

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Úroveň kontaminace sedimentů z údolní nádrže Orlík  
organickými a anorganickými polutanty**

**Diplomová práce**

**Autor práce: Bc. Tomáš Dvořák**

**Vedoucí práce: prof. Ing. Jiřina Száková, CSc.**

© 2016 ČZU v Praze

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Úroveň kontaminace sedimentů z údolní nádrže Orlík organickými a anorganickými polutanty" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 4. 4. 2016

---

### **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval prof. Ing. Jiřině Szákové, CSc. za odborné vedení a cenné rady a připomínky k mé diplomové práci, dále Ing. Janě Najmanové za odborný dohled nad laboratorními analýzami a v neposlední řadě své rodině za podporu a pomoc při odběrech sedimentů.

# Úroveň kontaminace sedimentů z údolní nádrže Orlík organickými a anorganickými polutanty

## Souhrn

Vlivem sorpčních procesů mohou sedimenty zadržovat celou řadu toxických látek, které jsou spolu se sedimentem transportovány na velké vzdálenosti od místa jejich vzniku. Přehradní nádrže představují významný rezervoár těchto sedimentů a mohou tak vypovídat o celkovém zatížení povrchových vod v daném povodí. Tato práce je proto založena na hypotéze, že sedimenty údolní nádrže mohou napomoci k odhadu zdrojů a míry znečištění vody v dané oblasti.

Cílem této práce bylo zhodnocení úrovně kontaminace sedimentů z údolní nádrže Orlík organickými a anorganickými polutanty a posouzení potenciálního vlivu jednotlivých přítoků na celkovou míru kontaminace těchto sedimentů. V rámci literárního přehledu byla hodnocena současná úroveň poznání zejména v oblasti speciace toxických prvků a specifik chování polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) a polychlorovaných bifenyly (PCB) ve vodách, sedimentech a vodních organismech. Diskutována byla také biologická aktivita a eutrofizační potenciál sedimentů.

Hodnoceno bylo celkem 34 směsných vzorků sedimentu odebraných v různých částech Orlické nádrže včetně jejích významných přítoků. V jednotlivých přítocích byla sledována také biologická dostupnost významných polutantů na základě jejich obsahu ve tkáních mlžů.

Metodou atomové spektrometrie byly zjištěny zvýšené obsahy As, Cd a Zn v sedimentech ÚN Orlík. Výrazně nadlimitních hodnot dosahoval arzen ve spodní části nádrže a to od soutoku řeky Otavy s Vltavou ve směru k tělesu hráze. Zvýšené obsahy kadmia a zinku byly zjištěny v sedimentech řeky Otavy. Na základě analýzy tkání mlžů v přítokových oblastech byla prokázána významná bioakumulační schopnost kadmia. Mimo jiné byla zjištěna také významná závislost obsahu fosforu na obsahu celkového železa a hliníku v sedimentech.

**Klíčová slova:** sediment, údolní nádrž, rizikové prvky, organické polutanty

# **The contamination level of sediments from water reservoir Orlík by organic and inorganic pollutants**

## **Summary**

Due to sorption processes, sediments can retain a wide range of toxic substances, which are transported together with the sediment over long distances from the place of their origin. Dam reservoirs are significant sinks of such sediments and they can be indicative of the overall burden level in surface water of the basin. This thesis works with the assumption that sediments of a valley reservoir can help to estimate the sources and extent of water pollution in the area of interest.

The aim of this thesis was to assess i) the level of contamination of bottom sediments in the Orlík reservoir with organic and inorganic pollutants, and ii) the potential impact of individual tributaries on the overall level of contamination of the sediments. In the literature review, the current level of knowledge in the topic of the total contents and speciation of toxic elements and specificities of the behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediments and aquatic organisms was evaluated. The biological activity and eutrophication potential of sediments were discussed, as well.

A total of 34 composite samples of bottom sediment collected in different parts of the Orlík reservoir and its major tributaries were evaluated. Bioavailability of major pollutants was also observed in individual tributaries based on their content in the tissues of mollusks.

Atomic spectrometry revealed increased concentrations of As, Cd and Zn in sediments of the Orlík reservoir. Arsenic concentration limits were significantly exceeded at the bottom part of the reservoir from the confluence of the Otava and Vltava rivers toward the body of the dam. Higher level of cadmium and zinc were detected in sediments of the Otava River. The analysis of tissues of bivalves in tributary areas confirmed significant bioaccumulation ability of cadmium. Among others, significant dependence of phosphorus level on the total content of iron and aluminum in sediments was detected.

**Keywords:** sediment, water reservoir, risk elements, organic pollutants

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Cíl práce</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Přehled literatury</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Údolní nádrž Orlík</b>	<b>10</b>
3.1.1	Hydrologické poměry	10
3.1.1.1	Hlavní vodní toky	11
3.1.2	Geologické poměry	12
3.1.3	Sídelní a hospodářská struktura	13
<b>3.2</b>	<b>Sediment</b>	<b>14</b>
<b>3.3</b>	<b>Toxické kovy a polokovy ve vodách</b>	<b>16</b>
3.3.1	Arzen	18
3.3.2	Kadmium	19
3.3.3	Kobalt	20
3.3.4	Chrom	20
3.3.5	Měď	21
3.3.6	Rtuť	22
3.3.7	Nikl	23
3.3.8	Olovo	23
3.3.9	Vanad	24
3.3.10	Zinek	25
<b>3.4</b>	<b>PAU</b>	<b>26</b>
<b>3.5</b>	<b>PCB</b>	<b>27</b>
<b>3.6</b>	<b>Bioakumulace</b>	<b>29</b>
3.6.1	Biologická dostupnost	29
3.6.2	Akumulační faktor sediment-biota (BSAF)	30
<b>3.7</b>	<b>Vliv sedimentů na eutrofizaci vod</b>	<b>30</b>
<b>3.8</b>	<b>Biologická aktivita sedimentů</b>	<b>33</b>
<b>3.9</b>	<b>Využití sedimentů na zemědělské půdě</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>Materiály a metody</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Odběr a úprava vzorků</b>	<b>37</b>
4.1.1	Odběr a úprava vzorků sedimentu	37
4.1.2	Odběr a úprava vzorků zoobentosu	38
<b>4.2</b>	<b>Použité analytické metody</b>	<b>38</b>
4.2.1	Stanovení pH	38
4.2.2	Stanovení obsahu rizikových prvků a základních živin v sedimentech a tkáních měkkýšů	39

4.2.3. Stanovení Hg.....	40
4.2.4. Stanovení celkového obsahu uhlíku a dusíku.....	40
4.2.5. Stanovení PAU .....	40
4.2.6. Stanovení PCB.....	41
4.2.7. Biologická aktivita sedimentů.....	41
<b>4.3 Zpracování dat .....</b>	<b>41</b>
<b>5 Výsledky .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1 pH.....</b>	<b>42</b>
<b>5.2 Toxické kovy a polokovy v sedimentech.....</b>	<b>43</b>
5.2.1 Arzen .....	43
5.2.2 Kadmium .....	45
5.2.3 Kobalt .....	46
5.2.4 Chrom.....	47
5.2.5 Měď.....	48
5.2.6 Rtuť .....	49
5.2.7 Nikl .....	50
5.2.8 Olovo .....	51
5.2.9 Vanad .....	52
5.2.10 Zinek.....	53
<b>5.3 Základní živiny.....</b>	<b>54</b>
5.3.1 Dusík.....	54
5.3.2 Fosfor .....	55
5.3.3 Uhlík .....	56
<b>5.4 PAU.....</b>	<b>57</b>
<b>5.5 PCB .....</b>	<b>58</b>
<b>5.6 Biologická dostupnost významných kontaminantů.....</b>	<b>58</b>
<b>5.7 Biologická aktivita sedimentů (MBC).....</b>	<b>60</b>
<b>6 Diskuze .....</b>	<b>62</b>
<b>7 Závěr .....</b>	<b>66</b>
<b>8 Seznam použité literatury.....</b>	<b>67</b>

# 1 Úvod

Sedimentace je přirozený a kontinuální proces, který je důsledkem působení erozních a transportních procesů v daném povodí. Tyto procesy jsou do značné míry ovlivňovány antropogenní činností a to jak z hlediska množství tak i složení vznikajících sedimentů. Vlivem sorpčních procesů mohou sedimenty zadržovat celou řadu toxických látek, které jsou spolu se sedimentem transportovány na velké vzdálenosti od místa jejich vzniku. Přehradní nádrže představují významný rezervoár těchto sedimentů a jsou tak obrazem celkového zatížení vodního toku organickými a anorganickými polutanty. Činností bentických mikroorganismů ve vodních nádržích jsou organické látky kontaminující životní prostředí, na rozdíl od chemických prvků, dříve či později biochemickou cestou rozkládány. Naproti tomu rizikové prvky nepodléhají biochemickým degradacím a mohou se tak významně hromadit v usazeninách a dnových sedimentech. Zvyšování koncentrace rizikových prvků v životním prostředí tak představuje vážný hygienický problém, jehož rozsah neustále vzrůstá. Biologickou činností může část rizikových prvků vstupovat do vazby s organickými látkami, čímž se v řadě případů znásobuje nebo významně mění jejich toxicita. Z toho důvodu se biochemické procesy významně podílejí na samočisticí schopnosti vod, ale na straně druhé mohou reakční produkty vodu zpětně kontaminovat. Zatížení dnových sedimentů anorganickými a organickými polutanty tak významně ovlivňuje jakost povrchových vod.

Tato práce se zabývá zhodnocením úrovně kontaminace sedimentů údolní nádrže Orlík organickými a anorganickými polutanty a identifikací zdrojů a charakteru znečištění těchto sedimentů na základě zjištěných úrovní kontaminace jednotlivých částí nádrže. Ze širokého spektra organických polutantů, se kterými se můžeme v těchto sedimentech setkat, jsme se soustředili zejména na polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a polychlorované bifenyly (PCB). Z rizikových prvků jsme se zaměřili zejména na arsen (As), kadmium (Cd), kobalt (Co), chrom (Cr), měď (Cu), rtuť (Hg), nikl (Ni), olovo (Pb), vanad (V) a zinek (Zn).



## 2 Cíl práce

Mořské, jezerní, říční či rybníční sedimenty mohou obsahovat vysoké koncentrace širokého spektra organických i anorganických polutantů včetně rizikových prvků a perzistentních organických polutantů. V literatuře je diskutována zejména problematika rtuti, reziduí pesticidů, polyaromatických uhlovodíků, polychlorovaných bifenyly. Totéž platí i pro přehradní nádrže. Rizikové látky mohou pocházet z nejrůznější zemědělské a průmyslové činnosti a jejich skladba v konkrétní nádrži je ovlivněna obsahy těchto látek v přítokových vodách.

Cílem této práce je zhodnotit zastoupení jednotlivých polutantů v sedimentech údolní nádrže a posoudit potenciální vliv jednotlivých přítoků na celkovou míru kontaminace těchto sedimentů. Dalším cílem je pak stanovit, které ze sledovaných polutantů jsou v dané oblasti dominantní. Hypotéza: sedimenty údolní nádrže mohou napomoci k odhadu zdrojů a míry znečištění vody v dané oblasti.

## 3 Přehled literatury

### 3.1 Údolní nádrž Orlík

Údolní nádrž Orlík byla vybudována v letech 1954-1966 na řece Vltavě a s výškou koruny hráze 81,5 metru nade dnem, délkou 450 metrů a s objemem přes 1 milion m<sup>3</sup> betonu se stala největším vodním dílem nejen mezi přehradami Vltavské kaskády, ale také mezi přehradami ČR. Vybudováním přehradního tělesa vzniklo jezero o celkové délce 68 km, ploše 2732,7 ha a maximálním objemu 716,5 mil. m<sup>3</sup> vody. Vzduť dále zasahuje 22 km do dílčího povodí řeky Otavy a 7 km do povodí řeky Lužnice. Celková délka břehů tak činí přes 300 km.

Hlavními účely vodního díla jsou akumulace vody pro optimalizaci průtoků na spodní části řek Vltavy a Labe, částečná protipovodňová ochrana a výroba elektrické energie. K tomu účelu slouží čtyři Kaplanovy turbíny s instalovaným výkonem 364 (MW). Průměrný dlouhodobý roční průtok Orlické přehrady (Q<sub>a</sub>) je 83,5 m<sup>3</sup>/s. Naopak hodnota stoleté vody (Q<sub>100</sub>) je 2050 m<sup>3</sup>/s. Při povodni v srpnu 2002 byla přehrada vystavena největšímu průtoku za celou dobu své existence a současně svým retenčním objemem transformovala přítok do nádrže 3900 m<sup>3</sup>/s na odtok z nádrže 3100 m<sup>3</sup>/s (PVL, 2013).

Přítokové vody jsou charakterizovány následujícími hlásnými profily:

Vltava - České Budějovice (Q<sub>a</sub> = 27,6 m<sup>3</sup>/s, Q<sub>100</sub> = 908 m<sup>3</sup>/s)

Lužnice - Bechyně (Q<sub>a</sub> = 23,6 m<sup>3</sup>/s, Q<sub>100</sub> = 577 m<sup>3</sup>/s)

Otava - Písek (Q<sub>a</sub> = 23,4 m<sup>3</sup>/s, Q<sub>100</sub> = 837 m<sup>3</sup>/s)

Lomnice - Ostrovec (Q<sub>a</sub> = 1,67 m<sup>3</sup>/s, Q<sub>100</sub> = 180 m<sup>3</sup>/s)

Skalice - Varvažov (Q<sub>a</sub> = 1,5 m<sup>3</sup>/s, Q<sub>100</sub> = 151 m<sup>3</sup>/s)

(ČHMÚ)

#### 3.1.1 Hydrologické poměry

Údolní nádrž Orlík představuje ústí povrchových vod odtékajících z povodí Horní Vltavy. Oblast povodí Horní Vltavy se rozkládá na celkem 11 058,615 km<sup>2</sup> a plocha dílčích povodí, které zasahují na území Rakouska a Spolkové republiky Německo, zaujímá celkem 686,321 km<sup>2</sup>. Vymezení vztahu oblastí povodí Horní Vltavy ke správnímu členění ČR viz Příloha č. 1. Charakteristickým znakem povodí Horní Vltavy je velké množství rybníků, z nichž největšími jsou Rožmberk, Bezdrev, Horusický a Dvořiště. Součástí Vltavské kaskády

jsou vodní nádrže Lipno, Hněvkovice, Kořensko a údolní nádrž Orlický po soutok s řekou Otavou. Dalšími významnými vodními nádržemi jsou vodárenské nádrže Římov na Malši a Husinec na Blanici (PVL, 2009).

### 3.1.1.1 Hlavní vodní toky

**Vltava** - Páteřním tokem tohoto povodí je řeka Vltava pramenící na Šumavě v nadmořské výšce 1172 m. n. m. Celková délka toku činí asi 424,3 km, délka v oblasti povodí Horní Vltavy (po soutok s Otavou) asi 252 km. Horní tok protéká NP a CHKO Šumava, kde na jejím toku byla vybudována nejrozsáhlejší vodní nádrž v ČR Lipno a Lipno II. Dále protéká Šumavským podhůřím až k Vyššímu Brodu, kde se stáčí k severu a protéká Českokrumlovskou vrchovinou podél hranic CHKO Blanský les do Českobudějovické pánve. U Hluboké nad Vltavou vstupuje řeka do pahorkatin Českomoravské soustavy, kde protéká hlubokým údolím, ve kterém byla vybudována vodní nádrž Hněvkovice a Kořensko. Oblast povodí Horní Vltavy opouští ve vzdutí vodní nádrže Orlický u Zvíkova soutokem s řekou Otavou.

**Malše** – Řeka Malše tvoří pravostranný přítok Vltavy v Českých Budějovicích, pramení v Rakousku a do ČR přitéká v Novohradském podhůří. Délka vodního toku na našem území je 92,1 km. V říčním km 21,85 se nachází hráz vodárenské nádrže Římov. Největšími pravostrannými přítoky jsou řeky Černá a Stropnice.

**Lužnice** - odvádí vody z celé východní části oblasti povodí Horní Vltavy. Pramení v Rakousku a po vstupu na území ČR protéká od jihu k severu Třeboňskou pánví, kde je napojena na soustavu rybníků. U Soběslavi přitéká do Táborské pahorkatiny, kde se stáčí k jihozápadu a hlubokým údolím protéká až k svému ústí do Vltavy v Týně nad Vltavou. Významnými pravostranným přítokem je řeka Nežárka.

**Otava** - vzniká na Šumavě na území NP Šumava soutokem řek Vydry a Křemelné a pod Horažďovicemi protéká Českobudějovickou pánví. Před Pískem vstupuje do Táborské pahorkatiny, kterou protéká až k ústí do Vltavy ve vzdutí vodní nádrže Orlický u Zvíkova. Významnými přítoky jsou zprava Volyňka a Blanice odvádějící vody z Šumavského podhůří a zleva Lomnice ústící do Otavy ve vzdutí Orlického (PVL, 2009).

Podrobný přehled viz. Příloha č. 2.

### 3.1.2 Geologické poměry

Geologické poměry předurčují geomorfologické a hydrogeologické charakteristiky vodních toků a mají tak přímý vliv na intenzitu zvětrávání, tvar říční sítě, chemické složení vody a přirozené geogenní pozadí prvků v říčních plaveninách a sedimentech. Proto hraje znalost geologických poměrů při určování zdroje kontaminace sedimentů zejména rizikovými prvky důležitou roli.

Převážná část povodí Otavy, Volyňky, Blanice a pramenná oblast Vltavy se nachází na území Šumavského moldanubika, které zaujímá oblast Šumavy, Novohradských hor a jejich podhůří. Jako moldanubikum je označován rozsáhlý komplex většinou silně metamorfovaných a hlubinných hornin, které tvoří většinu jižní části Českého masivu. Hlavními horninami jsou zde svory, svorové ruly a migmatity. Horniny pestré skupiny sušickovotické jsou zastoupeny převážně pararulami a migmatity. Pramenná oblasti Nežárky, Lužnice a Malše se nachází na území moldanubického plutonu, který je tvořen převážně porfyrickými hrubozrnnými biotitickými granity až granodiority amfibol-biotitickými granitoidy a tonality. Horní a střední tok řeky Lužnice v okolí Českých Budějovic a také částečně řeka Vltava protéká sedimenty jihočeských pánví tvořenými střídajícími se uloženinami slepenců, jílovců a pískovců s organickými zbytky (PVL, 2009). Podrobný přehled geologických struktur Povodí Horní Vltavy Viz. Příloha č. 3.

