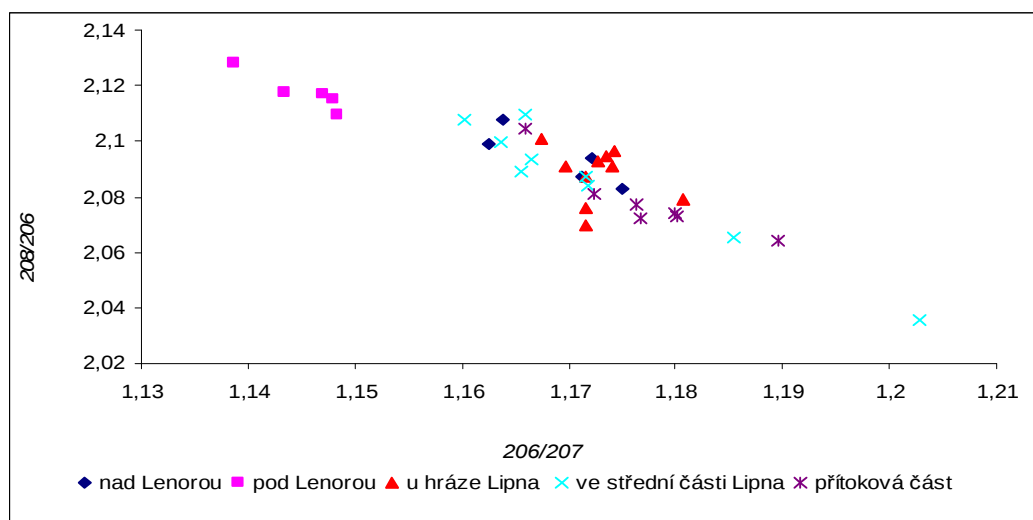
Ve střední části údolní nádrže Lipna (jak vyplývá z tabulky č. 11 v přílohách) jsou izotopické poměry podobné přítokové části Vltavy do Lipna, to znamená, že jsou blízké přirozenému pozadí. I tato prezentovaná data v grafech č. 47, 48-56 přílohy jsou konstruována z korigovaných poměrů na NIST 98.

#### 4.2.3. IZOTOPICKÉ POMĚRY EDTA-OLOVA V SEDIMENTU U HRÁZE NÁDRŽE LIPNA

Ani ve spodní části nádrže Lipno nebyl v jednotlivých vrstvách zjištěn žádný rozdíl izotopického složení proti pozadí. I tato prezentovaná data v grafech č. 57 a 58, 59-63 přílohy a tabulce č. 12 v přílohách jsou konstruovány z korigovaných poměrů na NIST 98.

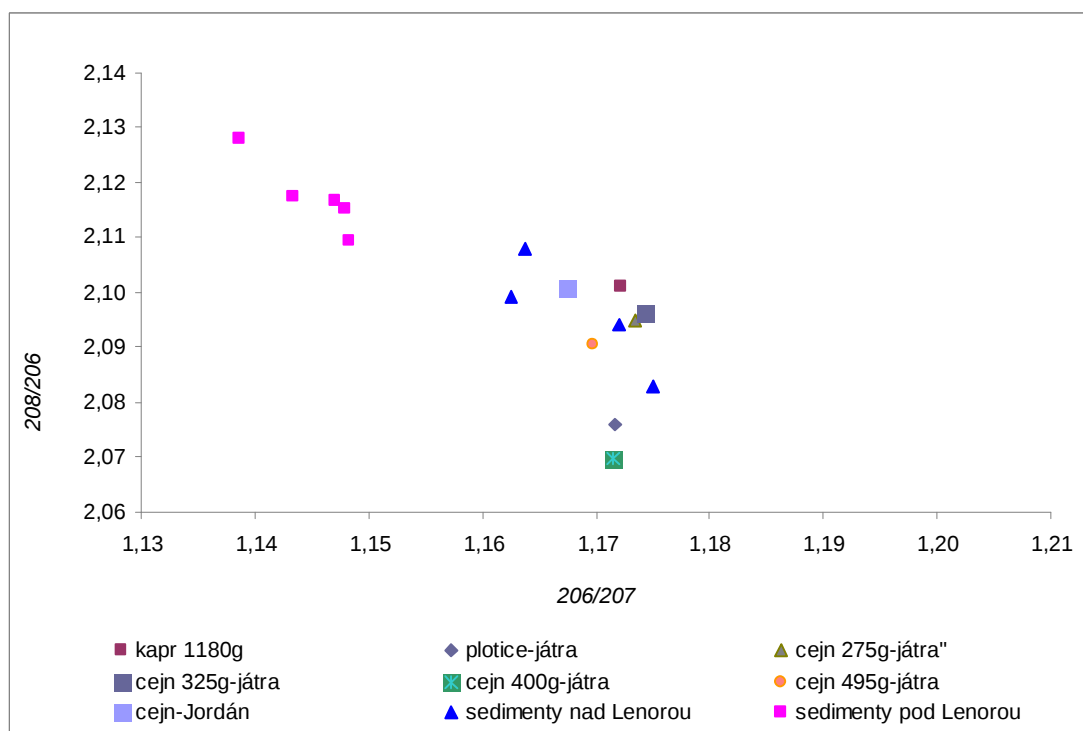


Obr.č.57: Izotopové poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna (souhrnný)



Obr.č.58: Izotopové poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a v ÚN Lipno (souhrnný - celý profil nádrže)

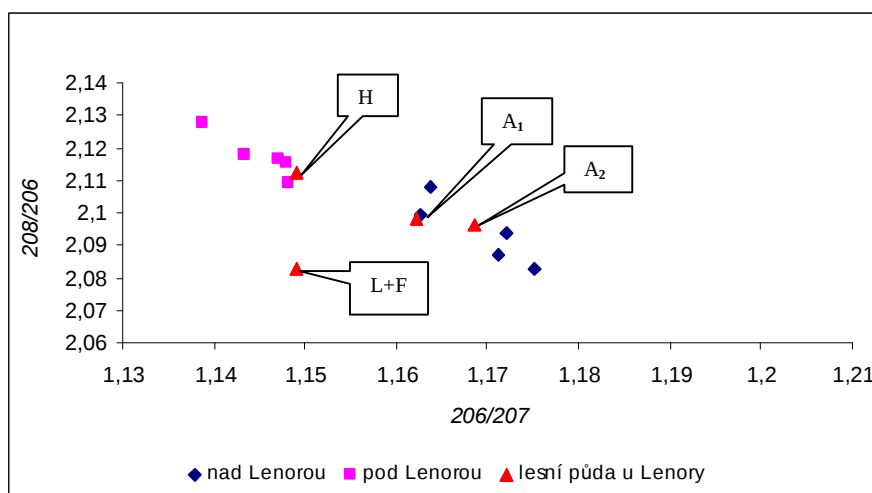
#### 4.2.4. IZOTOPICKÉ POMĚRY U JEDNOTLIVÝCH KATEGORIÍ RYB Z NÁDRŽE LIPNO



Obr.č.64: Izotopové poměry olova nad-pod Lenorou a u jednotlivých kategorií ryb z ÚN Lipno

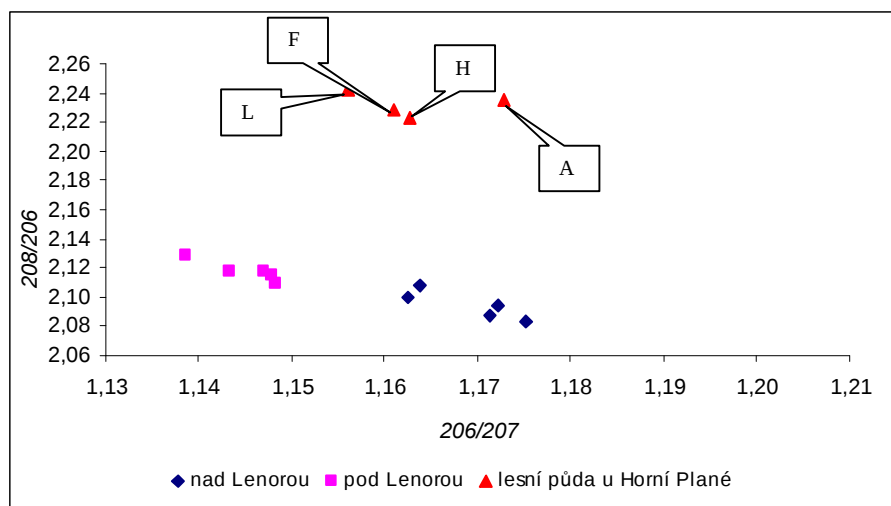
Složení izotopů olova v rybách (obrázek č. 64) neprokázalo původ olova ze sklárny. Číselné hodnoty izotopických poměrů jsou v příloze tabulce č.13.