### 3.1.3 Sídlní a hospodářská struktura

Sídlní a hospodářská struktura povodí podává obecnou informaci o rozmístění a velikosti možných bodových a plošných zdrojů znečištění vodních toků v dané oblasti. Většina kontaminantů se zpravidla váže na jílové minerály, sulfidy a organické látky unášené vodou, které následně při snížení průtočné rychlosti klesají ke dnu a tvoří tak říční sediment. Zdroji sedimentů urbanizovaných oblastí toku řeky Aire na severu Anglie se zabývali Carter et al. (2003), kteří zjistili, že sedimenty v nejméně urbanizovaných částech toku řeky pochází z říční eroze (18 – 33 %), z neobdělávané zemědělské půdy (4 - 7 %), z obdělávané zemědělské půdy (20 – 35 %), Splachy ze silnic a městských ploch (19 – 22 %) a z odpadních vod (14 – 18 %). Vysoký podíl městských sedimentů (až 40 %) tak vypovídá o významu tohoto zdroje znečištění povrchových vod.

Oblast povodí Horní Vltavy je dlouhodobě vnímána jako zemědělská oblast s rozvinutým rybníkářstvím a lesnictvím. Rozsáhlé jehličnaté lesy zejména na Šumavě a v Novohradských horách představují významné přírodní bohatství. Plocha rybníků využívaných k chovu ryb je přibližně 25 000 ha a pochází z nich polovina produkce ryb České republiky. Oblast povodí Horní Vltavy nepatří v České republice mezi rozhodující průmyslové oblasti. Převažuje zde zpracovatelský průmysl a výroba je stejně jako většina obyvatel koncentrována především v českobudějovické aglomeraci, mezi Soběslaví a Tábořem, v Písku, Strakonících a Jindřichově Hradci. Velkými podniky v oblasti povodí Horní Vltavy jsou jaderná elektrárna Temelín, státní podnik Budějovický Budvar, Jitex Písek a.s a ČZ Strojírna s.r.o. ve Strakonících. Potenciálním zdrojem znečištění povrchových vod jsou zde Papírny Vltavský mlýn, a.s. v Loučovicích a Jihočeské papírny, a.s. ve Větrní (PVL, 2009).

Zdroji průmyslového znečištění vodních toků organickými látkami se zabývali Dsikowitzky et Schwarzbauer (2014), kteří mezi hlavní ukazatele znečištění odpadními vodami ze zpracování papíru a celulózy uvádějí chlorokatechol, chloroguaiacol, chlorovanillin, chlorometylphenoxymetylphenoxyethan, benzylnafhylether a benzylbifenyl.

## 3.2 Sediment

Pitter (2009) definuje dnový sediment jako kal, který se usadil na dně nádrží, jezer a vodních toků v takzvané hyporeické zóně, tvořený různými anorganickými a organickými látkami a organismy. Jedná se o tyto základní čtyři skupiny látek:

- tuhé látky pocházející ze splachů z okolní půdy (živce, jílové minerály, erodované horniny, kalcit, dolomit, magnezit, aj.),
- tuhé látky vznikající antropogenní činností (nerozpuštěné látky přítomné v městských a průmyslových odpadních vodách a v zemědělských odpadech),
- tuhé látky vznikající sekundárně chemickými reakcemi ve vodě (málo rozpustné humáty, hydratované oxidy kovů, fosforečnany, uhličitany a sulfidy různých kovů především Fe, Mn, Al, Ca, Mg aj.),
- organický detritus (zbytky odumřelých živočišných a rostlinných organismů).

Sedimenty v toku se dále rozlišují na:

- nezpevněné sedimenty, které jsou tvořeny čerstvě usazenými plaveninami, nemají pevnou konzistenci a při zvýšeném průtoku se snadno zvirí (resuspendují). Tyto sedimenty vypovídají o aktuálním stavu vodního prostředí.
- zpevněné kohezní sedimenty vznikají v akumulacích oblastech, kde byly plaveniny několik měsíců v klidu bez resuspendace. Tento druh sedimentů se vyskytuje v přehradách, nádržích a jezerech a jejich složení vypovídá především o starých zátěžích.

V oligotrofních jezerech a nádržích se ročně tvoří vrstva sedimentů o tloušťce řádově v jednotkách milimetrů. V eutrofních jezerech a nádržích bývá tento roční přírůstek větší. V dnovém sedimentu se nachází systém pórů, který je zaplněn vodou, nazývanou intersticiální (pórová) voda, která je v kontaktu jednak s povrchovou vodou a jednak se sedimentem. K poměrně rychlé výměně mezi říční a intersticiální vodou dochází asi do hloubky 30 cm, která způsobuje, že v sedimentech jsou zadržovány různé anorganické a organické látky, a to zpravidla adsorpcí (Pitter, 2009).

Sorpční schopnosti sedimentů závisí především na jejich chemickém složení, pH, oxidačně-redukčním potenciálu a na zrnitostní frakci sedimentu. Čím menší jsou částice sedimentu, tím je jejich sorpční schopnost větší. Významnou sorpční schopnost proto vykazují především jílové minerály, křemičitany a humáty. Sedimenty jednotlivých částí toku mohou však vykazovat různý stupeň zatížení (Pitter, 2009).

Filipská et al. (2010) zjistili, že se toxické kovy sekundárně akumulují v mrtvých ramenech či lagunách řek ve větší míře než v sedimentech aktivních říčních toků a mohou tak představovat potenciální zdroj dalšího znečištění vodního prostředí. Naproti tomu jezera a nádrže jsou charakterizovány jemnými stabilními sedimenty ze všech přítoků a jsou tak primárním cílem toxické kontaminace pocházející z povodí (Bettinetti et al, 2012).

Obsahem rizikových prvků vázaných na říčních sedimentech urbanizovaných částí toku se zabývali Taylor et Owens (2009), kteří došli k závěru, že tyto sedimenty představují v závislosti na typu sídelní struktury, průmyslu a počtu obyvatel významný zdroj znečištění. Sedimenty urbanizovaných oblastí vykazovaly zpravidla zvýšené koncentrace olova, kadmia, zinku a mědi. Takto kontaminované sedimenty představují značné riziko při zvýšeném průtoku, kdy může docházet k jejich erozi (například při povodních) a následným oxidačním rozkladem sulfidů a organické hmoty se mohou uvolňovat v nich vázané polutanty. Resuspendované sedimenty jsou při zvýšeném průtoku vodou transportovány na velké vzdálenosti a tak dochází ke snadnému rozšíření kontaminace.

### 3.3 Toxické kovy a polokovy ve vodách

V závislosti na geologických podmínkách se ve vodách přirozeně vyskytují téměř všechny kovy, které jsou uvolňovány zejména postupnou erozí hornin a promýváním půd. V okolí rudných nalezišť se ale může voda obohatit i vysokými koncentracemi toxických kovů. Hlavními antropogenními zdroji toxických kovů a polokovů jsou těžba a zpracování rud, povrchové úpravy kovů, textilní a kožedělní průmysl, spalování fosilních paliv a zemědělství (Pitter, 2009).

Calmano et al. (1993) zjistili, že více než 90% zátěže v podobě těchto kovů se ve vodních systémech váže právě na plaveniny a dnové sedimenty. Koncentraci kovů v povrchových vodách a sedimentech však ovlivňují imobilizační a remobilizační procesy, kterými jsou kovy vázány do tuhých fází sedimentů nebo se z nich naopak uvolňují. Proto je velmi obtížné odlišit přirozené pozadřové koncentrace kovů od antropogenního znečištění.

Pozadřovými koncentracemi kovů a metaloidů v říčních sedimentech Vltavy se zabýval Ločovský (2011), který stanovil přibližné hodnoty přírodního geogenního pozadí kovů a metaloidů uvedené v Tab. 1. Z tabulky je patrné, že v povodí Horní Vltavy jsou oproti globálním geogenním hodnotám výrazně vyšší koncentrace stříbra, arzenu, olova, kobaltu, zinku a fosforu.

**Tab. 1 Přibližné hodnoty přírodního geogenního pozadí kovů v sedimentech (mg/kg) (dle Ločovského 2011)**

<b>kov</b>	<b>Horní Vltava (Planá)</b>	<b>Dolní Vltava (Lužec n/Vlt)</b>	<b>Globální hodnota</b>
<b>Ag</b>	0,6	0,35	0,07
<b>As</b>	23	20	13
<b>Be</b>	4,9	2,4	3
<b>Cd</b>	0,23	0,2	0,3
<b>Co</b>	32	26	19
<b>Cr</b>	137	89	90
<b>Cu</b>	33	41	45
<b>Fe</b>	39 300	46 000	47 200



<b>Hg</b>	0,08	0,17	0,4
<b>Mn</b>	1 060	1350	850
<b>Ni</b>	80	63	68
<b>P</b>	1 520	1 320	700
<b>Pb</b>	32	33	20
<b>Sb</b>	0,6	0,8	1,5
<b>V</b>	133	93	130
<b>Se</b>	0,3	0,45	0,6
<b>Zn</b>	196	209	95

Hlavními toxickými kovy vyskytujícími se v povrchových vodách jsou Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni, Be, Ag a Sb. Z hlediska toxicity má prioritní význam rtuť, kadmium, olovo a arsen. Tyto kovy mohou způsobovat akutní či chronická onemocnění člověka i zvířat. Podle hygienické závadnosti lze kovy a polokovy rozdělit do těchto tří skupin:

- toxické kovy a polokovy: Hg, Cd, Pb, As, Se, Be, V, Ni, Ba, Ag a Zn,
- kovy či polokovy s teratogenními nebo karcinogenními účinky: As, Cd, Cr<sup>(VI)</sup>, Ni, Be,
- kovy a polokovy s chronickou toxicitou: Ag, Cd, Pb, As

Toxicita kovů závisí na celkovém složení vody, která ovlivňuje jejich speciaci. Toxicky působí především jednoduché iontové formy, jejichž toxicita se mění v závislosti na oxidačním stupni, kdy např. Cr<sup>(VI)</sup> a As<sup>(III)</sup> jsou toxičtější než Cr<sup>(III)</sup> a As<sup>(V)</sup>. Většina kovů má však značné komplexační schopnosti a tvoří anorganické a organické komplexy. Komplexní sloučeniny kovů mají velmi odlišné chemické, fyzikálně chemické i biologické vlastnosti a jsou zpravidla méně toxické. Proto se toxicita v silně organicky znečištěných vodách snižuje v důsledku tvorby komplexních forem. Za anaerobních podmínek je značná část kovů vázaná na nerozpustné sulfidy. V případě nedostatku sulfidické síry se však kovy v sedimentech váží nejen jako sulfidy, ale také na uhličitany a organické látky a toxicita pro vodní organismy se tak projevuje výrazněji (Pitter, 2009)

### 3.3.1 Arzen

Arzen se v přírodě vyskytuje převážně ve formě sulfidů, nejrozšířenější sulfidickou formou je arzenopyrit  $\text{FeAsS}$ , který doprovází téměř všechny sulfidické rudy a je častou součástí běžně se vyskytujících hornin a půd. Obsah arzenu se v nekontaminovaných půdách pohybuje v rozmezí 2-10 mg/kg, avšak v kontaminovaných oblastech a v okolí nalezišť arzenových rud bývá obsah arzenu v půdě podstatně vyšší. Významným antropogenním zdrojem arzenu je spalování fosilních paliv, zejména uhlí (obsah arzenu v hnědém uhlí může být až 1,5 g/kg). Popílek pocházející z emisí těchto zařízení kontaminuje ovzduší a následně i půdu, kde se postupně tyto kovy kumulují. V okolí hutí a tepelných elektráren spalujících uhlí se tak koncentrace arzenu mohou zvýšit až na stovky mg/kg. Protože jsou kovy deštěm z půdy vymývány a vyplavovány, dochází sekundárně i ke kontaminaci povrchových a později i podzemních vod. Dalšími zdroji mohou být hutnictví, sklářství, prací prostředky s obsahem polyfosforečnanů a prostředky ke konzervaci dřeva. V minulosti byl arzen využíván také v zemědělství ve formě arzenových pesticidů, zvláště insekticidů, které byly postupně nahrazovány účinnějšími a z hlediska toxicity méně nebezpečnými preparáty, jako například DDT (Bencko et al., 1995).

Ve vodách má arzen značnou schopnost akumulovat se na plaveninách a říčních sedimentech osahujících hydratovaný oxid železitý, hlinitý a jílové částice. Za aerobních podmínek je arzen v sedimentech poměrně stabilní, avšak při redukčních podmínkách na dně nádrží může docházet k jeho remobilizaci zpět do kapalné fáze. Arzen se ve vodách vyskytuje převážně v oxidačním stupni III a V, přičemž sloučeniny  $\text{As}^{(\text{III})}$  jsou výrazně toxičtější než sloučeniny  $\text{As}^{(\text{V})}$ . Organická forma zpravidla nebývá dominující. Sloučeniny arzenu podléhají ve vodách chemickým, biochemickým i fotochemickým transformacím. Oxidace  $\text{As}^{(\text{III})}$  na  $\text{As}^{(\text{V})}$  probíhá chemickou i biochemickou cestou, avšak rychlost oxidace kyslíkem rozpuštěným ve vodě je poměrně nízká. Za anoxických podmínek v hypolimniu nádrží a jezer může být  $\text{As}^{(\text{V})}$  redukován na  $\text{As}^{(\text{III})}$  fulvokyselinami nebo huminovými kyselinami a síranem železnatým nebo sulfidy. Vzhledem k rozdílným oxidačně-redukčním podmínkám ve vodách hlubších nádrží a jezer tak dochází k vertikální stratifikaci  $\text{As}^{(\text{III})}$  a  $\text{As}^{(\text{V})}$ . V eutrofních vodách se pravděpodobně vlivem detoxikačních mechanismů mohou tvořit také organické metylované sloučeniny arzenu. Arzen je podstatně mobilnější než rtuť, ale dosud nebyly zaznamenány otravy arzenem při konzumaci ryb (Pitter, 2009).

Nízké riziko otrav arzenem při konzumaci vodních organismů a ryb je způsobeno převahou méně toxických organických sloučenin ve tkáních těchto živočichů. V mořských rybách se arzen vyskytuje z 90% v organické formě a pouze z 10% v toxické anorganické formě. Arzenobetain je ve vztahu k salinitě dominující formou arzenu v mořských rybách. Ve sladkovodním prostředí však nedochází k významné bioakumulaci arzenobetainu a speciace arzenu je tak mnohem variabilnější. Roso et al. (2012) uvádějí, že převažující formou arzenu ve sladkovodních rybách z nekontaminovaných oblastí jsou arzeničnany, v antropogenně kontaminovaných oblastech převažuje v rybách dimetylarzinát.

Z hlediska bezpečnosti konzumace sladkovodních ryb je však důležitější jejich schopnost akumulovat toxické anorganické formy arzenu. Ciardullo et al. (2009) zjistili, že přijatý anorganický arzen není významně převáděn do vyšších trofických úrovní, ale podléhá značné biometylaci. Větší riziko proto představuje konzumace živočichů z nižších trofických úrovní. Všechny druhy sladkovodních ryb, které zkoumali tak vykazovaly velmi nízké koncentrace  $As^{(III)}$  a  $As^{(V)}$ , které nepředstavovaly významné riziko při jejich konzumaci.

### 3.3.2 Kadmium

Vzhledem k chemické podobnosti kadmia a zinku se tyto kovy vyskytují společně v rudách a půdě v poměru 1:100 až 1 : 1000. Při zpracování zinkových rud tak kadmium přechází do atmosféry a odpadních vod. Kadmium emitované do ovzduší se následně hromadí v půdě a ve vodě kde se kumuluje v sedimentech na dně vodních nádrží a jezer. Dalšími významnými zdroji kadmia jsou odpadní vody z galvanického pokovování a výroby Ni-Cd baterií, aplikace fosforečnanových hnojiv a aplikace čistírenských kalů v zemědělství (Bencko et al., 1995).

Kadmium patří mezi velmi nebezpečné jedy a mezi toxickými kovy zaujímá druhé místo hned za rtuť. Značně se kumuluje v biomase, plaveninách a sedimentech. Má dokonce jeden z nejvyšších akumulčních koeficientů a setrvává zde velmi dlouhou dobu. Na rozdíl od rtuti netvoří biochemickou cestou těkavé metylderiváty. Detoxikace je proto velmi pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Kadmium se řadí mezi látky potenciálně karcinogenní a teratogenní a stejně jako zinek je i kadmium značně toxické pro vodní organismy. Škodlivé

působení na ryby a zooplankton bylo prokázáno již při koncentracích jednotek až desítek mikrogramů na litr. Formy výskytu kadmia ve vodách jsou vzhledem k chemické podobnosti se zinkem téměř totožné a stejně jako u zinku je toxicita kadmia závislá na formě výskytu ve vodě. Kadmium se ve vodách může vyskytovat jako jednoduchý ion nebo tvořit hydroxokomplexy, karbonatokomplexy, i sulfatokomplexy. Tvoří také organické komplexy s huminovými látkami, které přímo ovlivňují procesy adsorpce a desorpce. Schopnost kadmia sorbovat se na sedimenty tak přímo závisí na obsahu huminových látek ve vodách (Pitter, 2009).

### 3.3.3 Kobalt

V přírodě kobalt obvykle doprovází nikl a arzen. Mezi významné minerály patří například kobaltin a amaltin. Antropogenním zdrojem kobaltu mohou být odpadní vody z metalurgického průmyslu a galvanického pokovování, ale je využíván také ve sklářském a keramickém průmyslu. Organicky vázaný jako kobalamin (vitamín B<sub>12</sub>) je přítomen v kalech z biologického čištění odpadních vod.

Kobalt je esenciální mikroprvek. Jak již bylo uvedeno, je součástí molekuly vitamínu B<sub>12</sub>. Jeho vliv na organismy je dosud málo prozkoumán, v úvahu však přichází i jako potenciální karcinogen. O formách výskytu kobaltu ve vodách je známo jen velmi málo, mohou být však velmi rozmanité vzhledem ke značným komplexačním schopnostem tohoto prvku. Tvoří především hydroxokomplexy, karbonatokomplexy, sulfatokomplexy, mimořádně stabilní kyanokomplexy a komplexy s huminovými látkami (Pitter, 2009).

### 3.3.4 Chrom

Chrom se v přírodě vyskytuje například jako minerál chromit (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a krokoit (PbCrO<sub>4</sub>). Často se vyskytuje v minerálech obsahujících hliník, který doprovází. Nejvýznamnějšími antropogenními zdroji chromu v životním prostředí jsou odpadní vody z povrchové úpravy kovů a barevné metalurgie dále odpadní vody z výroby chromových pigmentů, koželužen a textilního průmyslu. V trojmocné formě je chrom biogenním prvkem, který se významným způsobem podílí na metabolismu cukrů. Toxické vlastnosti, zejména

alergenní a karcinogenní účinky, jsou přičítány především jeho šestimocné formě (Bencko et al., 1995).

Ve vodách se chrom vyskytuje především v oxidačním stupni III a VI. Nejstabilnější formou je  $\text{Cr}^{(\text{III})}$ , který za běžných podmínek tvoří komplexy s huminovými látkami. Chrom v oxidačním stupni III se významně sorbuje na hydratovaných oxidech Fe, Mn, Al aj., zejména v alkalickém prostředí, proto je značná část chromu v přírodních vodách vázána na nerozpuštěné látky a sedimenty. Rychlost migrace chromu se může zvyšovat v důsledku oxidace  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  na  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ . Adsorpce  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  je méně výrazná a přichází v úvahu až v kyselém prostředí. Chrom patří mezi esenciální mikroprvky, ve vyšších koncentracích je ale toxický. Toxické pro suchozemské živočichy, rostliny a bakterie jsou především šestimocné sloučeniny. Pro ryby je však toxičtější formou trojmocný chrom (Pitter, 2009).

### 3.3.5 Měď

V přírodě se nejčastěji měď vyskytuje ve formě sulfidů (chalkopyritu  $\text{CuFeS}_2$  a chalkosinu  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ze kterých se v důsledku jejich zvětrávání může do vod dostat značné množství mědi. Antropogenním zdrojem mědi v povrchových vodách mohou být odpadní vody z povrchové úpravy kovů, některé fungicidy, vody odtékající z měděných střech a okapů a aplikace některých algicidních preparátů, které se používají proti nadměrnému rozvoji řas a sinic. V dnových sedimentech nádrží, kde se využíval síran měďnatý jako algicidní prostředek, se tak mohou nacházet koncentrace mědi až 600 mg/kg (Pitter, 2009).

Měď patří mezi prvky pro člověka i rostliny esenciální, na straně druhé potenciálně toxické. Je součástí mnoha oxidačně redukčních enzymových systémů, má tedy význam především v procesech dýchání a fotosyntézy. V přírodě se vyskytuje v jednomocném a dvojmocném stavu. Ve dvojmocném stavu je izomorfní se  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Ryzí kov je načervenalé barvy (Bencko et al., 1995).

Měď patří mezi snadno komplexující kovy, proto mohou být její formy výskytu ve vodách velmi rozmanité. Z rozpuštěných forem přicházejí v úvahu kromě jednoduchého iontu  $\text{Cu}^{2+}$  především hydroxokomplexy a uhličitanové komplexy. Nejvýraznější komplexační schopnosti má měď v oxidačním stupni II, která tvoří velmi stabilní komplexy s organickými

ligandy (humínové látky, aminokyseliny, peptidy atd.). V povrchových vodách tak mohou organokomplexy mědi zcela dominovat. Poměrně přísné limity pro koncentraci mědi v povrchových vodách jsou dány její značnou toxicitou pro vodní organismy včetně ryb. Protože je měď silně toxická pro ryby, je v povrchových vodách mezní koncentrace mědi nižší než mezní hodnota pro vodu pitnou (Pitter, 2009).

### 3.3.6 Rtut'

V přírodě se rtuť vyskytuje v horninách hlavně ve formě sulfidů, mnohem vzácněji ve formě oxidů, chloridů a jodidů. Hlavní rudou je cinabarit neboli rumělka ( $\text{HgS}$ ). Do životního prostředí se rtuť dostává během své výroby a zpracování, při spalování fosilních paliv, z průmyslu a zemědělství (Bencko et al., 1995). V zemědělství připadají úvahu zejména rtuťnaté pesticidy, konzervační prostředky a prostředky k moření osiva. Vysoká toxicita rtuti vede k postupnému zákazu používání některých rtuťnatých preparátů, takže se počet zdrojů kontaminace postupně snižuje (Pitter, 2009). V bývalém Československu bylo používání rtuťnatých přípravků pro moření osiva zakázáno již koncem 80. let 20. století. Do životního prostředí může rtuť vstupovat v podobě par kovové rtuti nebo po transformaci v těkavé organické sloučeniny či v lépe rozpustné anorganické sloučeniny. Významným zdrojem rtuti v povrchových vodách jsou proto atmosférické vody kontaminované zejména spalováním fosilních paliv. Následná tvorba alkylosloučenin (metyl a etylrtuti) z elementární rtuti a anorganických sloučenin rtuti ve vodách moří a jezer je základním článkem celého řetězce přeměny rtuti v přírodě (Bencko et al., 1995).

Metylace rtuti probíhá především za anaerobních podmínek v sedimentech vykazujících vysokou biologickou aktivitu. Některé mikroorganismy dokáží metylovat  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  na sloučeniny metylrtuť,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , a dále až na dimethylrtuť,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Tyto sloučeniny jsou značně těkavé a mohou být uvolňovány do atmosféry. Rtuť má jeden z nejvyšších akumulčních koeficientů, zejména organické sloučeniny rtuti mají mimořádně vysokou schopnost akumulovat se v organismech a přenášet se dále potravními řetězci. Vznik organických sloučenin tak do značné míry ovlivňuje mobilitu rtuti v prostředí tedy i mezi vodou a sedimenty. Z toxikologického hlediska jsou pro teplokrevné živočichy nejnebezpečnější právě metylované sloučeniny rtuti. Rizikem vstupu do potravních řetězců suchozemských živočichů

jsou ryby, ve kterých je rtuť přítomna převážně ve formě metylrtuti. Z anorganických rozpuštěných forem rtuti se ve vodě vyskytují především elementární rtuť  $\text{Hg}^0$ , dále  $\text{Hg}^{(II)}$ , hydroxokomplexy a chlorokomplexy. Za přítomnosti sulfidické síry vznikají velmi málo rozpustné sloučeniny  $\text{HgS}$ , které jsou díky své velmi malé rozpustnosti nejčastější příčinou imobilizace rtuti v anaerobních podmínkách hypolimnia (Pitter, 2009).

### 3.3.7 Nikl

Nikl se v přírodě vyskytuje ve formě sulfidů a křemičitanů nebo ve vazbě s arzenem a antimonem. Je také součástí některých hlinitokřemičitanů (hadců). Významným zdrojem difuzního znečištění niklem je těžba a spalování fosilních paliv, legování ocelí a odpadní vody z povrchové úpravy kovů. Obsah niklu v půdě se pohybuje ve velmi širokém rozmezí od 3 do 1000 mg/kg. Nikl je podobně jako zinek, mangan a chrom relativně málo toxický vzhledem k nízkému vstřebávání z trávicího ústrojí. Z toho důvodu není jeho zvýšený obsah v potravinách a pitné vodě za obvyklých podmínek vážným hygienickým problémem. Pro rostliny a některé živočichy je nezbytným esenciálním prvkem. Při vyšších koncentracích je však toxický. Z biologických účinků jsou pak nejzávažnější jeho alergenní a karcinogenní účinky (Bencko et al., 1995).

Ve vodách je nikl přítomen v oxidačním stupni II a převážně v anorganických formách. Výjimku tvoří vody s vyšším obsahem huminových látek, ve kterých může docházet ke tvorbě organokomplexů (Pitter, 2009).

### 3.3.8 Olovo

Olovo je nejrozšířenějším z toxických kovů. Vyskytuje se v půdě, vodách i v atmosférických komponentách biosféry. Mezi nejdůležitější minerály obsahující olovo patří galenit (sulfid olovnatý), který ale na rozdíl od jiných sulfidických rud nepodléhá chemickým a biochemickým oxidacím, cerusit (uhličitan olovnatý) a anglesit (síran olovnatý). Průměrná koncentrace olova v horninách i půdě se pohybuje v rozmezí 10 – 130 mg/kg v závislosti na

hloubce vrstvy, lokality a vlastnostech hornin. V současné době jsou nejvýznamnějšími zdroji kontaminace prostředí olovem těžba a zpracování rud, sklářství, výroba baterií, slitin, barev a v minulosti také spalování benzínu obsahujícího tetraethylolovo (Bencko et al., 1995).

Olovo má vysoký akumulací koeficient a významně se proto hromadí v kalech, sedimentech, ale i v biomase mikroorganismů a rostlin. Toxicita olova spočívá ve schopnosti tvořit velmi silnou vazbu se skupinou -SH v thiolech, které jsou součástí některých enzymů, v inhibici tvorby hemoglobinu, negativním působením na červené krvinky, nervový systém aj. Pro svou toxicitu je olovo ve vodách velmi závadné a stejně jako u jiných kovů závisí i u olova jeho toxicita pro vodní organismy na chemickém složení vody a formě, ve které se olovo vyskytuje. V přírodních vodách převažuje z rozpuštěných forem v kyselé oblasti především jednoduchý ion  $Pb^{2+}$  a komplex s karbonáty v neutrální až alkalické oblasti. V alkalické oblasti dále přicházejí ve větší míře v úvahu také hydroxokomplexy. Při vysokých koncentracích chloridů a síranů je nutné počítat také se vznikem chlorokomplexů a sulfatokomplexů a v organicky znečištěných vodách přichází v úvahu i tvorba organokomplexů (Pitter, 2009).

### 3.3.9 Vanad

Dosud je známo více než 60 minerálů obsahujících vanad, ale těží se pouze karnatit a vanadinit. Ve sloučeninách se vyskytuje ve třech hlavních oxidačních stupních  $V^{(III)}$ ,  $V^{(IV)}$  a  $V^{(V)}$ , z nichž nejčastější je  $V^{(V)}$ . V nízkých koncentracích je obsažen ve fosilních palivech a je možné jej získávat extrakcí z elektrárenského popílku. Vanad se do životního prostředí dostává zejména jako emise při jeho metalurgickém zpracování a při spalování uhlí a nafty. Přírodní koncentrace v půdě se pohybuje od 5 do 140 mg/kg, v závislosti na geografické poloze. V oblastech s vysokým spadem popílku může však dosahovat hodnot až 400 mg/kg. Do vody je vanad vyplavován z půdy a ve vodním prostředí je obsažen zejména jako pentavalentní (Bencko et al., 1995).

Vanad se řadí mezi esenciální prvky nezbytné pro život, avšak optimální prospěšné koncentrace nejsou dosud známy a ve vyšších koncentracích má naopak toxické účinky. Nejvíce zastoupenou formou vanadu ve vodách jsou vanadičnany, které mohou být



v závislosti na pH redukovány z  $V^{(V)}$  na  $V^{(IV)}$ . Vanadičitany pak tvoří značně stabilní komplexy s huminovými látkami. Jednoduchý ion přichází v úvahu jen v silně alkalickém prostředí a v přibližně neutrálním prostředí může docházet k tvorbě hydroxokomplexů (Pitter, 2009).

### 3.3.10 Zinek

Nejrozšířenějšími zinkovými rudami jsou sfalerit ( $ZnS$ ) a smithsonit ( $ZnCO_3$ ). Zinek je běžnou součástí hornin, půd a sedimentů. Průměrná koncentrace zinku v zemské kůře je 40 mg/kg suché hmotnosti. V průmyslu je nejčastěji využíván při výrobě nekorozivních slitin, mosazi a pozinkování jako ochrana proti korozi, dále při výrobě barev, pesticidů a ve farmacii při léčbě nedostatku zinku (Bencko et al., 1995).

Antropogenním zdrojem zinku v přírodních vodách je především atmosférický spad ze spalování fosilních paliv a při zpracování neželezných rud. Dalším zdrojem jsou nádoby ze zinku nebo pozinkových kovů (vědra, okapy), se kterými voda přichází do styku. Z rozpuštěných forem přicházejí v úvahu jednoduchý ion  $Zn^{2+}$ , hydroxokomplexy a ve vodách s vysokou koncentrací síranů též sulfatokomplexy. Kromě toho se v povrchových vodách vyskytují také chlorokomplexy, fosfatokomplexy a organokomplexy. Zinek patří mezi esenciální stopové prvky pro lidi, zvířata i rostliny a jeho deficit může být příčinou řady zdravotních problémů. Proto je zinek z hygienického hlediska ve vodách málo závadný. Je však značně toxický pro ryby a jiné vodní organismy a to již v nízkých koncentracích okolo 0,1 mg/l. Jeho toxicita však značně závisí na složení vody (Pitter, 2009).

### 3.4 PAU

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou organické sloučeniny, jejichž základem je minimálně dvojice cyklických benzenových jader. Za normálních podmínek jsou to tuhé perzistentní látky s velice rozmanitými rizikovými vlastnostmi, řada z nich je potenciálně karcinogenních a mutagenních, mnohé mají toxické vlastnosti. Metabolismus, mutagenita a případná karcinogenita závisí z velké části na jejich struktuře. Obecně platí, že mutagenita PAU se vzrůstajícím počtem kondenzovaných aromatických jader stoupá. Nejvyšší mutagenitu vykazují uhlovodíky s pěti aromatickými kruhy. U PAU s vyšším počtem jader toxicita postupně klesá. Se vzrůstající molekulovou hmotností dále klesá rozpustnost ve vodě a výrazně roste schopnost bioakumulace (Holoubek, 1996).

Nejvýznamnějšími antropogenními zdroji PAU jsou doprava, průmysl a lokální topeniště. Vznik PAU je spojen především se spalováním nafty, zemního plynu, uhlí, dřeva a dalších organických látek. Nebezpečné je například spalování odpadu v lokálních topeništích (Braniš et Hůnová, 2009).

Uhlovodíky ze spalovacích procesů je kontaminována především atmosféra, odkud se suchou a mokrou depozicí dostávají do vody a půdy. Voda stékající z urbanizovaných povrchů do řek je důležitým transportním médiem pro vstup PAU do vodních systémů. Holoubek (1996) uvádí, že 80 – 90 % uhlovodíků transportovaných tímto způsobem se pohybuje ve vazbě na pevné částice.

Ve vodě mohou být PAU přítomné v nerozpuštěné nebo rozpuštěné formě. Vzhledem k významné adsorpci uhlovodíků na nerozpuštěné látky mohou být jejich koncentrace v sedimentech řek a nádrží značné a často jsou rozhodujícím ukazatelem kontaminace daného prostředí (Pitter, 2009).

Rozpustnost PAU a jejich derivátů je jedním z faktorů, který ovlivňuje jejich distribuci ve vodním ekosystému. PAU jsou sloučeniny velice málo rozpustné ve vodě, což je dáno jejich hydrofobní povahou a tak jsou sorbovány především na organické částice. Sedimentace je pravděpodobně nejdůležitějším mechanismem odstraňování PAU ze stojatých vod. Degradace PAU fyzikálně-chemickými cestami v sedimentech je poměrně pomalá vzhledem k nepřítomnosti slunečního záření a kyslíku. To může vést k jejich postupné kumulaci a jejich

setrvání je dáno rychlostí mikrobiální degradace. Mikrobiální degradace probíhá především za přítomnosti kyslíku, avšak byly již popsány případy anaerobní degradace PAU pomocí železo a manganredukujících bakterií (Holoubek, 1996).

Zdroji a mírou expozice vodních ekosystémů polyaromatickými uhlovodíky v Číně se zabývali Wu et al. (2011), kteří uvádějí, že vysoké koncentrace PAU byly obecně nalézány v blízkosti hlavních rozvinutých a průmyslových měst. Při odhadu hlavních zdrojů znečištění využívali poměrné zastoupení fenanthrenu k anthracenu ve vzorku vody, přičemž hlavní zdroj fenanthrenu představovaly vysokoteplotní pyrolytické procesy a hlavní zdroj anthracenu doprava a zpracování ropných uhlovodíků. Pitter (2009) hodnotí poměrné zastoupení fluoranthenu k pyrenu v sedimentech. Zaznamenal, že s klesajícím poměrem fluoranthenu k pyrenu vzrůstá pravděpodobnost původu z emisí z dopravy oproti emisím z uhlí a převaha fluoranthenu a benzofluoranthenu ukazuje na původ z vysokoteplotních pyrolytických procesů. Holoubek (1996) uvádí, že nejsou příliš velké rozdíly v hodnotách těchto poměrů, ale vzhledem k množství faktorů, které ovlivňují chování a přeměny PAU v prostředí, není možná jednoznačně průkazná identifikace zdrojů kontaminace sedimentů.

### **3.5 PCB**

Polychlorované bifenyly (PCB) představují skupinu chemických sloučenin, ve kterých jsou některé nebo všechny atomy vodíku na molekule bifenyly nahrazeny atomy chloru. Atomů chloru v molekule PCB může být od jedné do deseti a v závislosti na poloze těchto atomů tak může teoreticky existovat 209 izomerů (kongenerů). Důkazy o působení PCB na člověka naznačují, že je jejich expozice spojena se zvýšením rizika rakoviny zažívacího ústrojí (zejména jater), maligního melanomu, poruchami reprodukce, retardací vývoje a imunologickými změnami v organismu. Kvůli možným dopadům na zdraví a životní prostředí byla výroba a využívání PCB v mnoha zemích přísně omezena nebo zakázána. Švédsko omezilo jejich použití a výrobu v roce 1972, USA v roce 1977, Norsko v roce 1980, Finsko v roce 1985, a Dánsko v roce 1986 (WHO, 2003).

Česká republika a Slovensko patří v důsledku širokého použití těchto látek v minulosti k zemím s největší zátěží PCB v Evropě. Nehledě na alarmující a obecně dostupné informace o nebezpečnosti PCB začala v bývalém Československu po roce 1972 jejich výroba narůstat a dosáhla vrcholu kolem roku 1980. Teprve poté, co byly prokazovány masivní kontaminace např. hovězího masa, mléka, másla a ryb, byla výroba PCB v roce 1984 ukončena. Následně v roce 1986 došlo k úniku topného oleje (Delotherm DH) z obalovny živičné drti v Rožmitále pod Třemšínem a kontaminaci vod v okolí. V důsledku kontaminace byl v roce 1988 vydán zákaz konzumace ryb chycených v řece Skalici a v přehradní nádrži Orlická na Vltavě (Petrlík et Válek, 2014).