#### 4.2.5. IZOTOPICKÉ POMĚRY EDTA-OLOVA V LESNÍCH PŮDÁCH V OKOLÍ LENORY A ÚN LIPNO



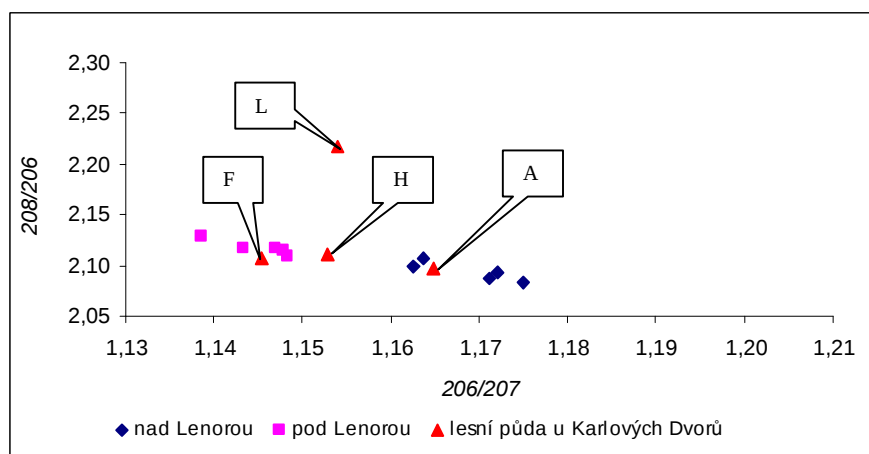
Obr.č.65: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v lesní půdě u Lenory

Číselné hodnoty izotopických poměrů jsou uvedeny v příloze v tabulce č.14. Obrázek č. 65, kde jsou zobrazeny izotopové poměry v lesní půdě ve smrkové monokultuře v bezprostředním okolí obce Lenora, ukazuje, že opadový a fermentační horizont má výrazně odlišné izotopové poměry olova od všech ostatních sedimentů i půdních horizontů. Pravděpodobně to souvisí s tím, že tento horizont se tvoří 10-20 let a reprezentuje pouze několik posledních desetiletí, a protože významně poklesla v této době emisní zátěž v atmosféře a změnila se skladba emisí. Dále tento graf zachycuje ojedinělý vzorek lesní půdy horizontu H, který je shodný s izotopickými poměry sedimentů pod sklárnou Lenora, protože v dřívější době, kdy byla sklárna provozována mohla znečistit úlety olova do atmosféry širší okolí sklárny. Zbylé 2 půdní horizonty  $A_1$  a  $A_2$  mají podobné izotopické zastoupení olova jako sedimenty nad Lipnem, které odpovídají přirozenému pozadí oblasti.



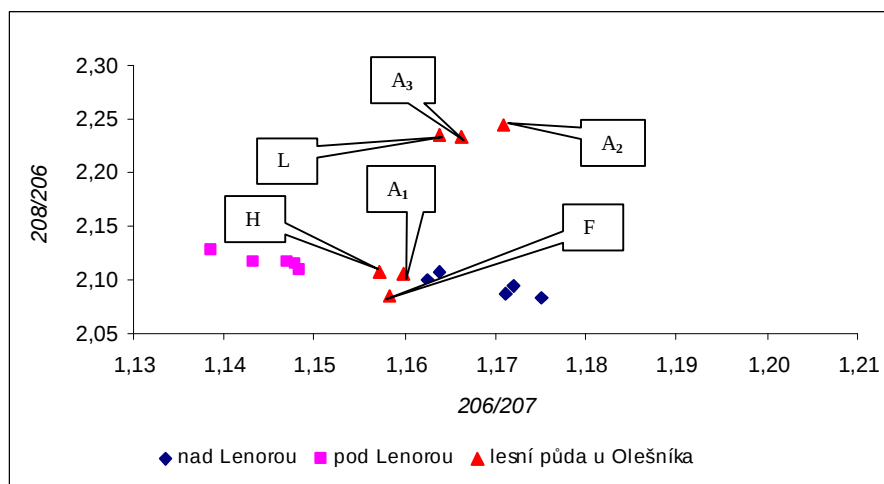
Obr.č.66: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v lesní půdě u Horní Plané

Lesní půdy stanoviště u Horní Plané vykazují ve všech horizontech výrazně jiné izotopové složení olova (vyšší obsah  $^{208}\text{Pb}$ ), jak také ukazuje obrázek č. 66. Tyto odlišnosti zřejmě souvisí s jiným geologickým složením a jinou skladbou emisní zátěže atmosféry.



Obr.č.67: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v lesní půdě u Karlových Dvůrů

Půdní horizont z lokality Karlovy Dvory má velmi podobné izotopické poměry jako sedimenty u Lenory a Horní Plané, ale u ostatních půdních horizontů je situace jiná, jak také zachycuje obrázek č. 67. Půdní horizonty F a H jsou podobné svým izotopickým složením sedimentům pod Lenorou a půdní horizont A má identické zastoupení izotopů olova jako má přirozené pozadí sedimentů nad Lenorou.



Obr.č.68: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v lesní půdě u Olešníka

Obrázek č. 68 ukazuje, že opadový horizont i ve srovnávací lokalitě u Olešníka má velmi podobné izotopické složení v opadovém horizontu u sedimentů lesní půdy ze smrkové monokultury od Horní Plané. Půdní horizonty F, H a A<sub>1</sub> mají velmi blízké izotopické zastoupení olova odpovídající přírodnímu pozadí (sedimentům nad Lenorou), avšak horizonty A<sub>2</sub> a A<sub>3</sub> se naopak podobají horizontu L.

## **5. ZÁVĚR**

V práci byl zjišťován aktuální stav zatížení sedimentů údolní nádrže Lipno a horního toku Vltavy rizikovými prvky rtuti a olova s cílem posoudit zda sklárna v Lenoře měla vliv na znečištění nádrže Lipno.

Z Lipna bylo odebráno celkem 72 vzorků stratifikovaných po 5 cm v 12 odběrových profilech nádrže, na horním toku Vltavy celkem 21 vzorků ze 7 odběrových míst. Ve smrkových lesích v okolí Lenory, Horní Plané, Karlových Dvorů a Olešné bylo získáno 18 vzorků ze 4 odběrových míst stratifikované podle jednotlivých půdních horizontů. Také byly odebrány směsné vzorky půdy ze srovnávacích lokalit u Olešníka a Mydlovar. Práce byla rozšířena o odběr vzorků ryb z lipenské nádrže.

**Zatížení rtutí :** Všechny vzorky z lipenské nádrže nepřekračovaly průměrným obsahem celkové Hg hodnotu  $163,40 \pm 3,98 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což nedosahuje limit vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb. o půdním fondu, která se většinou používá pro posouzení kontaminace sedimentů, dále vyhlášky č. 10/1993 Sb., zákona 231/1999 Sb. v pozdějších zněních zákonů 132/2000 Sb., 76/2002 Sb. a 320/2002 Sb. a nepřekračuje ani Metodický pokyn MŽP ČR (1996). Průměrný obsah rtuti ve všech vrstvách sedimentů je nejvyšší v přítokové části údolní nádrže Lipno, kde dosahuje  $116,00 \pm 2,53 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny oproti hrázi, kde je průměrný obsah celkové rtuti  $77,45 \pm 1,59 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. Celkový průměr z celé ÚN Lipno je  $79,39 \pm 2,01 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny. Vzorky z horního toku Vltavy nad Lenorou nepřekračovaly průměrným obsahem hodnotu  $50,20 \pm 0,55 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, zatím co pod Lenorou nepřekračovaly průměrným obsahem hodnotu  $107,65 \pm 3,96 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a také nepřekračuje limity daných vyhlášek a zákonů. Vzorky lesních půd ze smrkových monokultur dosahují průměrně obsahu celkové rtuti  $155,74 \pm 1,37 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což je v souladu s danou legislativou.

Ryby z lipenské přehrady nepřekračují obsahem rtuti (kromě jednoho cejna z pěti) hodnotu  $62,64 \pm 5,63 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  čerstvé hmoty, což nepřekračuje maximální limit směrnice ES č. 221/2002, vyhlášku MZe č. 465/2002 Sb., vyhlášku MZd č. 305/2004 Sb. a ani vyhlášku č. 158/2004 Sb. a ani hodnotu dle KRUŽÍKOVÉ (2008)-„Hazard index“.

**Zatížení olovem :** Vzorky z ÚN Lipno nepřekračují průměrným obsahem EDTA-extrahovatelného olova hodnotu  $34,11 \pm 8,54 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což nepřekračuje stanovené limity vyhlášek. Průměrný obsah EDTA-extrahovatelného olova v údolní nádrži Lipno je  $19,57 \pm 5,5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, přičemž podél ÚN Lipno je obsah vyrovnaný. V sedimentech horního toku Vltavy je průměrný obsah EDTA-olova  $16,33 \pm 4,36 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny a vyhovuje limitům daných

vyhlášek a zákonů. Vzorky lesních půd dosahují průměrně obsahu EDTA-olova  $12,27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  sušiny, což je v souladu s danou legislativou.

Aritmetický průměr celkového obsahu olova všech vzorků rybích jater z lipenské přehrady je  $5,79 \pm 1,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  čerstvé hmoty a nepřekračuje maximální limit směrnice ES č. 221/2002, vyhlášku MZe č. 465/2002 Sb., vyhlášku MZd č. 305/2004 Sb. a ani vyhlášku č. 158/2004 Sb..

**Izotopické poměry olova :** Izotopická poměry (signatura)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  v sedimentech byla významně rozdílná u sedimentů nad a pod Lenorou, což dokazuje původ kontaminace toku Vltavy u Lenory olovem. Izotopická signatura olova sedimentů nádrže Lipno byla podobná signatuře sedimentů Vltavy nad Lenorou, což je bráno za přirozené pozadí oblasti, olovo v nádrži tedy nepochází ze sklárny.

Pouze lesní půdy v okolí Lenory v horizontu H mají izotopické poměry podobné s izotopickými poměry sedimentů pod Lenorou, protože olovo bylo v průběhu činnosti sklárny emitováno do atmosféry a deponováno do okolních půd. Asi pravděpodobně úletem při technologii výroby skla.

Ryby pocházející z údolní nádrže Lipno mají podobné izotopické složení jako sedimenty nad Lenorou a sedimenty v nádrži. Složení izotopů olova ve vzorcích rybích jater z nádrže neprokázalo původ olova ze sklárny.

Využití poznatků této práce by mohlo přispět jednak k teoretickým úvahám o vlivu prostředí na sedimenty vodních toků a nádrží a především při řešení otázky týkající se bývalé sklárny v Lenoře jako potenciálního znečišťovatele nádrže Lipno a v neposlední řadě při rozhodování o aplikaci sedimentů v zemědělství a jejich bezpečném uložení.