Delotherm DH byl vyráběn společně s delorem, hydelerem a delofetem mezi roky 1959 až 1984 v Chemku Strážske na Slovensku a byl využíván jako teplotně odolné médium v zařízeních gumárenského a dřevařského průmyslu, v zařízeních na výrobu papíru, lepenky, asfaltových hmot, v hutích a ocelárnách. Využití nacházelo hlavně tam, kde existovalo zvýšené nebezpečí vzniku požárů nebo výbuchu (Holoubek et al., 2006).

Ve světě byly PCB vyráběny a prodávány jako směsi s celou řadou obchodních názvů, včetně Aroclor, Pyranol, Pyroclor (USA), Phenochlor, Pyralene (Francie), Clopehn, Elaol (Německo), Kanechlor, Santotherm (Japonsko), Fenchlor, Apirolio (Itálie), a Sovol (SSSR). Při vysokých teplotách jsou tyto látky hořlavé, přičemž produkty jejich spalování mohou být nebezpečnější než látky původní. Mezi nejtoxičtější vedlejší produkty spalování látek obsahujících PCB patří chlorovodík, 2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran (PCDF) a 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (PCDD) (WHO, 2003).

Jako látky teplotně odolné a chemicky stálé našly PCB široké průmyslové uplatnění v chladících, izolačních a mazacích systémech, byly běžným aditivem barev, lepidel, vosků, plastů, pesticidů i balících papírů. Nyní se PCB do životního prostředí dostávají například v důsledku požárů a úniků z uzavřených systémů (transformátorů, kondenzátorů a dalších), z barev či omítek s obsahem PCB, z úložišť odpadů s obsahem PCB a spalováním odpadů s obsahem PCB. Kontaminovány jsou v zásadě všechny složky životního prostředí. Větráním a vodou mohou být PCB přenášeny na velké vzdálenosti, v půdě jsou spíše nemobilní, ale vyluhovatelné a schopné odparu zpět do atmosféry (Petrlík et Válek, 2014).

Vzhledem ke své kumulační schopnosti a chemické a biologické stabilitě se mohou hromadit v prostředí, zejména v plaveninách, sedimentech a biomase. Hodnota kumulačního koeficientu u dnových sedimentů dosahuje až  $10^5$ . V roce 2005 byly v sušině říčních sedimentů v ČR nacházeny obsahy sumy osmi kongenerů PCB od 20 mikrogramů/kg do 900 mikrogramů/kg. Za anaerobních podmínek mohou PCB podléhat v sedimentech reduktivní dechloraci, především v polohách meta a para, což vede k hromadění méně toxických ortho-substituovaných derivátů. Ačkoli abiotické transformace probíhají ve vodách poměrně pomalu, mohou být významné ve stagnujících vodách. Rychlosti závisí na struktuře sloučeniny a na počtu atomů halogenů v molekule. K biologické redukci není potřeba anaerobních podmínek, probíhá již za podmínek anoxických (Pitter, 2009).

## **3.6 Bioakumulace**

Jako bioakumulace je označován proces zvyšování koncentrace chemických látek v živé hmotě organismů prostřednictvím potravy. Koncentrace chemických látek v živých organismech se tak vlivem bioakumulace stává vyšší než je koncentrace těchto látek v okolním prostředí (Kočí et Mocová, 2009).

### **3.6.1 Biologická dostupnost**

Bioakumulace chemických látek v organismech je přímo ovlivněna biologickou dostupností, která je dána abiotickými a biotickými faktory prostředí. Mezi biotické faktory patří zejména druh organismu, způsob života a výběr a množství přijaté potravy. Mezi abiotické faktory patří stupeň hydrofobity látek, množství a forma organického uhlíku v sedimentu, velikost částic sedimentu atd. (Kočí et Mocová, 2009).

Biologická dostupnost kontaminantů se může vlivem změny fyzikálních, biologických a chemických vlastností při odběru a zpracování sedimentů výrazně měnit. Manipulace (sušení, homogenizace a prosévání) způsobuje oxidaci organických sloučenin a sulfidů jinak anaerobních sedimentů a může zvyšovat dostupnost některých kovů ve vzorku. Laboratorní analýzy sedimentů proto nemusí vždy spolehlivě vypovídat o jejich toxicitě. Kvantifikace biologické dostupnosti kontaminantů je proto nezbytná pro posouzení dopadu znečišťujících

látek na životní prostředí. Vhodným měřítkem biologické dostupnosti je posouzení míry biologické akumulace kontaminantů pomocí makrozoobentosu (Bettinetti et al., 2012).

Mořské mušle, ústřice a škeble byly rozsáhle studovány na celém světě a jsou nejčastěji používanou skupinou bioindikátorů kontaminace mořských ekosystémů toxickými prvky. Nejpoužívanějším sladkovodním indikátorem Pb, Cd, Hg a Zn je slávička mnohotvárná (*Dreissena polymorpha*), která je rozšířeným invazním druhem v Evropě a Severní Americe. Bioakumulaci významně ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti prostředí jako jsou teplota, pH, rozpuštěný kyslík, salinita, velikost částic sedimentu, hydrologické vlastnosti systému atd. Bioakumulace v rámci jednoho druhu může být ovlivněna věkem, velikostí, pohlavím a genotypem jedince (Stankovic et al., 2013).

### 3.6.2 Akumulační faktor sediment-biota (BSAF)

Akumulační faktor BSAF (sediment-biota accumulation factor) charakterizuje výsledný vztah mezi sedimentem a organismem jako poměr koncentrace látky v organismu  $C_B$  ke koncentraci látky v sedimentu  $C_S$  a je odvozen z potravního řetězce (Burkhard, 2009). Lze ho použít v obecném tvaru:

$$BSAF = C_B / C_S$$

## 3.7 Vliv sedimentů na eutrofizaci vod

Hlavními důsledky znečištění povrchových vod živinami jsou rozvoj autotrofních organismů (především planktonních řas, sinic, vláknitých řas nebo vodních makrofyt), produkce toxinů sinic, které ovlivňují druhovou strukturu a celkovou biodiverzitu vodních společenstev nebo kyslíkové deficity, které jsou ve vodách detekovány jako důsledek rozkladu organické hmoty. Nejčastěji používaný termín eutrofizace (z řeckého eutrophos – dobře živěný) byl zaveden pro případy, kdy se na oligotrofním jezeře, nádrži, či řece začaly projevovat procesy charakteristické pro znečištění vod makronutrienty. Zde je označení

eutrofizace přijatelné. V současnosti se však nezdá setkáváme s případy, kdy se z typicky eutrofní nádrže stává systém ještě „eutrofnější“, například polytrofní, či hypertrofní. Zde už nejde o eutrofizaci v pravém slova smyslu, ale mělo by se hovořit konkrétně například o hypertrofizaci (Maršálek et Muller, 2009).

Eutrofizace kontinentálních povrchových vod mírného pásu je v 99,9 % případů způsobována fosforem (P), nikoli dusíkem. V ČR z polí a luk často odtékají vysoké koncentrace dusíku (zejména dusičnanů), nikoli však eutrofizačně účinného rozpuštěného fosforu. Při odhadu látkových toků fosforu vázaného k erozi, bude tento zdroj naprosto dominantní. Eutrofizační potenciál erozních částic je však ve srovnání s ostatními zdroji fosforu v povodí velmi malý. V průměru pouze 4 % celkového obsahu fosforu v půdách může mít eutrofizační charakter. Proto ve většině dosud analyzovaných povodí je pro eutrofizaci hodnocených nádrží podíl bodových zdrojů určující (Borovec et al., 2012).

Hlavním bodovým zdrojem mobilního fosforu jsou splaškové odpadní vody. Pitter, (2009) uvádí specifickou produkci fosforu na 1 obyvatele za 1 den v průměrně 2,5 g, z čehož je asi 1,6 g z fekálií a 0,9 g je způsobeno čisticími prostředky. Nedostatečným nebo žádným odstraněním fosforu z odpadních vod je navyšováno jeho množství ve vodách povrchových.

V posledních letech se v některých specifických oblastech pozornost zaměřila také na vstupy fosforu z obhospodařovaných rybníků. Bilančním monitoringem fosforu vybraných rybníků v povodí VN Orlické tabule se zabývali Duras et Potužák (2012), kteří zjistili, že v závislosti na hospodaření (krmení a org. hnojení) může být fosfor z prostředí odstraňován zabudováním do biomasy ryb nebo naopak do prostředí dodáván. Jako příklad uvádějí rybník Dehtář (246 ha), ležící severozápadně od Českých Budějovic. Výsledky celoroční bilance fosforu ukázaly, že podíl vstupu fosforu rybářským hospodařením byl bezmála 50 %, což v reálu představovalo téměř 2,2 tuny. Z toho bylo pouze 0,96 tuny vyloveno s rybí obsádkou. Rybářským hospodařením se tak do vody rybníka Dehtář dostalo navíc přibližně 1,2 tuny P ročně. Jiný charakter má odtok fosforu v době výlovu rybníků, kdy převážná část fosforu odchází v nerozpuštěné formě se sedimentem pocházejícím z eroze nebo výlovu rybníků. Tento fosfor není přímo rizikový pro eutrofizaci. Proudem unášené nerozpuštěné látky a na ně vázaný fosfor však velmi ochotně sedimentují.

Eutrofizačně účinný je zejména fosfor v rozpuštěné ortofosforečnanové formě (při běžném rozsahu hodnot pH povrchových vod v rozmezí 4 – 10 se jedná o ionty  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), ve které jej vodní mikroorganismy (řasy, sinice, bakterie) a vyšší i nižší vodní rostliny přijímají a zabudovávají do své biomasy. Organofosforové sloučeniny v biomase se stávají součástí koloběhu ve vodním ekosystému, postupují do potravních řetězců a po odumření organismů nebo exkreci jsou biochemicky hydrolyzovány za opětovného uvolnění ortofosforečnanu, který může být opět využit k růstu jiných organismů. Z koloběhu ve vodním prostředí fosfor vypadává v důsledku tvorby nerozpustných sloučenin s kovy (Ca, Fe, Al, Mg apod.), které se dočasně nebo trvale stávají součástí sedimentů na dně nádrží nebo v údolních nivách (Maršálek et Muller, 2009).

Fosforečnany jsou v sedimentech a plaveninách za aerobních podmínek poměrně pevně vázány především jako málo rozpustné sloučeniny s  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . U dna nádrží mohou však nastat bezkyslíkaté anaerobní podmínky, přičemž dochází k redukci  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  na  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  a k uvolňování fosforečnanů do kapalné fáze. Jestliže jsou přítomné dusičnany v dostatečné koncentraci, mohou i za nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku udržet v prostředí anoxické podmínky, kdy ještě nedochází k redukci  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  a tím k uvolňování fosforečnanů. To může nastat teprve při poklesu koncentrace dusičnanů pod určitou hranici, která se často uvádí v desetínách mg/l. Proto z tohoto hlediska může být požadavek odstraňování sloučenin dusíku na čistírnách odpadních vod do určité míry kontraproduktivní (Pitter, 2009).

Erozní smyv tedy není obvykle dominantním zdrojem rozpuštěného fosforu a nepodmiňuje vznik eutrofizace v nádrží, nicméně modelování i měření prokazují významné přísuny sedimentů do nádrží. Riziko hrozí, pokud je tento sediment vystaven anaerobním podmínkám u dna nádrží, kde může docházet k uvolňování labilně vázaného fosforu do vodního prostředí (Krása et al., 2013).



### 3.8 Biologická aktivita sedimentů

Jezera hrají významnou roli v globálním cyklu transformací organického a anorganického uhlíku z okolních suchozemských ekosystémů. Vysoké obsahy organické hmoty a živin v jezerních sedimentech mohou podporovat různá mikrobiální společenstva, která jsou rozhodující pro biogeochemické cykly v sedimentech a rozklad mnoha organických a anorganických znečišťujících látek. Z toho důvodu hrají mikrobi žijící v sedimentech důležitou roli v udržování primární produktivity a kvality vody v jezerním ekosystému (Liu et al., 2015).

Rychlost mikrobiální degradace v sedimentech je závislá na množství a kvalitě dodávané organické hmoty. Bentické mikroorganismy rychle reagují na vstupy labilní organické hmoty zvýšením metabolismu a množstvím biomasy. Z tohoto důvodu je posouzení mikrobiální aktivity v sedimentech vhodným indikátorem bentické odpovědi na vstupy labilní organické hmoty do vodního systému. Quintana et al. (2014) zjistili, že teplota ve sledovaném období přímo koreluje s mikrobiální aktivitou. Při nízkých teplotách je nízká i mikrobiální aktivita v sedimentech. Zvýšením teploty o 4-10 ° C se mikrobiální aktivita zvýší dvou až čtyřnásobně, ale bez ohledu na ročním období naměřili v místech akumulace labilní organické hmoty o 160% vyšší mikrobiální aktivitu než v jiných exponovaných oblastech.

Liu et al. (2015) zjistili, že dostupnost a poměr dusíku a organického uhlíku ve vodě a v sedimentech je klíčovým ukazatelem nejen mikrobiální aktivity, ale také složení mikrobiálních společenstev. Konkrétně obsahy  $\text{NH}_4^+$  ve vodě a sedimentech významně korelovaly s celkovou mikrobiální aktivitou. Obsah organického uhlíku však pozitivně koreloval zejména s biomasou aktinomycet a methanotrofních a sulfát-redukujících bakterií. Kromě toho, bylo zjištěno, že hloubka vody významně ovlivňuje složení mikrobiálních společenstev, ale nemá významný vliv na celkovou biologickou aktivitu sedimentů.

### 3.9 Využití sedimentů na zemědělské půdě

Využití sedimentů na zemědělské půdě upravuje vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě, která vstoupila v platnost 1. září 2009. Vyhláška vychází ze zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění zákona č. 9/2009 Sb.

Tato vyhláška stanoví podmínky a způsob používání sedimentů na zemědělské půdě, způsob vedení evidence o použití sedimentů, limitní hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v sedimentu a v půdě, na kterou má být použit, požadavky na další fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti sedimentů a postupy rozboru sedimentů a půdy, včetně metod odběru vzorků. Limitní hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v sedimentu dané vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě jsou uvedeny v (Tab. 2).

Po vydání novely č. 9/2009 Sb., není na vytěžené sedimenty z vodních toků a nádrží nahlíženo jako na odpad, v případě že jsou splněny požadavky zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění uvedené v příloze č. 9. tohoto zákona. Působnost zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech se tak nevztahuje na sedimenty splňující limity uvedené v (Tab. 3) Pro přehlednost jsou rozdílné ukazatele v (Tab. 2 a Tab. 3) ztučněny.

**Tab. 2 Limitní hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v sedimentu podle vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě v mg/kg sušiny**

Pořad. číslo	Ukazatel	Limitní hodnoty
1	As	30
2	Be	5
3	<b>Cd</b>	<b>1</b>
4	Co	30
5	<b>Cr</b>	200
6	Cu	100
7	Hg <sup>1)</sup>	0,8
8	Ni	80
9	Pb	100
10	V	180
11	<b>Zn</b>	<b>300</b>
12	BTEX <sup>2)</sup>	0,4
13	<b>PAU<sup>3)</sup></b>	6
14	<b>PCB<sup>4)</sup></b>	0,2
15	uhlovodíky C10-C40	300
16	<b>DDT (včetně metabolitů)</b>	0,1

(Příloha č. 9 zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění)

Vysvětlivky:

1) Obsah Hg se stanoví jako celkový obsah; obsahy ostatních prvků, tj. As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn se stanoví extrakcí lučavkou královskou.

2) BTEX - suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu.

3) PAU - polycyklické aromatické uhlovodíky (suma antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k)fluoranthenu, benzo(a)pyrenu, benzo(ghi)perylenu, fenantrenu, fluoranthenu, chrysenu, indeno (1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu).

4) PCB - polychlorované bifenyly (suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180).

**Tab. 3 Limitní hodnoty koncentrací škodlivin ve vytěžených sedimentech z vodních nádrží a koryt vodních toků dle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v mg/kg sušiny**

Pořad. číslo	Ukazatel	Limitní hodnoty
<b>1</b>	<b>Zn</b>	<b>600</b>
<b>2</b>	Ni	80
<b>3</b>	Pb	100
<b>4</b>	As	30
<b>5</b>	Cu	100
<b>6</b>	Hg	0,8
<b>7</b>	<b>Cd</b>	<b>2,5</b>
<b>8</b>	V	180
<b>9</b>	Co	30
<b>10</b>	<b>Ba</b>	<b>600</b>
<b>11</b>	Be	5
<b>12</b>	<b>AOX1)</b>	30
<b>13</b>	uhlovodíky C10-C40	300
<b>14</b>	<b>trichlorethylen</b>	50
<b>15</b>	<b>tetrachlorethylen</b>	50
<b>16</b>	<b>BTEX2)</b>	400
<b>17</b>	<b>PAU3)</b>	6000
<b>18</b>	<b>PCB4)</b>	200

(Příloha č. 9 zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění)

Vysvětlivky:

- 1) AOX – adsorbovatelné organické halogeny
- 2) BTEX – monocyklické aromatické uhlovodíky nehalogenované (suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenů)
- 3) PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky (suma anthracenu, benzo(a)anthracenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(k) fluoranthenu, benzo(a)pyrenu, benzo(g,h,i)perylenu, fenanthrenu, fluoranthenu, chrysenu, ideno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu)
- 4) PCB – ostatní aromatické uhlovodíky halogenované (suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180)

## 4 Materiály a metody

### 4.1 Odběr a úprava vzorků

#### 4.1.1 Odběr a úprava vzorků sedimentu

V termínu od 21. února do 24. dubna 2015 bylo odebráno celkem 34 směsných vzorků sedimentu z předem určených odběrných míst napříč Orlickou přehradou včetně jejích významných přítoků. Místa odběru byla předem vytipována na základě tvaru říčního údolí a byla volena tak aby reprezentovala lokality s akumulací nejjemnější frakce zpevněných sedimentů. Směsné vzorky byly vytvořeny homogenizací tří dílčích odběrů ze svrchní aktivní vrstvy sedimentů o mocnosti cca. 30 cm přičemž každý dílčí vzorek byl odebírán v okruhu přibližně 25 m<sup>2</sup> od odběrného bodu. Každý odběrný bod je charakterizován datem a přesnými GPS souřadnicemi odběru. Po odběru byl vzorek označen pětimístným kódem, kde první tři písmena kódu představují označení vodního toku a poslední dvě čísla pořadí vzorku ve směru od přítoku k hrázi. Označení, datum odběru a přesné GPS souřadnice odběrných bodů Viz. Příloha č. 11.

Vzorky sedimentů byly odebírány z lodi, za pomoci k účelu této práce zkonstruovaného dvoudílného vzorkovače (sondy) Viz. Příloha č. 4. Sonda je složena z těla a odběrné hlavy. Nerezová odběrná hlava je ve spodní části opatřena zpětnou klapkou z polyethyltereftalátu (PET) a v horní části otvory k odvodnění odebraného vzorku. Tělo sondy je tvořeno uzavřenou perforovanou trubicí se zarážedlem a závitem k upevnění odběrné hlavy. Odběr vzorku je prováděn spuštěním sondy na dno nádrže, kde je pádem zarážedla sonda zaražena do sedimentu a zůstává tak ve svislé poloze. Dalšími dvěma až třemi zdvihy zarážedla je sonda zaražena do potřebné hloubky a odebrán vzorek sedimentu.

Vzorky byly uchovávány a přepravovány v hermeticky uzavřených skleněných vzorkovnicích o objemu 700 ml při teplotě 5 °C. Následně byly vzorky rozděleny na poloviny. Část vzorku byla sušena na hliníkových miskách při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti. Druhá část vzorku byla lyofilizována pro stanovení mikrobiální aktivity. Před vlastními analýzami byly vzorky drceny a prosety přes síto o velikosti ok 2 mm.

#### 4.1.2 Odběr a úprava vzorků zoobentosu

Na přelomu měsíce srpna a září 2015 byly v ústí všech významných přítoků údolní nádrže Orlick odebrány vzorky mlžů, uhynulých v důsledku rychle klesající hladiny vody v nádrži Viz. Příloha č. 5.

Ve vzduťi řeky Otavy byl zaznamenán hojný výskyt velevruba nadmutého (*Unio tumidus*), škeble říční (*Anodonta anatina*) a velevruba malířského (*Unio pictorum*). Na úrovni vzorku OTA 01 byly odebráni dva jedinci velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) stáří 9 – 12 let. Na Vltavě v blízkosti silničního mostu v Podolí byl zaznamenán pouze malý výskyt velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) a velevruba malířského (*Unio pictorum*). Na úrovni vzorku VLT 01 byli odebráni tři jedinci velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) stáří 3 – 4 let. V úrovni vzduťi řeky Lomnice se vyskytovala pouze malá populace škeble říční (*Anodonta anatina*). Na úrovni vzorku LOM 01 byly odebráni dva jedinci stáří 5 let.

Mlži byly zamraženi a převezeni do laboratoře kde byl pitevně oddělen hepatopankreas a svalnatá noha. Před vlastní analýzou byly jednotlivé vzorky nejprve lyofilizovány a homogenizovány.

## 4.2 Použité analytické metody

### 4.2.1 Stanovení pH

Hodnota pH významně ovlivňuje chemické a biochemické procesy ve vodách a umožňuje rozlišit jednotlivé formy výskytu některých prvků ve vodách. Proto je stanovení hodnoty pH nezbytnou součástí každého chemického rozboru. Ke stanovení pH vzorků byl použit 0,01 molární roztok  $\text{CaCl}_2$ . 10 g vzorku bylo zalito 50 ml roztoku  $\text{CaCl}_2$  a hodinu třepáno. Po hodině třepání byly vzorky další hodinu v klidu a následně bylo změřeno pH digitálním pH metrem.

#### **4.2.2. Stanovení obsahu rizikových prvků a základních živin v sedimentech a tkáních měkkýšů**

Celkový obsah prvků ve tkáních měkkýšů byl stanoven po rozkladu na mokré cestě s mikrovlnným ohřevem. Ze zhomogenizovaného vzorku bylo naváženo do teflonových reakčních nádob 0,2 g vzorku. Navážka byla zalita 8 ml 65 % kyseliny dusičné a 2 ml 30 % peroxidu vodíku. Takto připravený vzorek byl rozložen v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo) po dobu 30 minut a teplotě 220 °C. Po částečném ochlazení byl vzorek zakoncentrován odpařením cca 80% objemu reakční směsi. Po ochlazení byl mineralizát kvantitativně převeden do 10 ml zkumavky a doplněn demineralizovanou vodou, poté uchován při laboratorní teplotě až do doby měření.

Vzorky sedimentů byly nejprve vysušeny při laboratorní teplotě, rozdrceny v třecí misce a prosety přes síto s velikostí ok 2 mm. Vysušené a proseté vzorky byly po 0,5 g naváženy do reakčních teflonových nádob a zality 8 ml lučavky královské (směs 37% HCl a 65% HNO<sub>3</sub> v poměru 3:1). Takto připravené vzorky byly také extrahovány mokrou cestou v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo). Po zchladnutí nádob proběhl ve stejném zařízení odpar kyselin. Vzorky byly následně kvantitativně převedeny do 25 ml zkumavky a doplněny demineralizovanou vodou, poté uchovány při laboratorní teplotě až do doby měření.

Obsahy sledovaných prvků v mineralizátech a extraktech (kromě dusíku, uhlíku a rtuti – viz dále) byly stanoveny optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES) s axiální orientací plazmové hlavice na přístroji Agilent 720 (Agilent Technologies, Inc., USA) s využitím dvoukanálové peristaltické pumpy, mlžné komory typu Struman Masters a pneumatického zmlžovače typu „V-groove“ vyrobeného z inertního materiálu. Podmínky měření byly následující: příkon do plazmatu 1.2 kW, průtok plazmového argonu 15.0 L/ min, průtok pomocného argonu 0.75 L/min, průtok argonu zmlžovačem 0.9 L/min. Obsahy kadmia stanovené touto technikou v mineralizátech tkání měkkýšů byly pod mezí detekce stanovení. Obsah kadmia v těchto vzorcích byl tedy stanoven, metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETAAS) s využitím přístroje VARIAN AA280Z (Varian, Australia) vybaveného grafitovým atomizátorem GTA120 a korekcí pozadí s využitím Zeemana jevu.

#### **4.2.3. Stanovení Hg**

Obsahy rtuti v sedimentech byly stanoveny v alikvótech vzorků (50 mg) bez předchozího rozkladu, pomocí jednoúčelového analyzátoru AMA-254 (Leco Instruments, USA). Vzorek 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. Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor a dále jsou vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Rtuť je z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem do měřicí kyvety. Zde je měřena absorbance záření atomy rtuti na vlnové délce 253,65 nm a vyhodnocena metodou externí kalibrace. Jako zdroj záření slouží nízkotlaká rtuťová výbojka (Száková et al. 2004).

#### **4.2.4. Stanovení celkového obsahu uhlíku a dusíku**

Celkový obsah uhlíku a dusíku v sedimentech byl stanoven s využitím přístroje CHNOS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Německo). V tomto přístroji je nejprve 500 mg vzorku spáleno v uzavřeném systému katalytické peci a následně je obsah C a N stanoven s využitím teplotně vodivostního detektoru.

#### **4.2.5. Stanovení PAU**

Množství přibližně 15 g homogenizovaného sedimentu bylo naváženo do skleněné baňky se zábrusem a zalito 30 ml extrakční směsí (n-hexan a aceton v poměru 2:1). Baňky s reakční směsí pak byly umístěny do ultrazvukové lázně (Bandelin sonorex) po dobu 30 minut při teplotě 25 °C. Následně byly vzorky třepány na orbitální třepačce po dobu 60 minut při 170 otáčkách za minutu. Následně bylo k reakční směsi přidáno 50 ml demineralizované vody k rozdělení hexanové a acetonové fáze po dobu 10 minut. Z horní hexanové fáze, kam se vyextrahují PAU, byl odebrán 1 ml do tmavé skleněné vialky a uzavřen víčkem se septem, který se využívá jako přímý vzorek pro stanovení PAU v extraktu. Vlastní stanovení PAU bylo provedeno metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GCMS, Agilent, USA). K separaci látek dochází na 20 metrové koloně, kam se extrakt nastříkuje při teplotě 50°C, která se s časem zvyšuje až na 300°C. Vyhodnocení obsahu PAU se provádí za pomoci kalibrační křivky vytvořené standardy PAU, kdy se porovnává integrovaná plocha píků s plochou standardů PAU.



#### 4.2.6. Stanovení PCB

Vzorky pro analýzu PCB byly zaslány do akreditované laboratoře ALS Czech Republic, s.r.o. Analýza vzorků byla provedena v termínu 23. 10. 2015 - 29. 10. 2015. Stanovení bylo provedeno metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) dle CZ\_SOP\_D06\_03\_166 (US EPA 8082, ISO 10382, viz příloha č. 13)

#### 4.2.7. Biologická aktivita sedimentů

Uhlík mikrobiální biomasy (MBC) byl stanoven metodou fumigace následovně: 9 g půdního vzorku bylo umístěno do vakuového fumigátoru a vystaveno chloroformovým parám po dobu 24 hodin. Z těchto vzorků se pak extrahuje celkový organický uhlík za použití 30 ml 0,5 M roztoku  $K_2SO_4$ . Poté se vzorky třepou po dobu jedné hodiny podle metody navržené v práci Mingorance et al. (2007). Celkový rozpustný uhlík v extraktu pak byl stanoven pomocí automatizovaného systému SKALAR SANplus s kontinuálním průtokovým segmentačním analyzátozem (Skalar, Holandsko). Pro kvantifikaci celkového rozpustného uhlíku se nejprve vzorek okyselí roztokem kyseliny sírové a probublává dusíkem. Tím se uvolňuje jakákoliv anorganická nebo těkavá organická forma uhlíku. Roztok vzorku se pak ještě mísí s činidlem persíranu tetraboritého a vystaví působení UV záření. Tento proces oxiduje organický uhlík na oxid uhličitý, který je potom vyloučen z roztoku probubláváním. Množství oxidu uhličitého bylo měřeno infračervenou spektrometrií. Množství uhlíku z mikrobiální biomasy bylo vypočítáno jako rozdíl obsahu fumigovaných a nefumigovaných vzorků (ES) pomocí koeficientu  $K_{ec}$  ( $C = E_c / K_{EC}$ ). Hodnota  $K_{EC}$  použitá pro výpočet uhlíku z mikrobiální biomasy (C) se rovná 0,45 (Wu et al., 1990).

### 4.3 Zpracování dat

Pro statistické vyhodnocení dat byly využity základní popisné charakteristiky programu Microsoft Excel (Excel, 2007). Pearsonovy korelační koeficienty byly vypočteny dle rovnice 1, kde x a y jsou střední hodnoty výběru nezávisle proměnných (x) a závisle proměnných (y).

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

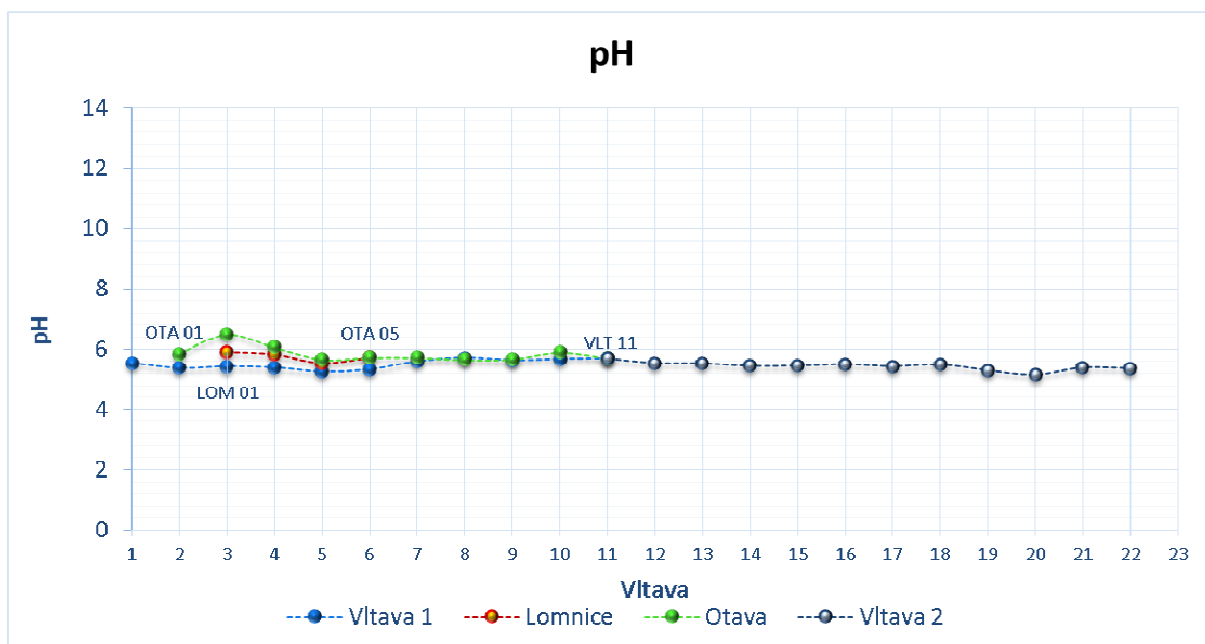
## 5 Výsledky

Odebrané vzorky byly rozděleny do čtyř skupin charakterizujících jednotlivé části údolní nádrže Orlík a její významné přítoky a to: Vltava 1 zahrnující vzorky VLT 01 až VLT 10, Otava zahrnující vzorky OTA 01 až OTA 09, Lomnice zahrnující vzorky LOM 01 až LOM 03 a Vltava 2 zahrnující vzorky VLT11 až VLT 22. Vzorky jsou graficky znázorněny tak, aby kopírovaly skutečný tvar nádrže. Soutok řeky Skalice a Otavy charakterizuje vzorek OTA 05 a soutok řeky Otavy s Vltavou vzorek VLT 11. Vzorky OTA 05 a VLT 11 byly odebrány přibližně 500 metrů pod vlastním soutokem, tak aby byla zajištěna homogenita vzorku. V grafech obsahu toxických prvků jsou rovněž uvedeny hodnoty geogenního pozadí (dle Lochovského, 2011) a limitní hodnoty prvků uvedené ve vyhlášce č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. Statistické charakteristiky skupin vzorků pro jednotlivé části nádrže a uvedené limitní hodnoty jsou shrnuty v tabulkách pod grafem. Hodnoty pH a koncentrace prvků v jednotlivých vzorcích sedimentů viz Příloha č. 12.

### 5.1 pH

Průměrná naměřená hodnota pH  $\text{CaCl}_2$  svrchní vrstvy sedimentů údolní nádrže Orlík je 5,6 tedy kyselé pH. Mírně vyšší pH vykazují sedimenty na přítoku řeky Otavy, viz Graf 1. S rostoucí hloubkou v nádrži pH mírně klesá. Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže jsou uvedeny v Tab. 4.

**Graf 1 Hodnota pH analyzovaných vzorků sedimentu**



**Tab. 4 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – pH**

pH	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.
<b>Vltava 1</b>	5,5	5,5	5,7	5,3	10
<b>Otava</b>	5,9	5,7	6,5	5,7	9
<b>Lomnice</b>	5,8	5,8	5,9	5,5	3
<b>Vltava 2</b>	5,4	5,4	5,7	5,2	12
<b>Celkem</b>	5,6	5,5	6,5	5,2	34

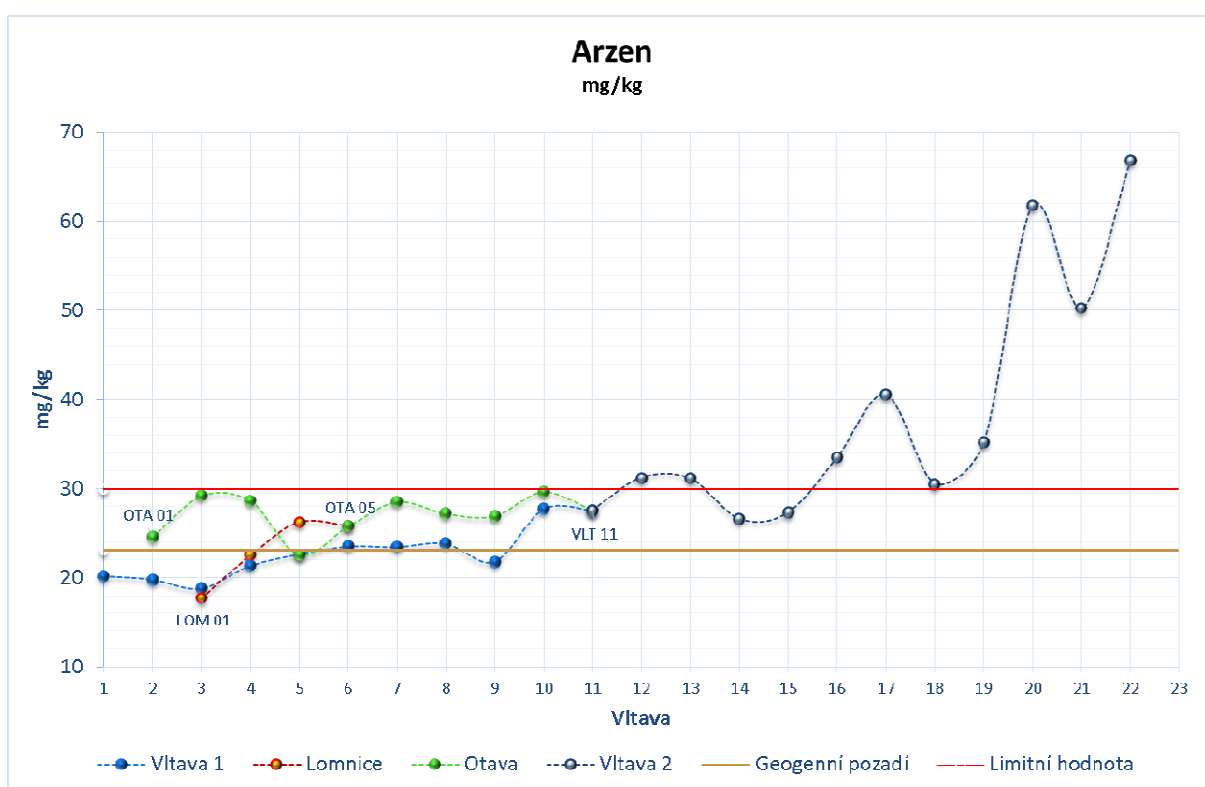
## 5.2 Toxické kovy a polokovy v sedimentech

### 5.2.1 Arzen

Z výsledků je patrná poměrně vysoká koncentrace arzenu v údolní nádrži Orlick, která je z velké části způsobena jeho vysokým geogenním pozadím v povodí Horní Vltavy 23 mg/kg (dle Lochovského, 2011). Z přítokových vod představuje dominantní zdroj arzenu řeka Otava, kde průměrná hodnota v povrchové vrstvě sedimentů dosahuje 27 mg/kg. Z grafu 2 je patrná vysoká akumulace arzenu ve směru k tělesu hráze, kde v části nádrže Vltava 2 dosahuje

průměrné koncentrace 38,5 mg/kg a maximální koncentrace u tělesa hráze 66,9 mg/kg. Tyto hodnoty výrazně překračují limity dané vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění. Z toho důvodu jsou sedimenty v části nádrže Vltava 2 podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění klasifikovány jako odpad. Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže jsou uvedeny v Tab. 5. Naměřené nadlimitní hodnoty As jsou v tabulce pro přehlednost označeny červeně.