## 6. PŘÍLOHY

### 6.1. SEZNAM PŘÍLOH

#### OBRÁZKY

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr.č.39: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 0-5 cm.....    | 81 |
| Obr.č.40: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 6-10 cm... ..  | 81 |
| Obr.č.41: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 11-15 cm.....  | 81 |
| Obr.č.42: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 16-20 cm... .. | 82 |
| Obr.č.43: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 21-25 cm.....  | 82 |
| Obr.č.44: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 21-25 cm... .. | 82 |
| Obr.č.45: Izotop. poměry EDTA-olova v přítokové části v hloubce sedimentu 31-33 cm... .. | 83 |
| Obr.č.47: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 0-5 cm.....    | 83 |
| Obr.č.48: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 6-10 cm.....   | 83 |
| Obr.č.49: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 11-15 cm.....  | 84 |
| Obr.č.50: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 16-20 cm.....  | 84 |
| Obr.č.51: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipnav hloubce sed. 21-25 cm.....   | 84 |
| Obr.č.52: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 26-30 cm.....  | 85 |
| Obr.č.53: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 31-35 cm.....  | 85 |
| Obr.č.54: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 36-40 cm.....  | 85 |
| Obr.č.55: Izotop. poměry EDTA-olova ve střední části Lipna v hloubce sed. 41-45 cm.....  | 86 |
| Obr.č.57: Izotop. poměry EDTA-olova u hráze Lipna v hloubce sedimentu 0-5 cm.....        | 86 |
| Obr.č.58: Izotop. poměry EDTA-olova u hráze Lipna v hloubce sedimentu 6-10 cm.....       | 86 |
| Obr.č.59: Izotop. poměry EDTA-olova u hráze Lipna v hloubce sedimentu 11-15 cm.....      | 87 |
| Obr.č.60: Izotop. poměry EDTA-olova u hráze Lipna v hloubce sedimentu 16-20 cm.....      | 87 |
| Obr.č.61: Izotop. poměry EDTA-olova u hráze Lipna v hloubce sedimentu 21-25 cm.....      | 87 |

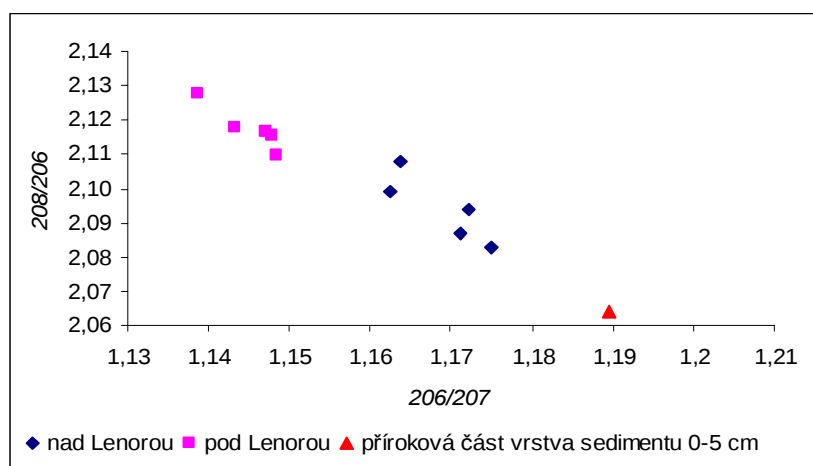
#### TABULKY

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabulka č.8 : Izotopické poměry EDTA-olova v sedimentech nad a pod Lenorou.....                                | 88 |
| Tabulka č.9 : Izotopické poměry EDTA-olova v přítokové části ÚN Lipno.....                                     | 88 |
| Tabulka č.10 : Izotopické poměry EDTA-olova ve střední části ÚN Lipno.....                                     | 88 |
| Tabulka č.11 : Izotopické poměry EDTA-olova u hráze Lipna.....                                                 | 89 |
| Tabulka č.12 : Izotopické poměry olova 206/207 a olova 206/208 u jednotlivých<br>kategoríí ryb z ÚN Lipno..... | 89 |
| Tabulka č.13 : Izotopické poměry EDTA-olova u lesních půd.....                                                 | 89 |

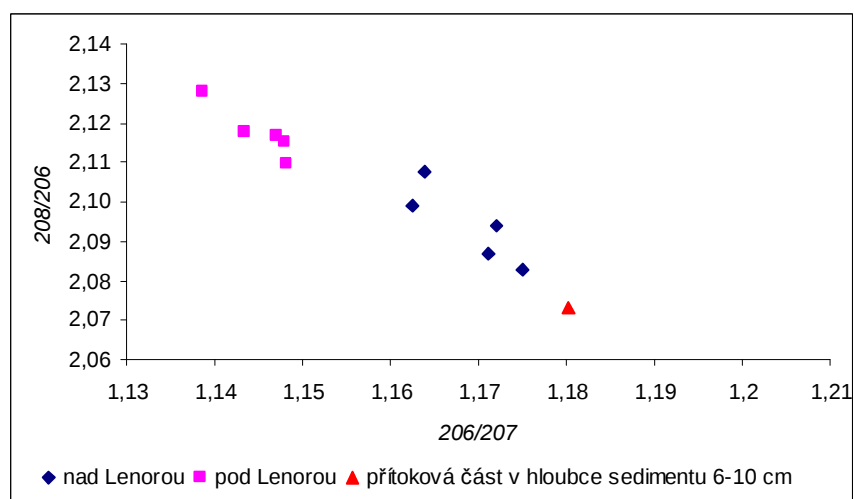
FOTODOKUMENTACE

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr.č.1: Odběrové místo L02 – U kempu Kobylnice (u hráze).....                | 90 |
| Obr.č.2: Odběrové místo L05 – Hruštice (střední část Lipna).....              | 90 |
| Obr.č.3: Odběrové místo L09 – přívoz Bližší Lhota (vtoková část Lipna).....   | 91 |
| Obr.č.4: Odběrové místo L11 – Kemp nad Lenorou (horní tok Vltavy).....        | 91 |
| Obr.č.5a: Speciální vzorkovací sonda – před použitím.....                     | 92 |
| Obr.č.5b: Speciální vzorkovací sonda – po použití s odebraným sedimentem..... | 92 |

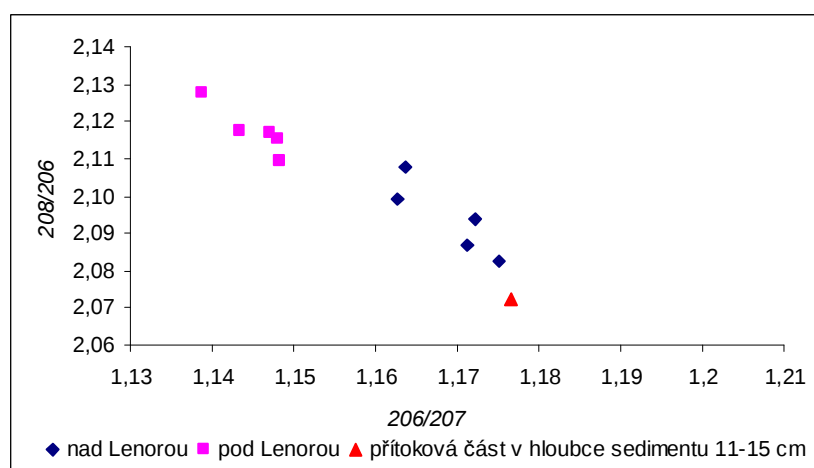
## OBRÁZKY :



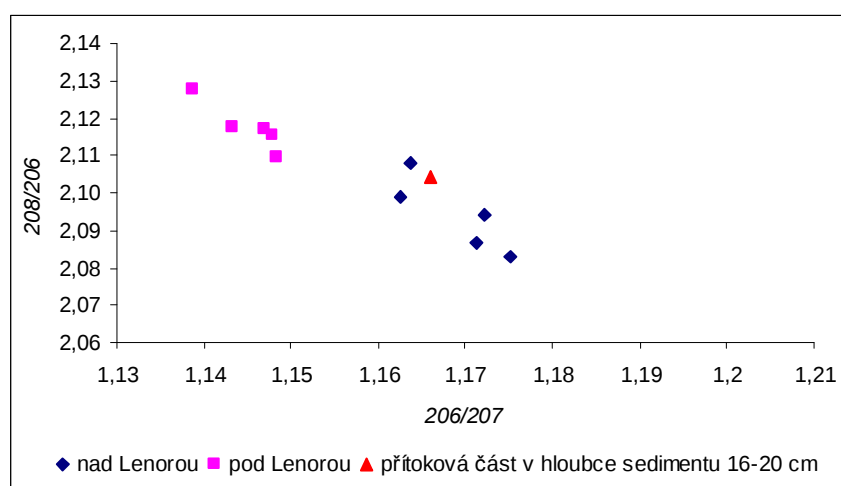
Obr.č.40: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 0-5 cm



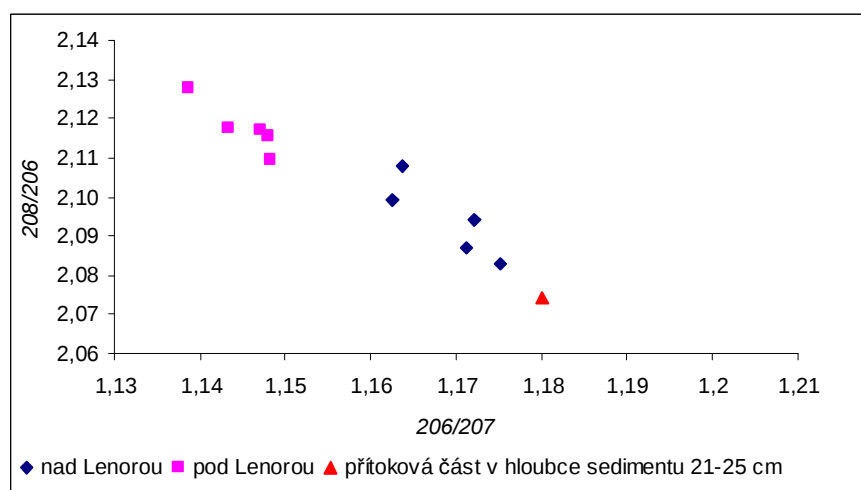
Obr.č.41: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 6-10 cm