**Graf 2 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - As (mg/kg sušiny)**



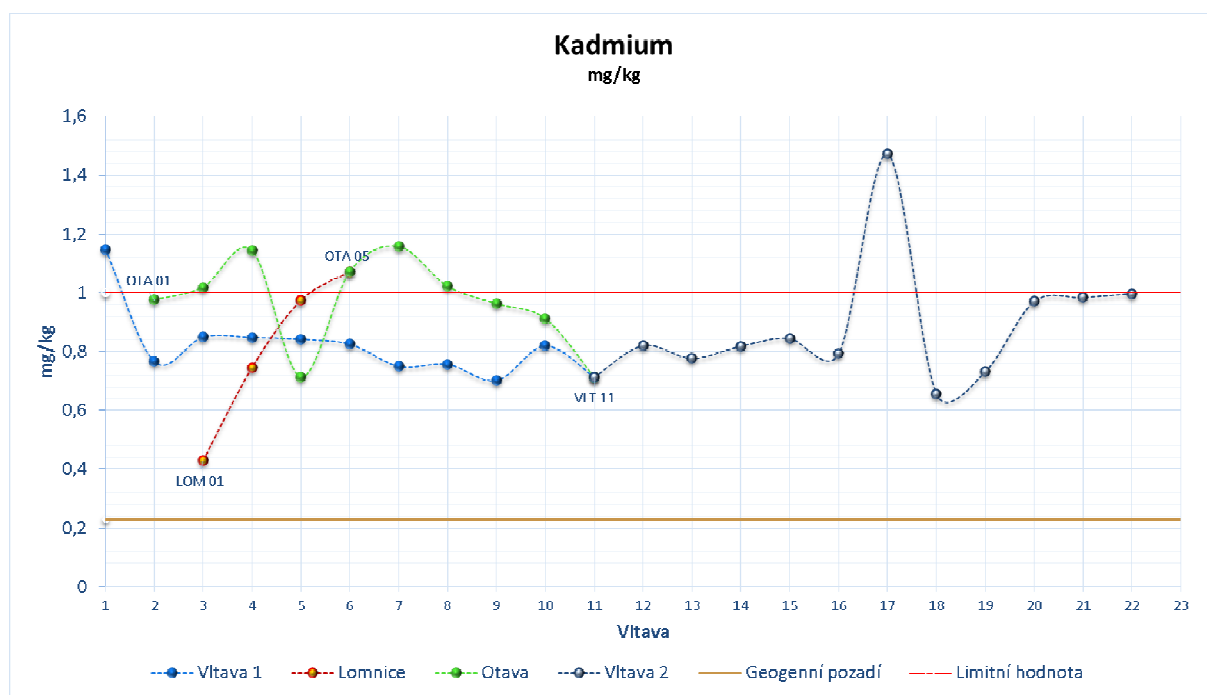
**Tab. 5 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – As (mg/kg)**

As	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	22,3	22,2	27,7	18,8	10			
Otava	27,0	27,2	29,7	22,6	9			
Lomnice	22,2	22,5	26,2	17,8	3			
Vltava 2	38,5	32,3	66,9	26,6	12	23	30	30
<b>Celkem</b>	29,3	27,1	66,9	17,8	34			

## 5.2.2 Kadmium

Průměrná koncentrace kadmia ve svrchní vrstvě sedimentů Orlické nádrže je 0,88 mg/kg. Z přítokových vod je kadmii nejvíce zatížena řeka Otava, viz graf 3, kde průměrná koncentrace kadmia v sedimentech dosahuje 1 mg/kg s maximální naměřenou hodnotou 1,16 mg/kg. Limitní hodnota daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě je 1 mg/kg. Sedimenty z přítoku Otavy by tedy podle této vyhlášky nebylo možné aplikovat na zemědělskou půdu. Nejvyšší kontaminace kadmii byla naměřena u vzorku VLT 17 a to 1,47 mg/kg. Průměrná koncentrace části nádrže Vltava 2 však dosahuje pouze 0,88 mg/kg a z hlediska limitů danými vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě je tak vyhovující. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 6.

**Graf 3 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Cd (mg/kg sušiny)**



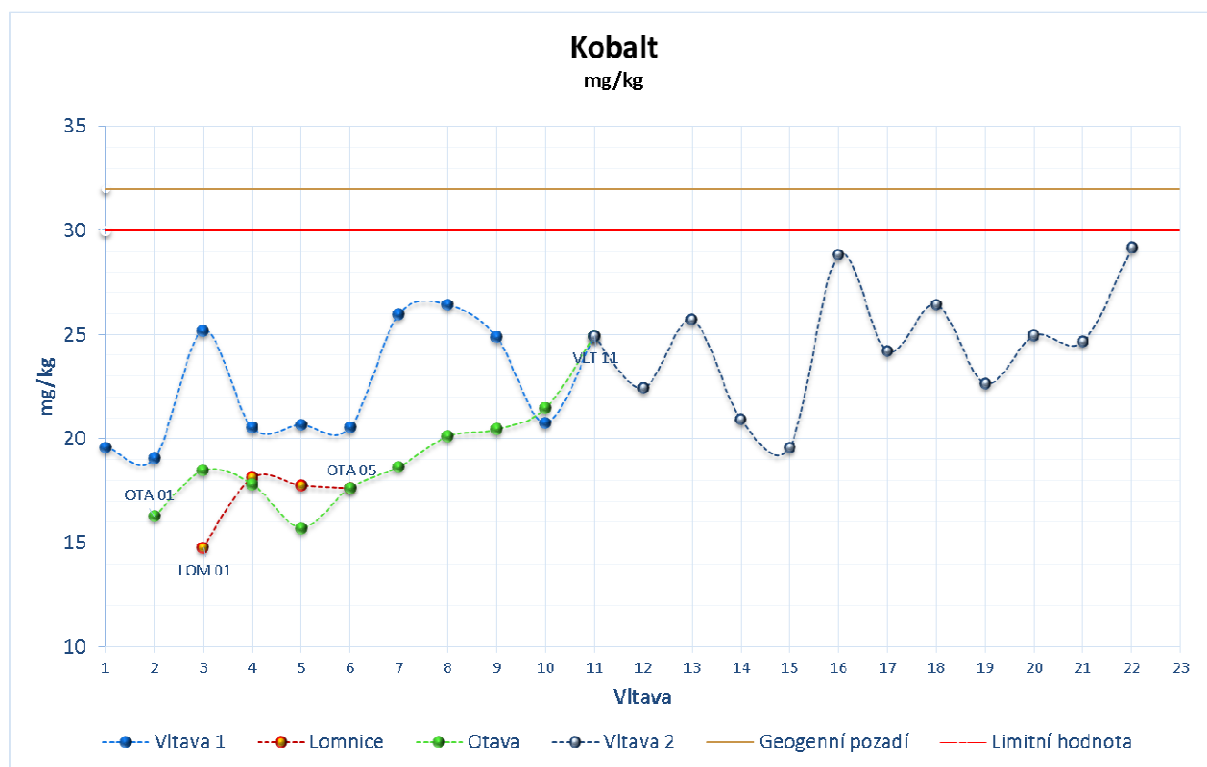
**Tab. 6 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Cd (mg/kg)**

Cd	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	0,83	0,82	1,15	0,70	10	0,23	1	2,5
Otava	1,00	1,02	1,16	0,71	9			
Lomnice	0,72	0,75	0,97	0,43	3			
Vltava 2	0,88	0,82	1,47	0,66	12	0,23	1	2,5
Celkem	0,88	0,84	1,47	0,43	34			

### 5.2.3 Kobalt

Průměrná koncentrace kobaltu ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlík je 21,8 mg/kg. Tato hodnota se významně liší od hodnoty geogenního pozadí 32 mg/kg, kterou uvádí Lochovský, (2011). Naměřené hodnoty vzorků VLT 01 až VLT 22 jsou značně nevyrovnané, z výsledků je však patrné, že dominantním zdrojem kobaltu je řeka Vltava s průměrnou naměřenou hodnotou 22,4 mg/kg v části Vltava 1. Limitní hodnota 30 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 7.

**Graf 4 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Co (mg/kg sušiny)**



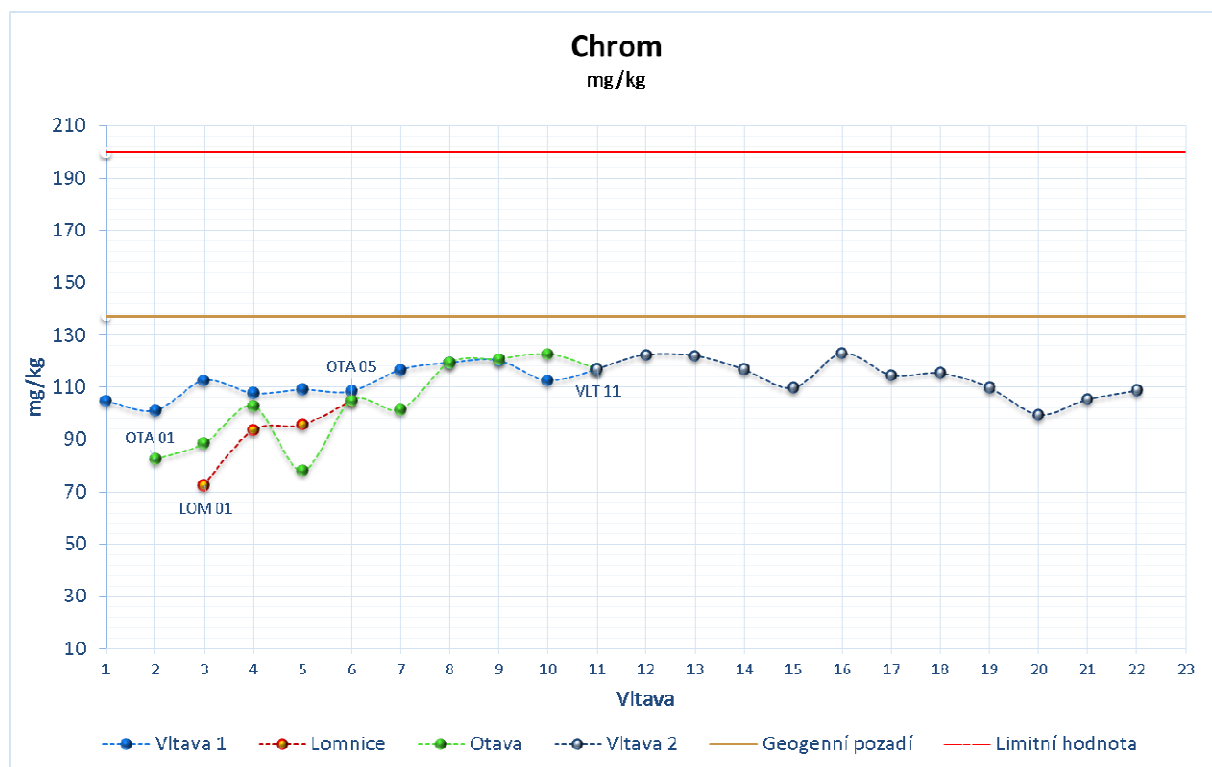
**Tab. 7 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Co (mg/kg)**

Co	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	22,4	20,7	26,4	19,1	10			
Otava	18,5	18,5	21,5	15,7	9			
Lomnice	16,9	17,8	18,1	14,8	3			
Vltava 2	24,5	24,8	29,2	19,6	12	<b>32</b>	<b>30</b>	<b>30</b>
<b>Celkem</b>	<b>21,8</b>	<b>20,9</b>	<b>29,2</b>	<b>15,7</b>	<b>34</b>			

## 5.2.4 Chrom

Lochovský, (2011) udává geogenní koncentraci chromu v sedimentech povodí Horní Vltavy 137 mg/kg. Průměrná naměřená koncentrace chromu v nádrži byla 108 mg/kg. Z přítokových vod je chromem nejvíce zatížena řeka Vltava. V části nádrže Vltava 1 byla naměřena koncentrace chromu v sedimentech v průměru 111 mg/kg. Limitní hodnota 200 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 8.

**Graf 5 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Cr (mg/kg sušiny)**



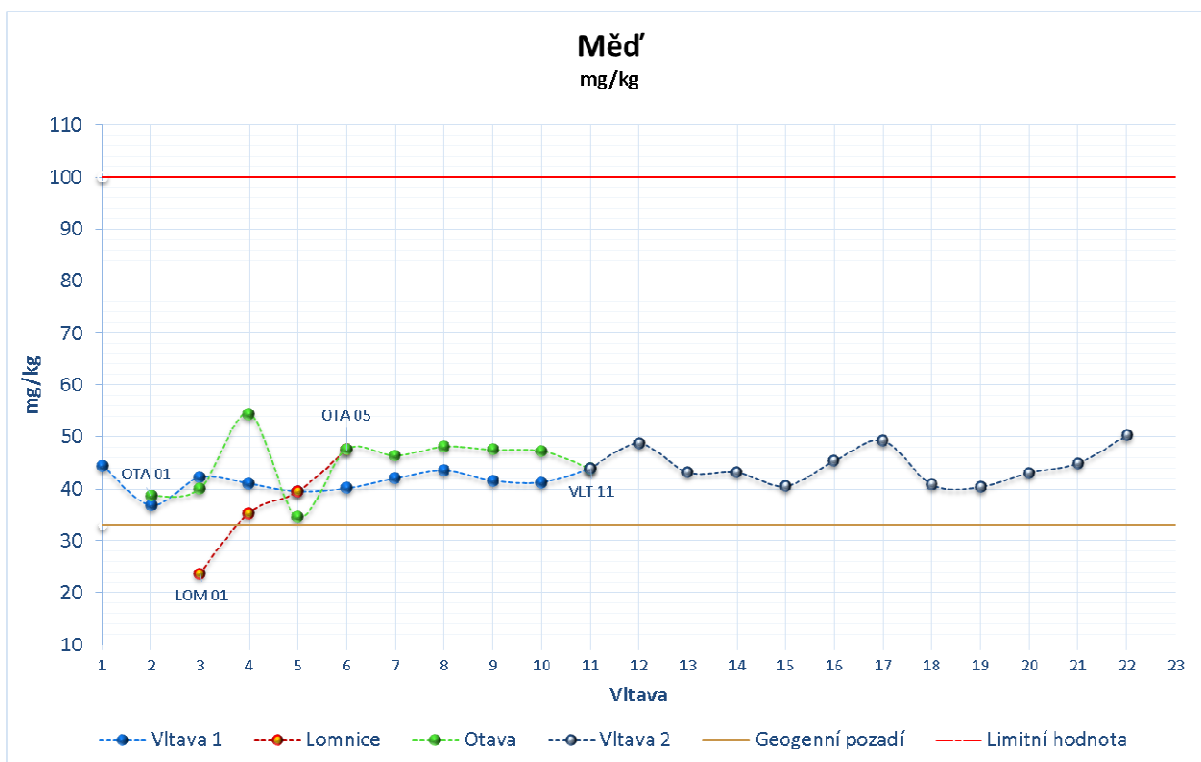
**Tab. 8 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Cr (mg/kg)**

Cr	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	111	111	120	101	10			
Otava	102	103	123	78,3	9			
Lomnice	87,3	93,7	95,8	72,4	3			
Vltava 2	114	115	123	99,5	12	137	200	nestanoven
<b>Celkem</b>	108	109	123	72,4	34			

## 5.2.5 Měď

Ve svrchní vrstvě sedimentů Orlíku je obsaženo v průměru 42,7 mg/kg mědi. Z přítokových vod je nevíce mědi obsaženo v řece Otavě, kde se v sedimentech v průměru nachází 45 mg/kg mědi. Maximální naměřená hodnota je 54,4 mg/kg ve vzorku OTA 03. Limitní hodnota 100 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 9.