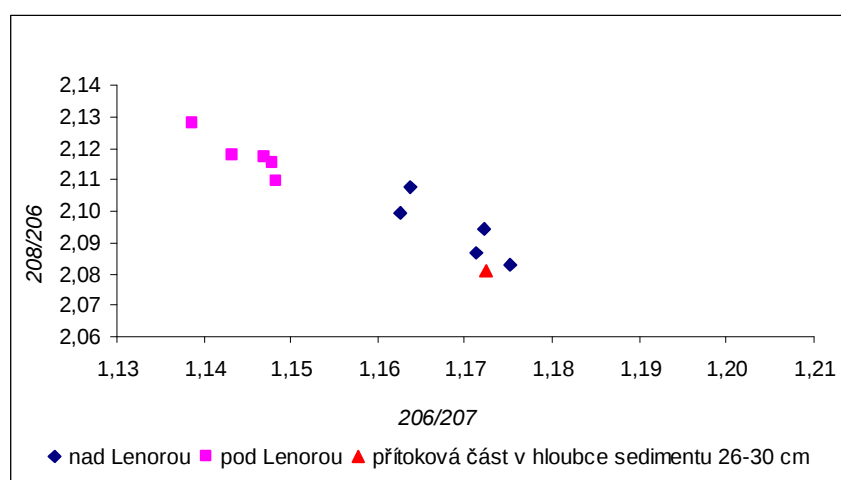
Obr.č.42: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 11-15 cm



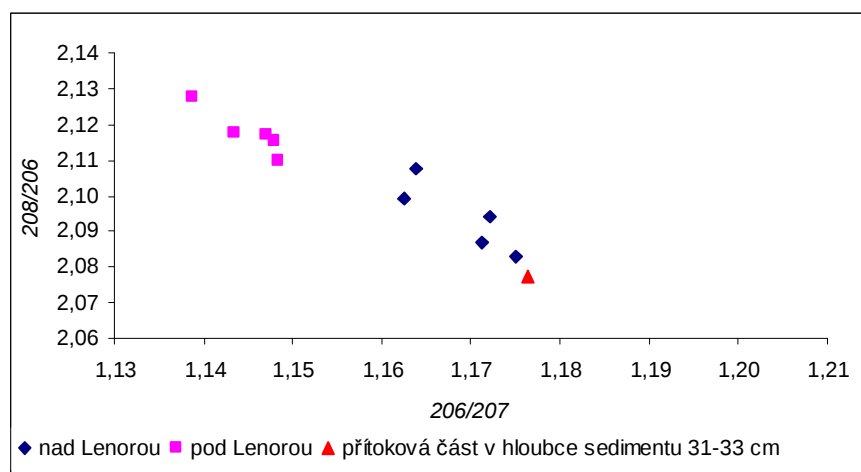
Obr.č.43: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 16-20 cm



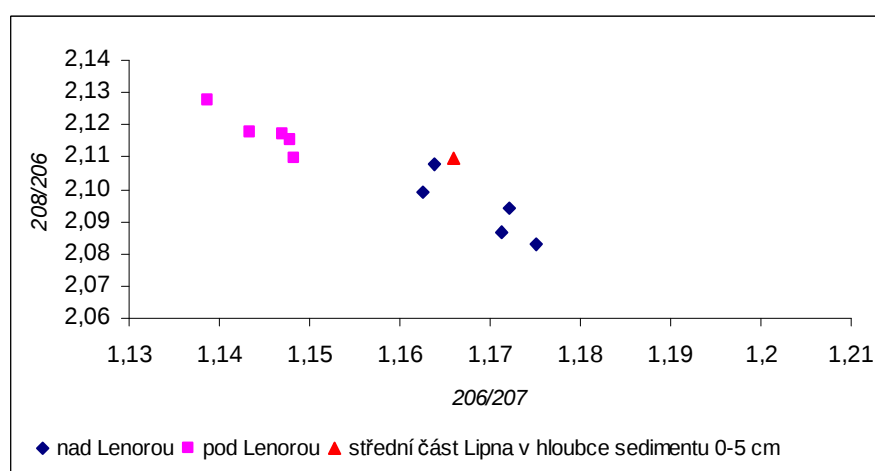
Obr.č.44: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 21-25 cm



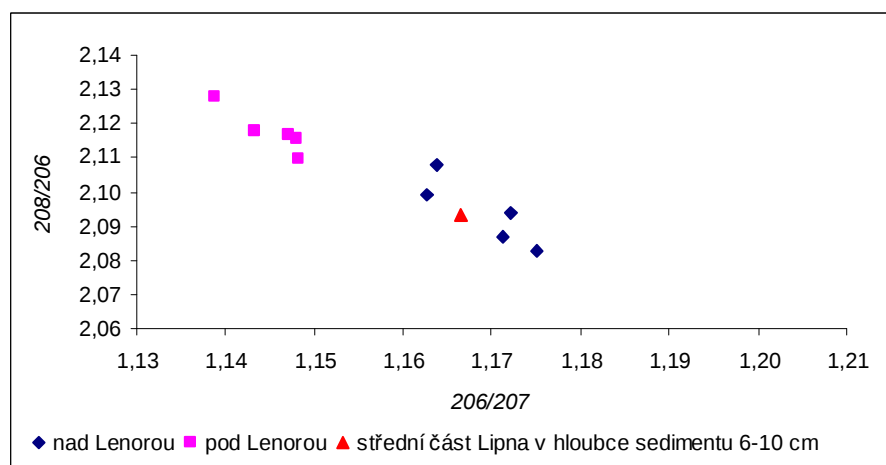
Obr.č.45: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 21-25 cm



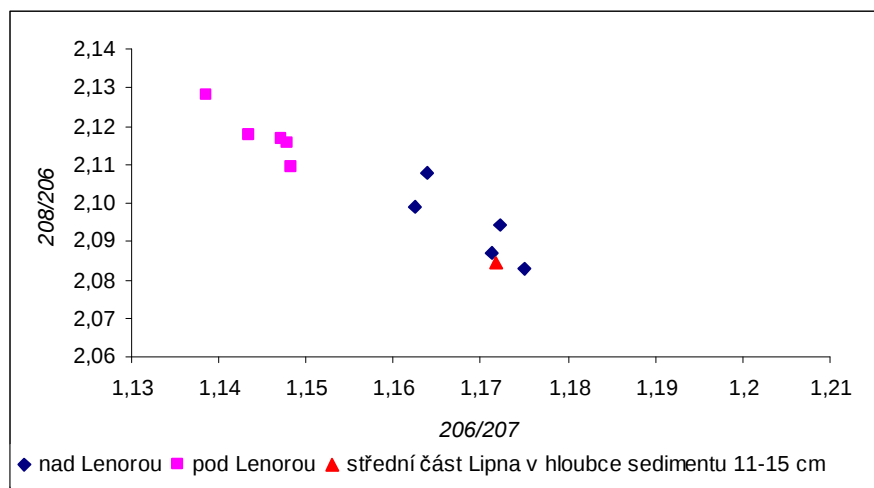
Obr.č.46: Izotopové poměry EDTA-olova nad a pod Lenorou a v přítokové části v hloubce sed. 31-33 cm



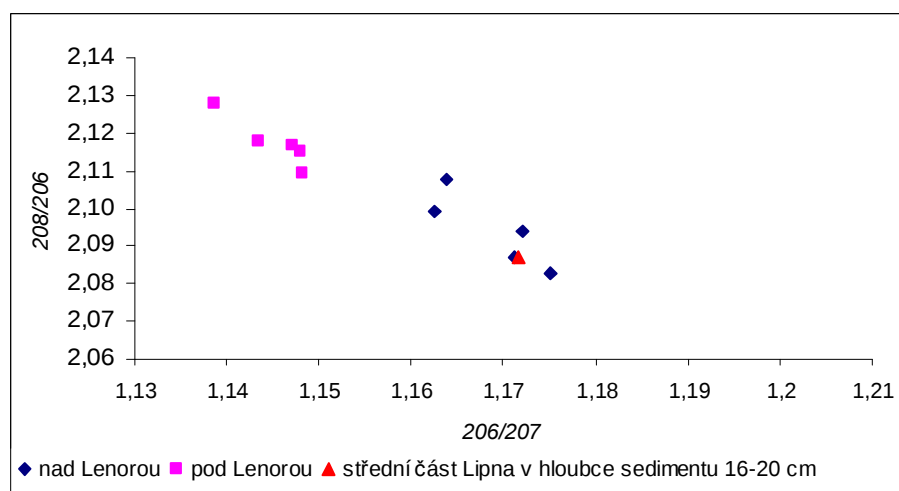
Obr.č.48: Izotopové poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 0-5 cm



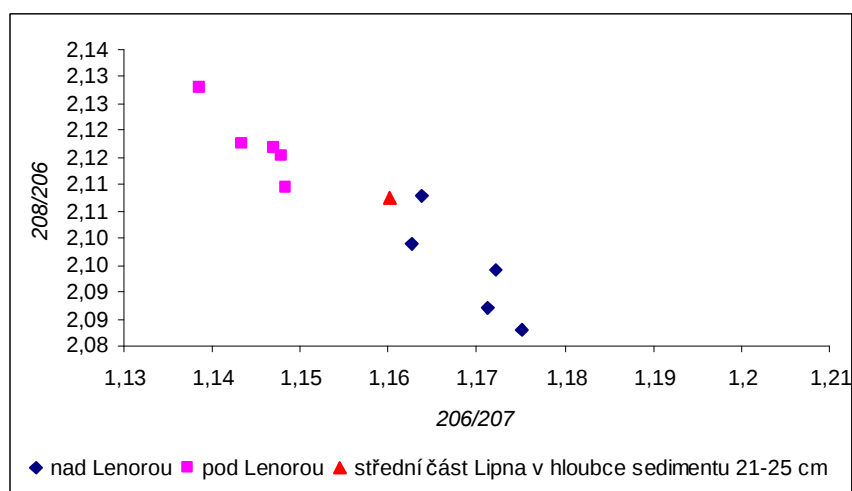
Obr.č.49: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 6-10 cm



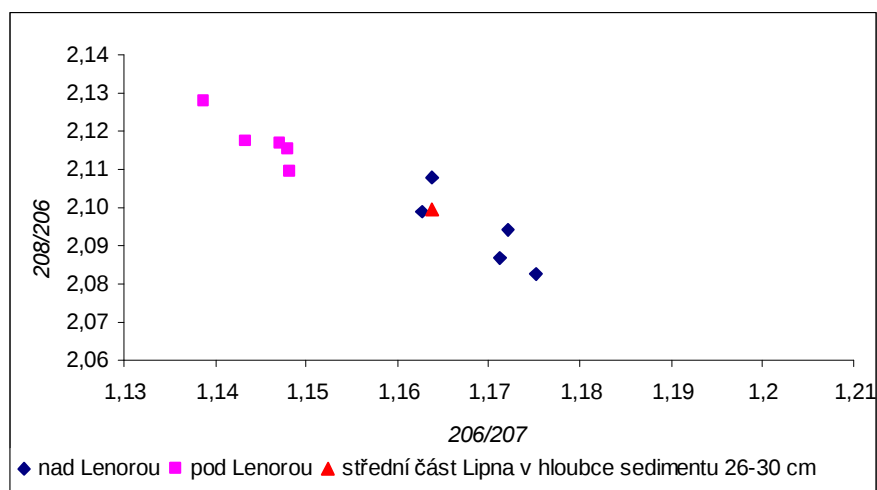
Obr.č.50: Izotopové poměry olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 11-15 cm



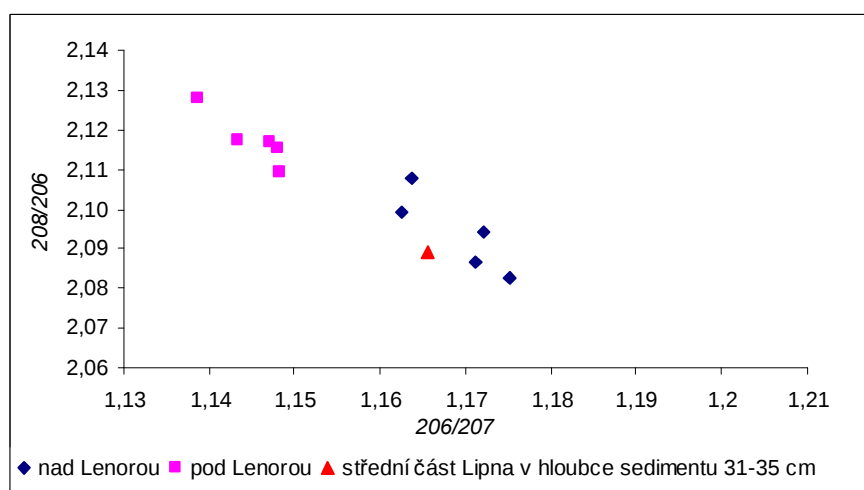
Obr.č.51: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 16-20 cm



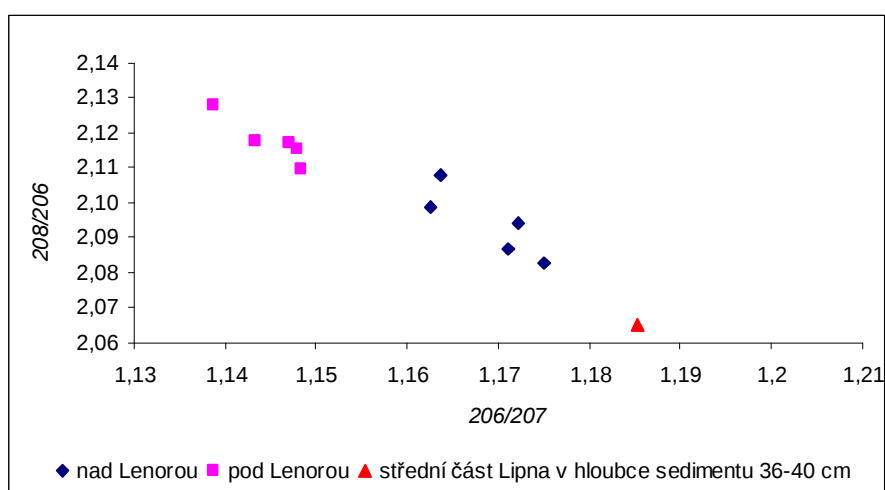
Obr.č.52 Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 21-25 cm



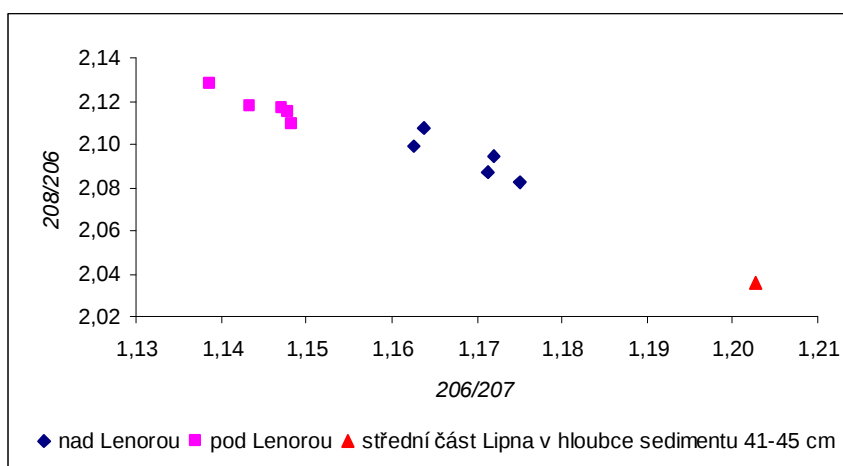
Obr.č.53: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 26-30 cm



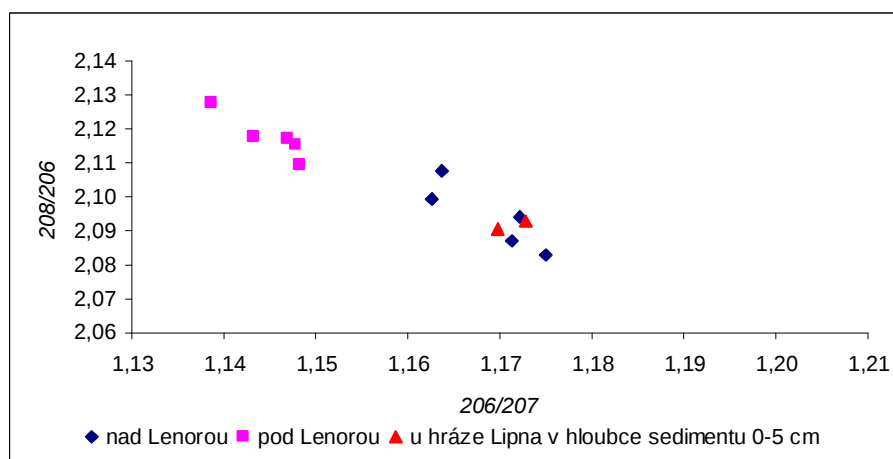
Obr.č.54: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 31-35 cm



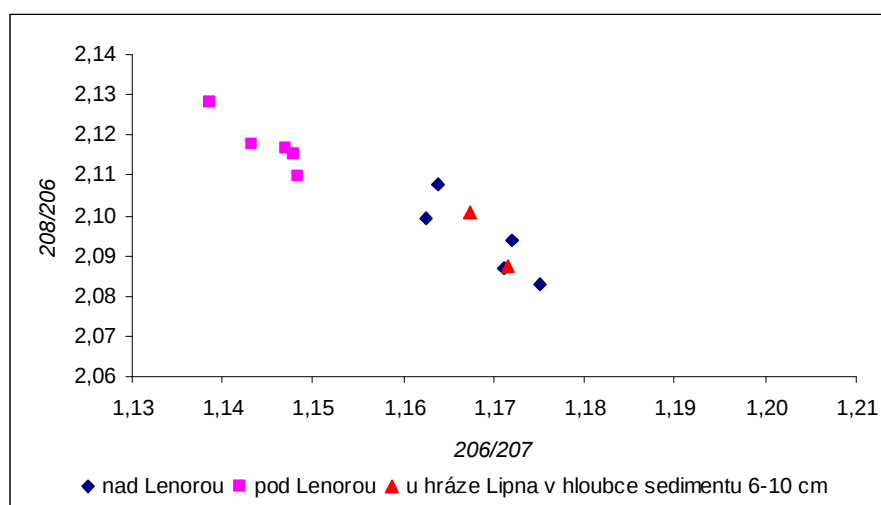
Obr.č.55: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 36-40 cm