**Graf 6 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Cu (mg/kg sušiny)**



**Tab. 9 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Cu (mg/kg)**

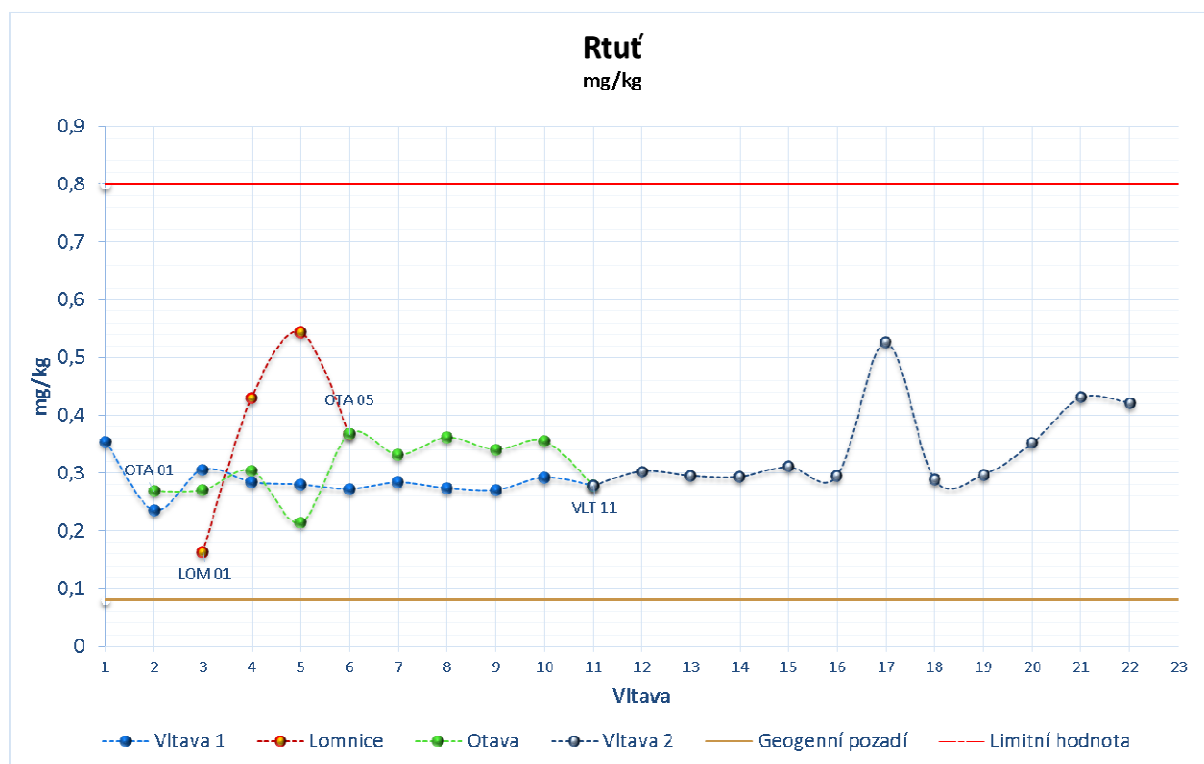
Cu	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	41,3	41,5	44,5	36,9	10			
Otava	45,0	47,3	54,4	34,7	9			
Lomnice	32,9	35,4	39,5	23,8	3			
Vltava 2	44,5	43,6	50,3	40,4	12	<b>33</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Celkem</b>	<b>42,7</b>	<b>42,7</b>	<b>54,4</b>	<b>23,8</b>	<b>34</b>			



## 5.2.6 Rtut'

V průměru obsahují sedimenty údolní nádrže Orlík 0,32 mg/kg rtuti. Maximální naměřená hodnota byla ve vzorku LOM 03 a to 0,54 mg/kg. Z přítokových vod je nejvýznamnějším zdrojem rtuti řeka Lomnice s průměrným obsahem rtuti v sedimentech 0,38 mg/kg. Z Grafu 7 je rovněž dobře patrné zvýšení obsahu rtuti v sedimentech řeky Otavy po soutoku s řekou Lomnicí. Zvýšenou koncentraci rtuti vykazuje také vzorek VLT 17 a to 0,53 mg/kg. Limitní hodnota 0,8 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění však nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 10.

Graf 7 Celkové obsahy prvků - Hg (mg/kg sušiny)



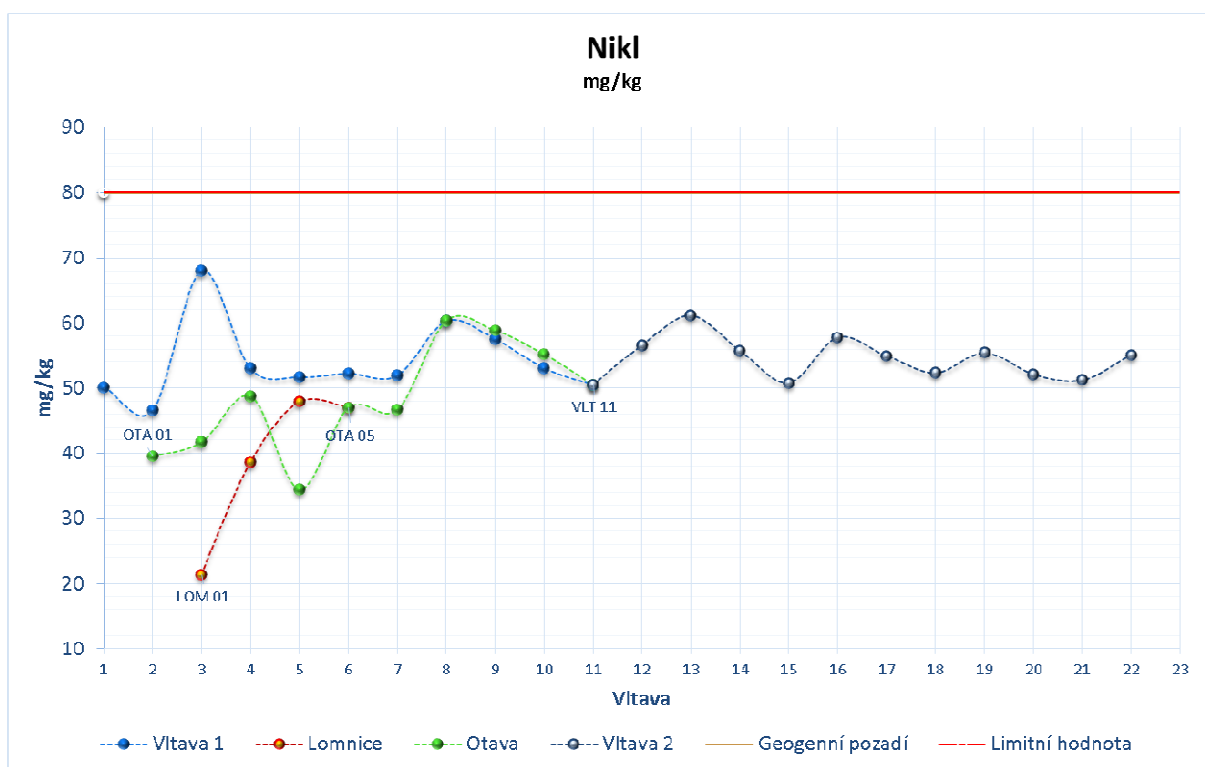
Tab. 10 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Hg (mg/kg)

Hg	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	0,29	0,28	0,35	0,24	10			
Otava	0,31	0,33	0,37	0,21	9			
Lomnice	0,38	0,43	0,54	0,16	3			
<b>Vltava 2</b>	<b>0,34</b>	<b>0,30</b>	<b>0,53</b>	<b>0,28</b>	<b>12</b>	<b>0,08</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>
<b>Celkem</b>	<b>0,32</b>	<b>0,30</b>	<b>0,54</b>	<b>0,16</b>	<b>34</b>			

## 5.2.7 Nikl

Lochovský, (2011) udává geogenní koncentraci niklu v sedimentech povodí Horní Vltavy 80 mg/kg. Průměrný naměřený obsah v sedimentech údolní nádrže Orlík je 51,1 mg/kg. Maximální naměřený obsah niklu je 68 mg/kg ve vzorku VLT 03. Z přítokových vod je nejvíce niklu obsaženo v sedimentech řeky Vltavy. V části nádrže Vltava 1 je průměrný obsah niklu 54,4 mg/kg. Limitní hodnota 80 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 11.

**Graf 8 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Ni (mg/kg sušiny)**



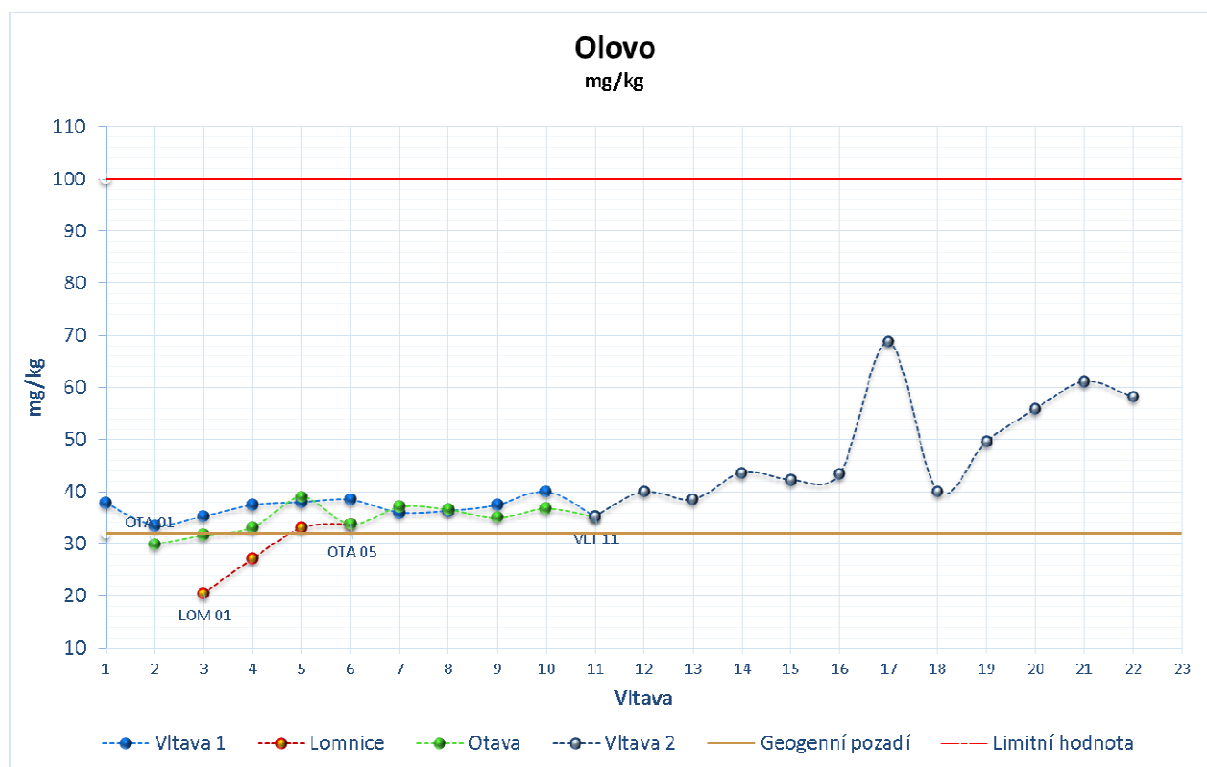
**Tab. 11 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Ni (mg/kg)**

Ni	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	54,4	52,6	68,0	46,6	10	80	80	80
Otava	48,0	47,0	60,3	34,4	9			
Lomnice	36,0	38,7	47,9	21,4	3			
Vltava 2	54,5	55,0	61,1	50,5	12	80	80	80
<b>Celkem</b>	51,1	52,2	68,0	21,4	34			

## 5.2.8 Olovo

Průměrný obsah olova v údolní nádrži orlík je 39,5 mg/kg. Maximální hodnota 68,9 mg/kg byla naměřena u vzorku VLT 17. Obsah olova v sedimentech jednotlivých přítoků je poměrně vyrovnaný, v průměru nejvíce olova je obsaženo v sedimentech Vltavy 1 a to 37,1 mg/kg. Nejvíce zatížená část nádrže olovem je Vltava 2. Z grafu 9 je patrná akumulace olova ve směru k tělesu hráze. Limitní hodnota 100 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění však nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 12.

**Graf 9 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Pb (mg/kg sušiny)**



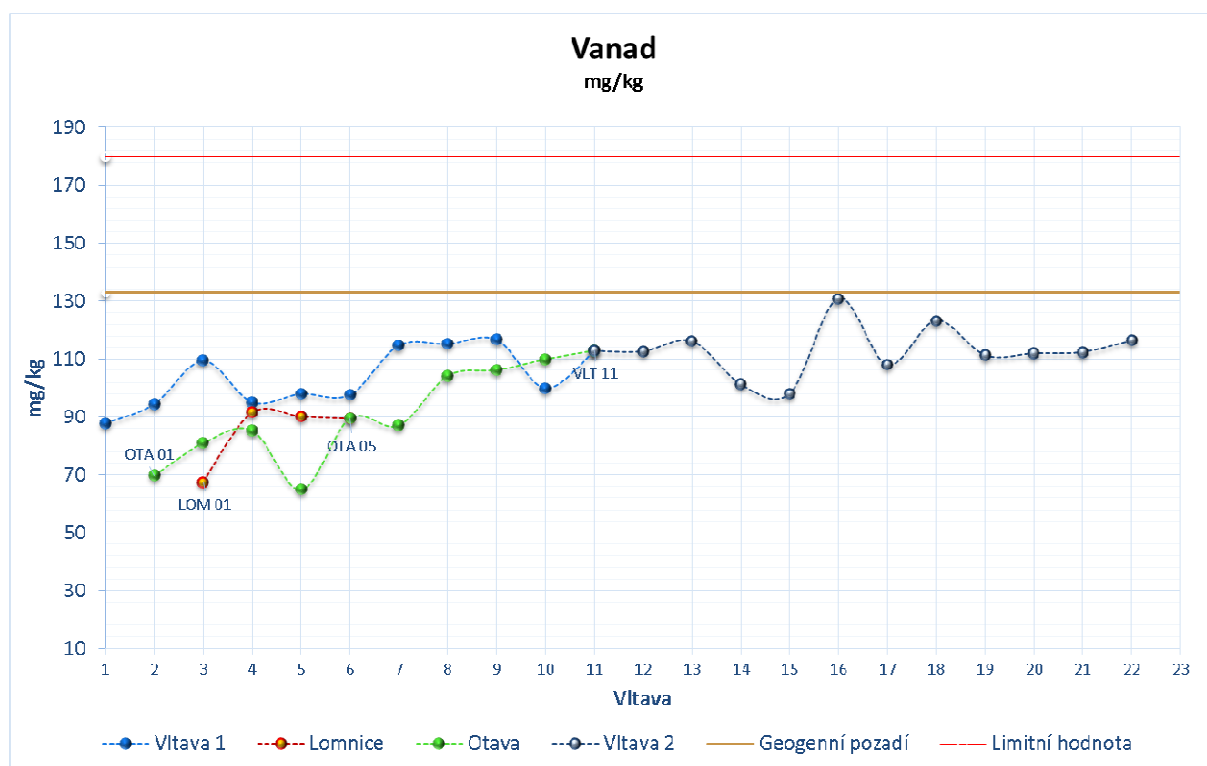
**Tab. 12 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Pb (mg/kg)**

Pb	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	37,1	37,5	40,1	33,5	10			
Otava	34,8	35,1	39,0	30,0	9			
Lomnice	26,9	27,2	33,1	20,6	3			
Vltava 2	48,1	43,6	68,9	35,3	12	<b>32</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Celkem</b>	<b>39,5</b>	<b>37,5</b>	<b>68,9</b>	<b>20,6</b>	<b>34</b>			

## 5.2.9 Vanad

Lochovský, (2011) uvádí hodnotu geogenního pozadí v sedimentech povodí horní Vltavy 133 mg/kg. Průměrná naměřená koncentrace vanadu ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlík je 101 mg/kg. Maximální naměřená hodnota 130,9 mg/kg byla naměřena u vzorku VLT 16. Z přítokových vod je nejvýznamnějším zdrojem vanadu v nádrži řeka Vltava. V části Vltava 1 bylo naměřeno v průměru 102,9 mg/kg. Nejvíce zatíženou částí nádrže je Vltava 2 s průměrným obsahem 113 mg/kg vanadu. Z grafu 10 je patrná zvýšená akumulace vanadu ve směru k tělesu hráze. Limitní hodnota 180 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyla u žádného ze vzorků překročena. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 13.

**Graf 10 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - V (mg/kg sušiny)**



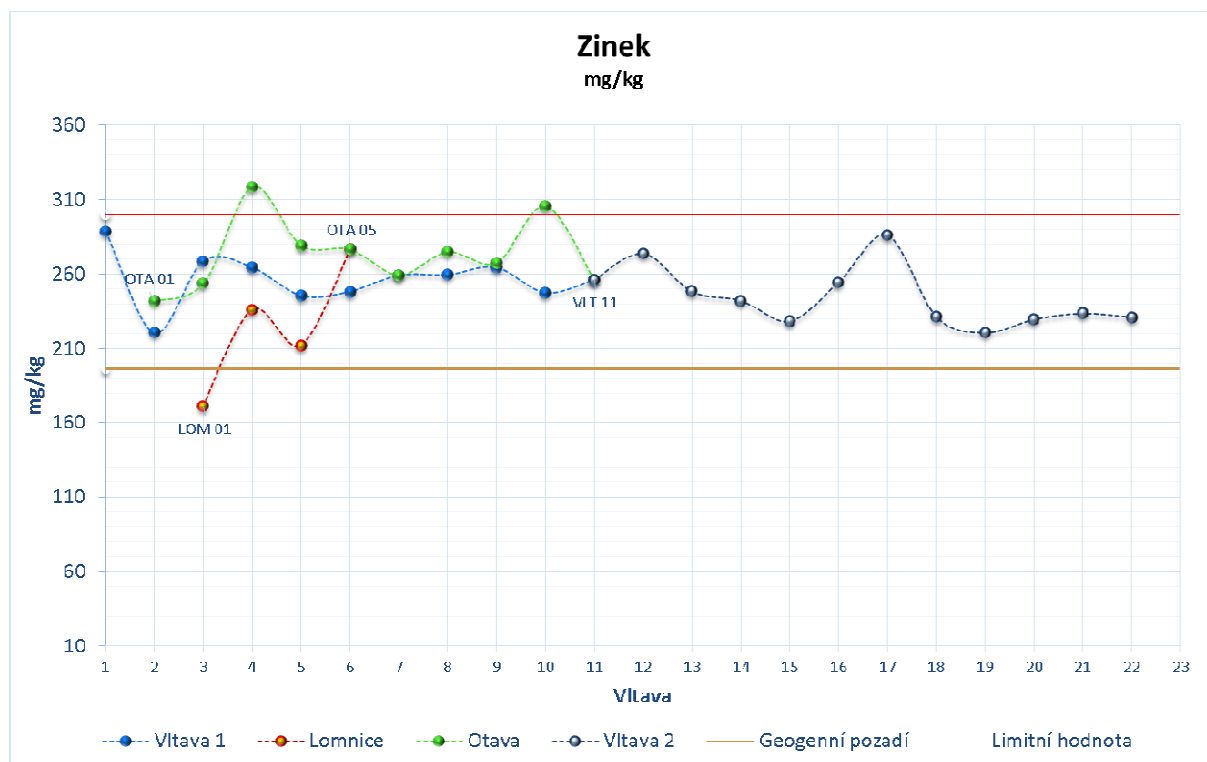
**Tab. 13 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – V (mg/kg)**

V	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	103	99,0	116,8	87,7	10	133	180	180
Otava	88,7	87,0	109,9	64,9	9			
Lomnice	83,1	90,2	91,6	67,5	3			
Vltava 2	113	113	131	98,2	12	133	180	180
<b>Celkem</b>	101	103	131	64,9	34			

## 5.2.10 Zinek

Průměrná koncentrace zinku ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlick je 252,9 mg/kg. Maximální hodnota 318,4 mg/kg byla naměřena u vzorku OTA 03. Z přítokových vod je nejvíce zatížena řeka Otava s průměrnou koncentrací zinku v sedimentech 275,3 mg/kg. Limitní hodnota 300 mg/kg daná vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě byla překročena u vzorků OTA 03 a OTA 09. Z grafu 11 je patrná klesající tendence koncentrace zinku ve směru k tělesu hráze. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 14.