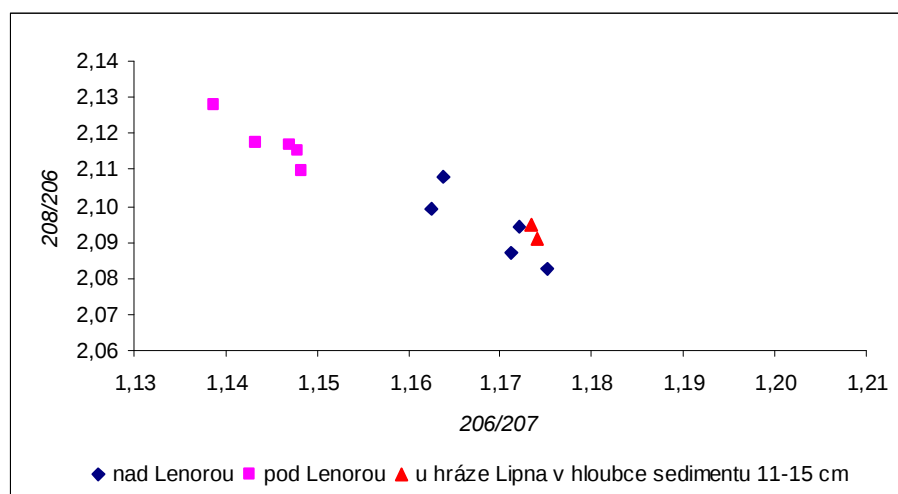
Obr.č.56: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a ve střední části Lipna v hloubce sed. 41-45 cm



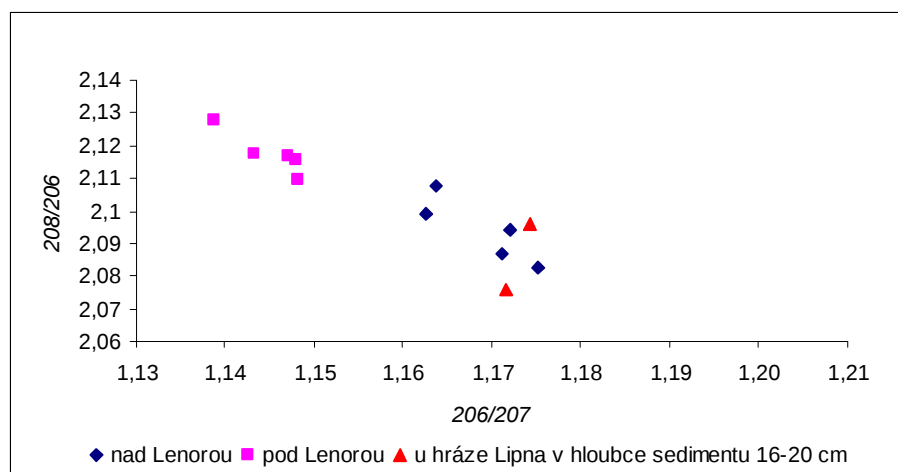
Obr.č.59: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna v hloubce sed. 0-5 cm



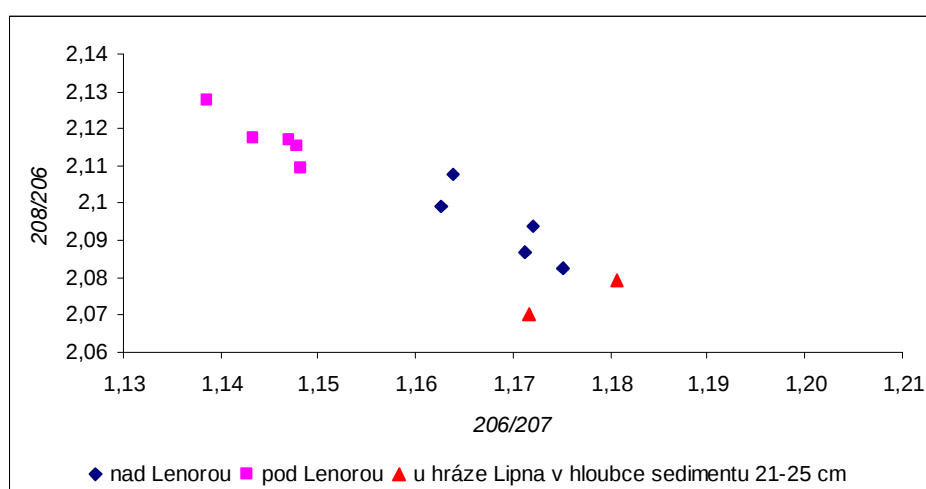
Obr.č.60: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna v hloubce sed. 6-10 cm



Obr.č.61: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna v hloubce sed. 11-15 cm



Obr.č.62: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna v hloubce sed. 16-20 cm



Obr.č.63: Izotop. poměry EDTA-olova nad-pod Lenorou a u hráze nádrže Lipna v hloubce sed. 21-25 cm

## TABULKY :

Tabulka č.9 : Izotopické poměry EDTA-olova v sedimentech nad a pod Lenorou

| ozn.vz. | lokalita                          | Pb 206/207 | SD       | Pb 206/208 | SD       |
|---------|-----------------------------------|------------|----------|------------|----------|
| 654/68  | Vltava nad Lenorou<br>(sedimenty) | 1,171199   | 0,004604 | 2,086882   | 0,012369 |
| 654/69  |                                   | 1,172088   | 0,005863 | 2,094030   | 0,016617 |
| 654/70  |                                   | 1,175076   | 0,007483 | 2,082788   | 0,021095 |
| 654/71  |                                   | 1,163766   | 0,005329 | 2,107822   | 0,012536 |
| 654/72  |                                   | 1,162576   | 0,007718 | 2,099125   | 0,018382 |
| 654/84  | Vltava pod Lenorou<br>(sedimenty) | 1,138678   | 0,006390 | 2,127895   | 0,015483 |
| 654/85  |                                   | 1,147932   | 0,005855 | 2,115331   | 0,021639 |
| 654/86  |                                   | 1,143346   | 0,006181 | 2,117560   | 0,007868 |
| 654/87  |                                   | 1,148295   | 0,008644 | 2,109525   | 0,019449 |
| 654/88  |                                   | 1,147061   | 0,005439 | 2,116863   | 0,020700 |

Tabulka č.10 : Izotopické poměry EDTA-olova v přítokové části ÚN Lipno

| ozn.vz. | lokalita                                         | Pb 206/207 | Pb 206/208 |
|---------|--------------------------------------------------|------------|------------|
| 654/54  | přítoková část Vltavy do<br>Lipna<br>(sedimenty) | 1,189603   | 2,064067   |
| 654/55  |                                                  | 1,180200   | 2,073159   |
| 654/56  |                                                  | 1,176633   | 2,072304   |
| 654/57  |                                                  | 1,165963   | 2,104394   |
| 654/58  |                                                  | 1,180013   | 2,074393   |
| 654/59  |                                                  | 1,172451   | 2,081050   |
| 654/60  |                                                  | 1,176372   | 2,077486   |

Tabulka č.11 : Izotopické poměry EDTA-olova ve střední části ÚN Lipno

| ozn.vz. | lokalita                          | Pb 206/207 | Pb 206/208 |
|---------|-----------------------------------|------------|------------|
| 654/31  | střední část Lipna<br>(sedimenty) | 1,165893   | 2,109327   |
| 654/32  |                                   | 1,166447   | 2,093301   |
| 654/33  |                                   | 1,171803   | 2,084198   |
| 654/34  |                                   | 1,171563   | 2,086889   |
| 654/35  |                                   | 1,160198   | 2,107647   |
| 654/36  |                                   | 1,163660   | 2,099629   |
| 654/37  |                                   | 1,165483   | 2,088990   |
| 654/38  |                                   | 1,185375   | 2,065412   |
| 654/39  |                                   | 1,202744   | 2,035676   |

Tabulka č.12 : Izotopické poměry EDTA-olova u hráze Lipna

| <b>ozn.vz.</b> | <b>lokalita</b>           | <b>Pb 206/207</b> | <b>Pb 206/208</b> |
|----------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| 654/1          | hráz Lipna<br>(sedimenty) | 1,172819          | 2,092699          |
| 654/2          |                           | 1,171628          | 2,087460          |
| 654/3          |                           | 1,174038          | 2,090903          |
| 654/4          |                           | 1,171672          | 2,076003          |
| 654/5          |                           | 1,180681          | 2,079130          |
| 654/8          |                           | 1,173416          | 2,094741          |
| 654/9          |                           | 1,174327          | 2,096222          |
| 654/10         |                           | 1,171582          | 2,069935          |
| 654/11         |                           | 1,169786          | 2,090698          |
| 654/12         |                           | 1,167449          | 2,100595          |

Tabulka č.13 : Izotopické poměry Pb 206/207 a Pb 206/208 u jednotlivých kategorií ryb z ÚN Lipno

| <b>ozn.vz.</b> | <b>kategorie ryb</b> | <b>Pb 206/207</b> | <b>Pb 206/208</b> |
|----------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| 733/1          | kapr 1180 g          | 1,172168          | 2,101097          |
| 733/4          | plotice              | 1,171672          | 2,076003          |
| 733/8          | cejn 275 g           | 1,173416          | 2,094741          |
| 733/9          | cejn 325 g           | 1,174327          | 2,096222          |
| 733/10         | cejn 400 g           | 1,171582          | 2,069935          |
| 733/11         | cejn 495 g           | 1,169786          | 2,090698          |
| 733/12         | cejn-Jordán          | 1,167449          | 2,100595          |

Tabulka č.14 : Izotopické EDTA-olova u lesních půd

| <b>ozn.vz.</b> | <b>lokalita</b>          | <b>Pb 206/207</b> | <b>Pb 206/208</b> |
|----------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| 654/93         | lesní půda Lenora        | 1,149025          | 2,082940          |
| 654/94         |                          | 1,149137          | 2,112427          |
| 654/95         |                          | 1,162307          | 2,098428          |
| 654/96         |                          | 1,168509          | 2,096177          |
| 654/97         | lesní půda Horní Planá   | 1,156060          | 2,242092          |
| 654/98         |                          | 1,160934          | 2,228806          |
| 654/99         |                          | 1,162704          | 2,222611          |
| 654/100        |                          | 1,172877          | 2,235634          |
| 654/101        | lesní půda Karlovy Dvory | 1,153887          | 2,218177          |
| 654/102        |                          | 1,145426          | 2,107545          |
| 654/103        |                          | 1,152859          | 2,110710          |
| 654/104        |                          | 1,164902          | 2,097262          |
| 654/105        | lesní půda Olešník       | 1,163809          | 2,235398          |
| 654/106        |                          | 1,158374          | 2,084582          |
| 654/107        |                          | 1,157103          | 2,107817          |
| 654/108        |                          | 1,159764          | 2,105166          |
| 654/109        |                          | 1,170792          | 2,244981          |
| 654/110        |                          | 1,166299          | 2,232979          |
| 654/112        | půda z pole Olešník      | 1,177826          | 2,254164          |
| 654/113        | zahradní půda Mydlovary  | 1,161430          | 2,092755          |

FOTODOKUMENTACE :



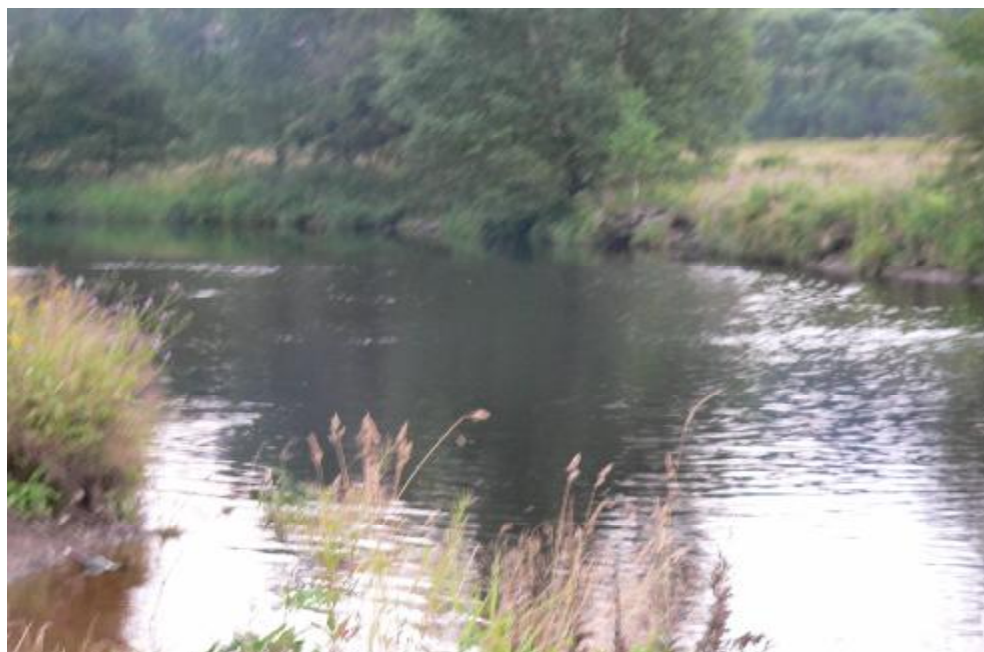
*Obr.č.1: Odběrové místo L02 – U kempu Kobylnice (u hráze)*



*Obr.č.2: Odběrové místo L05 – Hruštice (střední část Lipna)*



*Obr.č.3: Odběrové místo L09 – přívoz Bližší Lhota (vtoková část Lipna)*



*Obr.č.4: Odběrové místo L11 – Kemp nad Lenorou (horní tok Vltavy)*



*Obr.č.5a: Speciální vzorkovací sonda – před použitím*



*Obr.č.5b: Speciální vzorkovací sonda – po použití s odebraným sedimentem*

## **7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. BRETSCHEIDER B.: Emisní inventarizace těžkých kovů a persistentních polutantů. Ochrana ovzduší 4-5/2001.
2. BRETSCHEIDER B.: Ještě několik poznámek k emisním bilancím těžkých kovů. Ochrana ovzduší 1/2001.
3. BURTIS C.A., ASHWOOD E.R.: Tietz textbook of clinical chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, 2006.
4. BUZEK L.: Životní prostředí - terminologický a výkladový slovník. Ateliér Milata, Ostrava, 1994.
5. COHEN J.T., BELLINGER D.C., SHAYWITZ B.A.: A Quantitative Analysis of Prenatal Methyl Mercury Exposure and Cognitive Development. American Journal of Preventive Medicine, 2006.
6. DATE A.R., GRAY A.L.: Development Progress in Plasma Source Mass Spectrometry Analyst, 1998, 108, 159-165 s.
7. DAVID P., SOUKUP V., HEDÁNEK Z., DAVIDOVÁ H., DAVIDOVÁ H. ml., DAVID M.: Průvodce - Šumava, Lipno. Nakladatelství S & D, Praha, 2006, 111 s.
8. DVOŘÁK L.: Lipno. Silva Gabreta, Praha, 2006, 87-96 s.
9. EMMANUEL S., EREL Y.: Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. Geochim Cosmochim, 2002, Acta 66, 2517-2527 s.
10. EPA 3052: Microave assisted acid digestion of siliceous and organically based Matrices. Pittsburgh, 1996.
11. EREL Y., HARLAVAN T., BLUM J.D.: Lead isotope systematics af granitoid weathering. Geochim Cosmochim, 1994, Acta 58, 5299-5306 s.
12. EREL Y., VERON A., HALICZ L.: Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ration. Elsevier Science Ltd, 1997, 4495 s.
13. ETTLER V., KOMÁREK M., CHRASTNÝ V., TLUSTOŠ P.: Evaluation of extraction / digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. Anal Bioanalytical chemistry, Vol . 385, 2006, 1109-1115 s.
14. ETTLER V., MIHALJEVIČ M., KOMÁREK M.: ICP-MS measuraments of lead isotopicratios in soils heavily contaminated by lead smelting : tracing the sources of pollution. Springer-Verlag, 2003, 378, 311-317 s.

15. FANDERLIK I.: Vlastnosti skel. Informatorium, Praha, 1996, 311 s.
16. FIALA V., DVOŘÁKOVÁ M., LIVOROVÁ H., SRNĚNSKÝ R.: Kvalita ovzduší v České republice z pohledu nové legislativy, příloha časopisu Ochrana ovzduší 2/2002.
17. FIALA V., DVOŘÁKOVÁ M., LIVOROVÁ H., SRNĚNSKÝ R.: Kvalita ovzduší v České republice z pohledu směrnic Evropské unie, příloha časopisu Ochrana ovzduší 1/2002.
18. FORMAN R.T.T., GORDON M.: Krajinná ekologie. Academia, Praha, 1993, 583 s.
19. FRANCIS B. M.: Toxic Substances in the Environment. J. Wiley and Sons, New York, 1994, 360 s.
20. GERGEL J.: Těžba a využití sedimentů z malých vodních nádrží. Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Praha, 1995, 23 s.
21. GERGEL J., BENEŠOVÁ J., HŮDA J.: Příspěvek k hodnocení rybníčních sedimentů (geneze, legislativa, zdravotní rizika), Vodní hospodářství 4/2006, 110-112 s.
22. GREENWOOD N.N., ERNSHAW A.: Chemie prvků II. Informatorium, Praha, 1993, 1635 s.
23. HANSMANN W., KÖPPEL V.: Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. Chem.Geol., 2000, 123-144, 171 s.
24. HRAŠKO J., BEDRNA Z.: Aplikované podoznalectvo. Bratislava, 1998, 473 s.
25. HORÁKOVÁ M.: Analytika vod. Vysoká škola chemicko-technická, Praha, 2003, 335 s.
26. CHRASTNÝ V., KOMÁREK M., TLUSTOŠ P., ŠVEHLA J.: Environmental Monitoring and Assessment, JCU, 2006, 118, 113-123 s.
27. JARVIS K.E., GRAY A.L., HOUK R.S.: Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, London, 1992, 380 s.
28. JELÍNKOVÁ N.: Sklo ze snů stvořené. Jihočeské muzeum, České Budějovice, 2005, 64 s.
29. JURSIK F.: Anorganická chemie kovů. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2002, 152 s.
30. KALAČ P.: Chemie životního prostředí. JCU ZF České Budějovice, 1998, 147 s.
31. KAPLAN L.A., PESCE A.J.: Clinical chemistry - theory, analysis, correlations. 3<sup>rd</sup> edition, 1996, 746-759 s.
32. KLEBSA V.: Základy technického skla. Technická univerzita, Liberec, 2002, 83 s.

33. KRUŽÍKOVÁ K., SVOBODOVÁ Z., VALENTOVÁ O., RANDÁK T., VELÍŠEK J.:  
Merkury and Methylmercury in Musile Tissue of Chub from the Elbe River  
Main Tributaries. Czech Journal Food Science, Vol. 26, 2008, 65-70 s.
34. KUDRLIČKA V., ZÁLOHA J.: Umění šumavských sklářů. Jihočeské nakladatelství,  
České Budějovice, 2006, 299 s.
35. KURFÜRST J.: Antropogenní emise těžkých kovů v Evropě. Ochrana ovzduší 4-5/2000.
36. KURFÜRST J.: Stanovení emisních faktorů stopových znečišťujících látek s využitím  
statistických metod, Ochrana ovzduší 4-5/2000.
37. LNĚNIČKOVÁ J.: Sklo, doba, lidé. Polyconsult, s.r.o., Praha, 2004, 32 s.
38. LNĚNIČKOVÁ J.: Šumavské sklářství. Muzeum Šumavy Sušice, Sušice, 2002, 71 s.
39. LNĚNIČKOVÁ J.: Křehká krása stříbřeného skla II. Keramika a sklo, APC Hradec  
Králové, 5/2006, 45 s.
40. LONG L.: Lead isotopes In : Marshall C.P, & Fairbridge R.W, (eds.) Encyclopedias of  
Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, 1999, 363-368 s.
41. McBRIDGE M.B.: Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advances in Soil  
Science, Vol. 10, 1989, 1-56 s.
42. MERGEL V. a kolektiv autorů: Sborník ze semináře „Ekologické vzdělávání a výchova v  
současné době. MŽP ČR Praha, 2005.
43. MERIAN E. : Metals and Their Compounds in the Environment. VCH Weinheim, 1991,  
313-398 s.
44. METCALFE C.D.: Environmental Toxicology. University of Peterborough, Ontario Canada,  
2003, ES-370.
45. MILLER E.K., FRIEDLAND A.J.: Lead migration in forest soils : Response to changing  
atmospheric inputs. Environmental Science and Technology, 1994, 28, 662-669 s.
46. MONNA F., LANCELOT J., CROUDACE I.W., CUNDY A.B., LEWIS J.T.: Pb isotopic  
composition of airborne material from France and the Southern U.K.:  
Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environmental Science and  
Technology, 1997, 2277-2286 s.
47. MONNA F., DOMINIK J., LOIZEAU J. L., PARDOS M., AGPAGAUS P. : Origin and  
evolution of Pb in sediments of lake Geneva (Switzerland – France).  
Establishing a stable Pb record. Environ. Sci. Technol. 33, 1999, 2850 – 2857.

48. MONTASER A.: Inductively coupled plasma mass spectrometry. Wiley-VCh, 1998, 816 p.
49. MRÁZEK L.: Sklářství ve Vimperku. Design, Město Vimperk, 2005, 112 s.
50. MRÁZEK L.: Sklářství. Design, Město Vimperk, 2005, 90 s.
51. NARITA M.: Diversity of mercury resistance determinants among *Bacillus* strains isolated from sediment of Minamata Bay. FEMS Microbiology letters, 2003, 226 s.
52. NAVRÁTIL T., ROHAVEC J.: Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. Vesmír 9/2006, 85, 518 s.
53. NAVRÁTIL T., VACH M., SKŘIVAN P., MIHALJEVIČ M., DOBEŠOVÁ I.: Deposition and fate of lead in a forested catchment, Lesní potok, central Czech Republic - Water, Air and Soil Pollution: Focus, 2004, 619-630 s.
54. NEJEDLÁ M., NOVOTNÁ J., STRÍBRNÝ P.: Dějiny užitého umění. Slovart, Praha, 2004, 544 s.
55. OCHSNEROVÁ P.: O hornických nemocech vyvolaných rtutí. Médium, Praha, 2005, 158 s.
56. OKEN a kol.: Maternal Fish Consumption. Hair Mercury, and Infant Cognition in a U.S. Cohort, Environmental Health Perspectives, 2005.
57. OLEGA a kol.: Paracelsusmedizin - Altes Wissen in der Heilkunst von heute. Volvox Globator, 2005, 420 s.
58. OUTRIDGE P.M., NOLLER B.N.: Accumulation of toxic trace elements by freshwater vascular plants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1991, 1-63 s.
59. PAČES T.: Základy geochemie vod. Academia, Praha, 1983.
60. PEČ P., PEČOVÁ D.: Učebnice středoškolské chemie a biochemie. Nakladatelství Olomouc, Olomouc, 2001, 518 s.
61. PETROVÁ S.: České sklo. Gallery, Praha, 2001, 283 s.
62. PITTER P.: Calculation of Total Inorganic Dissolved Solids (Total Mineralization) and Its Significance in Aquatic Chemistry. Chemické listy, 1999, Vol 10, 772 s.
63. PITTER P.: Hydrochemie. SNTL, Praha, 1999, 568 s.
64. PORRITT J.: Zachraňme Zemi, Brázda, Praha, 1992, 208 s.
65. QUEVAUVILLER P.: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. Analytical chemistry, vol.17, 1998, 289 – 298 s.

66. RICHTER R.: Význam biogenních prvků. Ústav agrochemie a výživy rostlin. Brno, 2005, 215 s.
67. ŘÍHA M.: Vzduch jako jeden z živlů. Trivis, 2005, 182-191 s.
68. ŘÍHA M.: Zvláštní povodně na vltavské kaskádě. Sborník : Současnost a budoucnost KŘ, 2004, stat' 27.
69. SBORNÍK PRO DĚJINY SKLA : Historické sklo 3, Městské muzeum, Praha, 2003, 140 s.
70. SHUMAN B.: Controls on loss-on-ignition variation in cares from two shallow lakes in the northeastern United States. *Journal of Paleolimnology* 30(4), 2003, 371-385 s.
71. SCHUSSERA F.: Lipenský poustevník Godoš. Sdružení Oficiálního informačního systému Český Krumlov, 2002, 38-45 s.
72. SMRČEK A., VOLDŘICH F.: Sklářské suroviny. Informatorium, Praha, 1994, 386 s.
73. STEVENSON F. J., FITCH A.: Reacion with organic matter. In „Cooper in Soils and Plants“ (Eds. J.F. Loneragan and A.D. Robson). Academic Press, Sydney, 1981.
74. STULZ M., GÖTZ A.: Krajina a životní prostředí, MŽP ČR Praha, 1994, 90 s.
75. SUCHARA I., SUCHAROVÁ J.: Mechový archiv. *Vesmír*, 2005, 589-603 s.
76. SVOBODOVÁ Z., GELNAROVÁ J., JUSTÝN J., KRUPAUER V., MÁCHOVÁ J., SIMANOV L., VALENTOVÁ V., VYKUSOVÁ B., WOHLGENUTH E.:  
Toxikologie vodních živočichů, SZN, Praha, 1987, 231 s.
77. SVOBODOVÁ Z., HEJTMÁNEK M., DUŠEK L., VYKUSOVÁ B.: Vyhodnocení kontaminace ryb rtutí ve vodárenské nádrži Želivka. Sborník semináře „Akutní otázky vodárenské biologie“, Praha, 1997, 39-41 s.
78. SVOBODOVÁ Z., VYKUSOVÁ B., GROCH L., KOLÁŘOVÁ J., MACHALA M., MODRÁ H.: Výsledky chemického a biologického monitoringu na údolních nádržích Skalka, Lučina a Římov. Sborník referátů z konference Toxiceta a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí, Chelčice, 1997, 299-315 s.
79. TENGLER J., NEJEDLO J.: Lexikon pro mladé a začínající zahrádkáře. Český zahrádkářský svaz, 1995, 213 s.
80. TESSIER A., CAMPBELL P. G. C., BISSON M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 1979, Vol. 51, 844-851 s.

81. TEUTSCH N., EREL Y., HALICZ L., BANIN A.: Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soil. *Geochim Cosmochim*, 2001, Acta 65, 2853-2864 s.
82. TEYLOR R. M.: Oxide minerals. In „Soils an Australien Viewpoint“ CSORO Melbourne/Academic Press, 1983.
83. TROJANOVÁ K.: Sklo. Technická univerzita, Liberec, 1992, 15 s.
84. VONDRUŠKA V., LANGHAMER A.: České sklo: Tradice a současnost. Crystalex, Praha, 1992, 192 s.
85. VONDRUŠKA V.: Sklářství. Grada Publishing, Praha, 2002, 273 s.
86. VRBA V, HRUBEŠ L.: Humus-půda-rostlina. Biom, Praha, 2006.
87. WILKEN R., HINTTELMANN H.: Analysis of mercury-species in sediments. In : Broekaert J.A.C., Grucer S., Adams F.: Metal Speciation in the Environment, NATO ASI Ser., G23., Berlin, Springer-Verlag, 1990, 339-359 s.
88. YASUTAKE A., MATSUMOTO M., YAMAGUCHI M., HACHIYA N.: Current Hair Mercury Levels in Japanese: Survey in Five Districts. National Institute for Minamata Disease, Minamata, 2003, 199 s.

**Zdroje obrázků :**

1. [www.zamky-hrady.cz/7/img/lipno\\_let.jpg](http://www.zamky-hrady.cz/7/img/lipno_let.jpg)
2. [www.oa.svitavy.cz/pro/renata/priroda/vltava/vltava.jpg](http://www.oa.svitavy.cz/pro/renata/priroda/vltava/vltava.jpg)
3. [www.antikomplex.cz/files/Srdce%20Vltavy%201937.jpg](http://www.antikomplex.cz/files/Srdce%20Vltavy%201937.jpg)
4. [www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html](http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html)
5. [www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html](http://www.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr05cz/kap3.html)
6. [www.nalipne.cz/bilder/kartelipno\\_gesamt.jpg](http://www.nalipne.cz/bilder/kartelipno_gesamt.jpg)
7. [www.mapy.cz/#x=129122304@y](http://www.mapy.cz/#x=129122304@y)
8. [www.leco.com/products/organic/ama\\_254](http://www.leco.com/products/organic/ama_254)

**Zdroje z internetu :**

1. [www.home.tiscali.cz/ekoporadenstvi/omezeni%20rtut.htm](http://www.home.tiscali.cz/ekoporadenstvi/omezeni%20rtut.htm)
2. [www.chmi.cz](http://www.chmi.cz)
3. [www.proatom.luksoft.cz](http://www.proatom.luksoft.cz)

**Zdroje vyhlášek, zákonů, norem a směrnic :**

1. vyhláška MŽP č.13/1994 Sb.
2. vyhláška Mze č.305/2000 Sb.
3. vyhláška MŽP č.382/2001 Sb.
4. vyhláška Mze č.465/2002 Sb.
5. vyhláška č.158/2004 Sb.
6. ČSN 46 5734
7. směrnice ES č. 221/2002
8. zákon č.10/1993 Sb.
9. zákon č.156/1998 Sb.
10. zákon č.98/1999 Sb.
11. zákon č.231/1999 Sb.
12. zákon č.132/2000 Sb.
13. zákon č.185/2001 Sb.
14. zákon č.76/2002 Sb.
15. zákon č.320/2002 Sb.
16. zákon č.56/2006 Sb.