**Graf 11 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - Zn (mg/kg sušiny)**



**Tab. 14 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – Zn (mg/kg)**

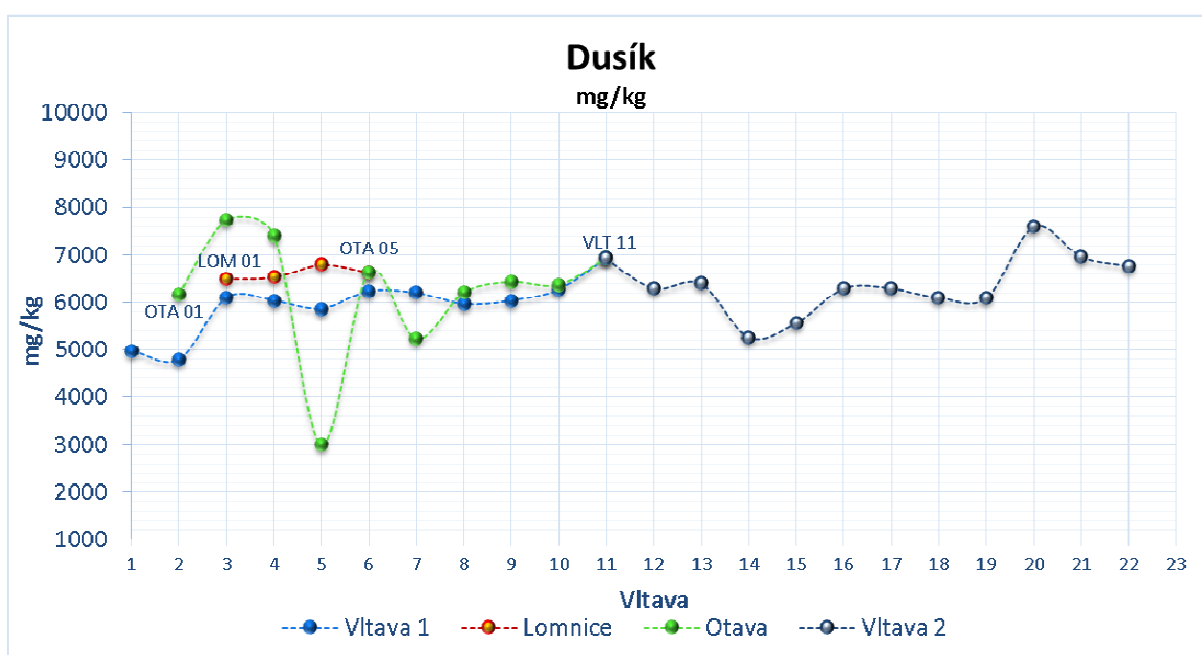
Zn	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	Geogenní pozadí (Lochovský, 2011)	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	257	259	288	221	10			
Otava	275	275	318	242	9			
Lomnice	206	212	236	171	3			
Vltava 2	245	238	286	221	12	196	300	600
<b>Celkem</b>	253	254	318	171	34			

## 5.3 Základní živiny

### 5.3.1 Dusík

Průměrný obsah dusíku ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlík je 6 178 mg/kg. Z přítokových vod obsahují nejvíce dusíky sedimenty řeky Lomnice, v průměru 6 611 mg/kg. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 15.

Graf 12 Celkové obsahy prvků - N (mg/kg sušiny)



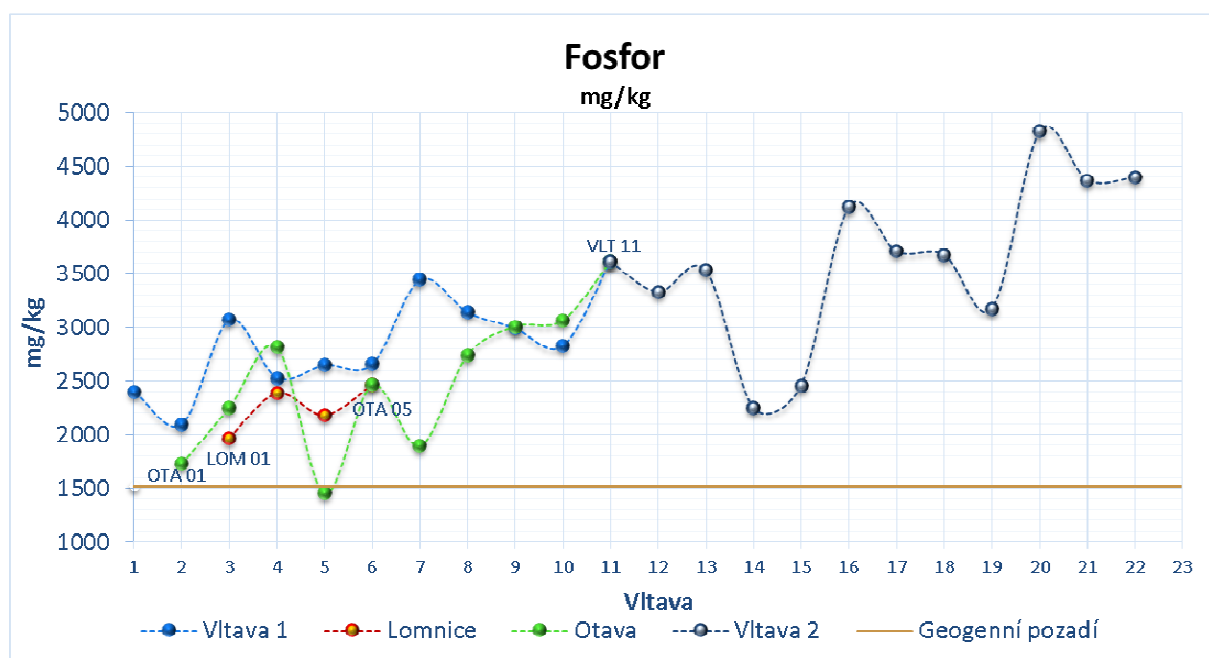
Tab. 15 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – N (mg/kg)

N	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.
Vltava 1	5847	6033	6267	4800	10
Otava	6130	6366	7733	3000	9
Lomnice	6611	6533	6800	6500	3
Vltava 2	6383	6300	7600	5267	12
Celkem	6178	6250	7733	3000	34

### 5.3.2 Fosfor

Lochovský, (2011) uvádí geogenní pozadí fosforu v sedimentech povodí horní Vltavy 1520 mg/kg. Průměrná naměřená hodnota ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlík je 2917 mg/kg. Z přítokových vod jsou fosforem nejvíce zatíženy sedimenty řeky Vltavy. V části nádrže Vltava 1 je průměrná koncentrace fosforu v sedimentech 2779 mg/kg. Nejvíce zatíženou částí nádrže je potom Vltava 2 s průměrným obsahem fosforu v sedimentech 3620 mg/kg. Z grafu 13 je patrná zvýšená akumulace fosforu ve směru k tělesu hráze. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 16.

**Graf 13 Celkové obsahy prvků výluh v lučavce královské - P (mg/kg sušiny)**



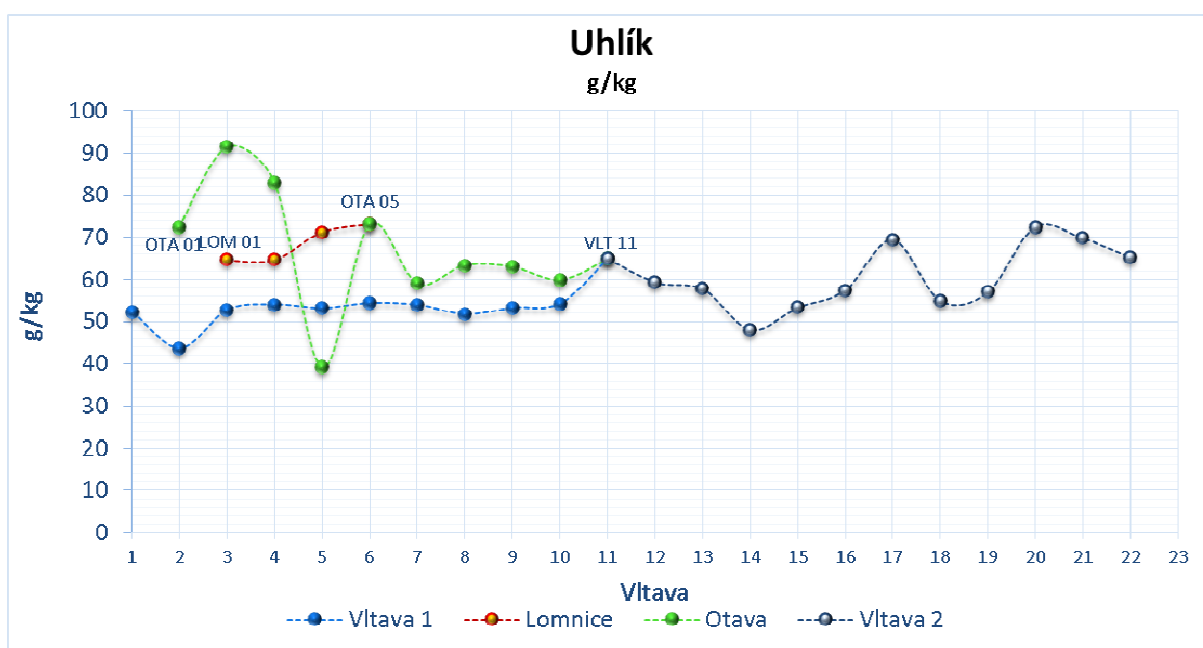
**Tab. 16 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – P (mg/kg)**

P	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.
<b>Vltava 1</b>	2779	2741	3441	2094	10
<b>Otava</b>	2379	2461	3064	1454	9
<b>Lomnice</b>	2174	2179	2381	1961	3
<b>Vltava 2</b>	3620	3643	4832	2247	12
<b>Celkem</b>	2917	2820	4832	1454	34

### 5.3.3 Uhlík

Průměrný obsah celkového uhlíku ve svrchní vrstvě sedimentů údolní nádrže Orlík je 60,5 g/kg. Nejvíce uhlíku je obsaženo v sedimentech řeky Otavy a Lomnice, v průměru 67 mg/kg. Nejméně uhlíku potom obsahují sedimenty v části nádrže Vltava 1. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 17.

Graf 14 Celkové obsahy prvků - C (g/kg sušiny)



Tab. 17 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – C (g/kg)

	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.
<b>Vltava 1</b>	52,4	53,2	54,4	43,7	10
<b>Otava</b>	67,1	63,4	91,4	39,1	9
<b>Lomnice</b>	66,9	64,7	71,2	64,7	3
<b>Vltava 2</b>	60,9	58,6	72,5	48,1	12
<b>Celkem</b>	60,5	58,4	91,4	39,1	34



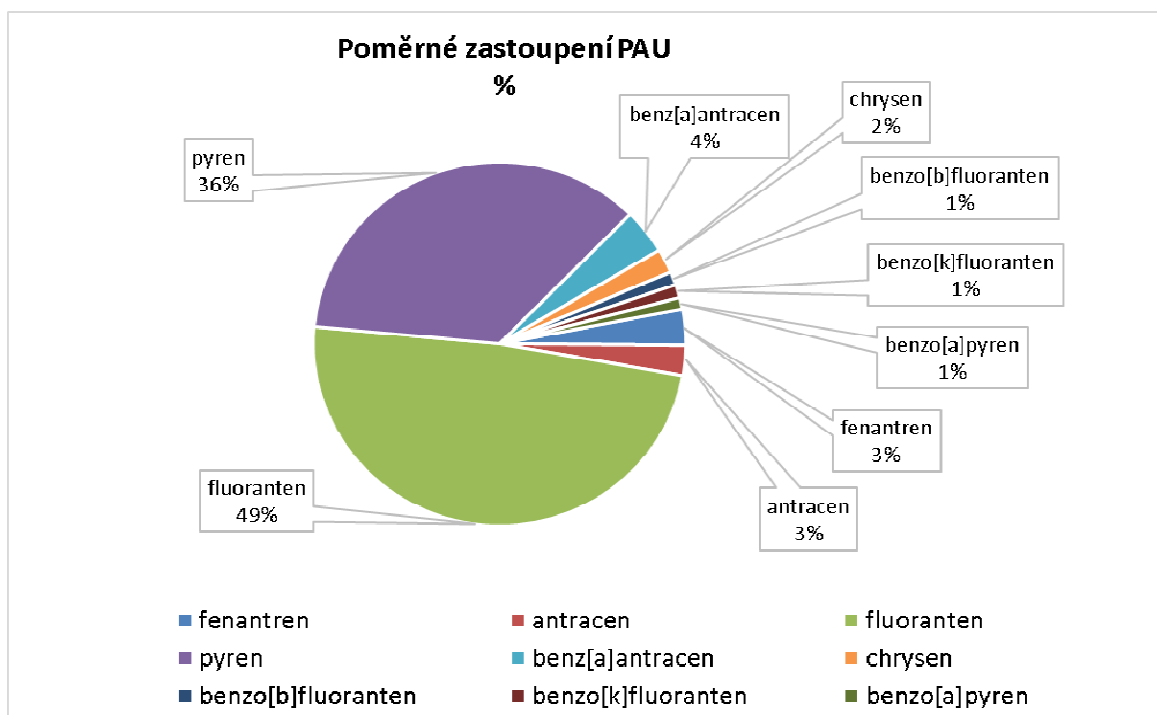
## 5.4 PAU

Ve vzorcích sedimentů byl sledován obsah sumy anthracenu, benzo(a)anthracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k) fluorantenu, benzo(a)pyrenu, benzo(g,h,i)perylenu, fenantrenu, fluorantenu, chrysenu, ideno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu. Sumy sledovaných PAU pro dílčí části nádrže jsou uvedeny v Tab. 18. Zatížení údolní nádrže Orlík PAU je velice malé, v průměru pouze 0,019 mg/kg. Z přítokových vod jsou nejvíce zatíženy sedimenty řeky Otavy, v průměru 0,032 mg/kg. Limitní hodnoty dané vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyly u žádného ze vzorků překročeny. Ze sledovaných PAU je nejvíce zastoupen fluoranten následovaný pyrenem. Poměrné zastoupení PAU v sedimentech shrnuje graf 15.

**Tab. 18** Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – PAU (mg/kg)

PAU	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	0,017	0,014	0,039	0,008	10		
Otava	0,032	0,028	0,079	0,000	9		
Lomnice	0,012	0,011	0,015	0,009	3		
Vltava 2	0,014	0,012	0,034	0,000	12	<b>6</b>	<b>6 000</b>
<b>Celkem</b>	<b>0,019</b>	<b>0,013</b>	<b>0,079</b>	<b>0,000</b>	<b>34</b>		

**Graf 15** Poměrné zastoupení PAU v sedimentech



## 5.5 PCB

Ve vzorcích sedimentů byly sledovány sumy 7 kongenerů PCB (suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). Téměř u všech odebraných vzorků se jednotlivé kongenery PCB pohybovaly pod mezí detekce <0,02 mg/kg. Uvedené sumy 7 kongenerů v tabulce 19 jsou tak <0,14 mg/kg. Kongenery č. 138, 153 a 180 obsahoval pouze vzorek OTA 04 (suma kongenerů 0,179 mg/kg), který se nachází těsně před soutokem s řekou Lomnicí. Stopová množství těchto kongenerů byla zaznamenána také u vzorků OTA 01, OTA 02 a VLT 17. Vzhledem k nejistotě měření 40% jsou však naměřené hodnoty u těchto vzorků zanedbatelné. Limitní hodnoty dané vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění nebyly u žádného ze vzorků překročeny. Protokol o zkoušce viz Příloha č. 13.

**Tab. 19** Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – suma kongenerů (mg/kg)

PCB	průměr	medián	max.	min.	poč. vz.	limit (vyhláška č. 257/2009 Sb.)	limit (zákon č. 185/2001 Sb.)
Vltava 1	<0,140	<0,140	<0,140	<0,140	10	0,2	200
Otava	<0,144	<0,140	0,179	<0,140	9		
Lomnice	<0,140	<0,140	<0,140	<0,140	3		
Vltava 2	<0,140	<0,140	<0,140	<0,140	12	0,2	200
Celkem	<0,141	<0,140	0,179	<0,140	34		

## 5.6 Biologická dostupnost významných kontaminantů

Na základě obsahu kontaminantů ve vzorcích sedimentů byla hodnocena biologická dostupnost As, Cd a Zn ve tkáních mlžů. Akumulační faktor BSAF (sediment-biota accumulation factor) byl vypočten jako poměr koncentrace látky ve tkáních měkkýšů  $C_B$  k průměrné koncentraci látky  $C_S$  v sedimentech jednotlivých přítoků podle vzorce:

$$BSAF = C_B / C_S$$

Akumulační faktor (BSAF) byl vyhodnocen v jednotlivých přítocích pro hepatopankreatickou žlázu (HP) a svalnatou nohu mlžů (N). Z výsledků je patrná výrazně vyšší akumulace sledovaných prvků v hepatopankreatické žláze oproti hodnotám naměřeným ve svalnaté noze.

Nejvyšší koncentrace arzenu a také nejvyšší akumulační faktor vykazovaly vzorky velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) stáří 9 – 12 let, ve vzdutí řeky Otavy. Akumulační faktor (BSAF) v hepatopankreatické žláze zde dosahoval hodnoty 0,359 a ve svalnaté noze 0,141. Nejnižších hodnot akumulačního faktoru dosahovaly vzorky škeble říční (*Anodonta anatina*) stáří 5 let ve vzdutí řeky Lomnice. Akumulační faktory pro As jsou uvedeny v Tab. 20.

**Tab. 20 Obsah As (mg/kg), akumulační faktor (BSAF)**

As	Sediment	HP	N	BSAF (HP)	BSAF (N)
<b>Vltava 1</b>	22,3	6,65	3,09	0,298	0,139
<b>Otava</b>	27,0	9,70	3,80	0,359	0,141
<b>Lomnice</b>	22,2	4,80	2,34	0,216	0,106

Sediment - průměrná koncentrace As v sedimentech (mg/kg), HP – hepatopankreas, N - svalnatá noha, BSAF - akumulační faktor sediment - biota.

Nejvyšší koncentrace kadmia byly nalezeny ve tkáních škeble říční (*Anodonta anatina*) stáří 5 let ve vzdutí řeky Lomnice. Akumulační faktor (BSAF) v hepatopankreatické žláze zde dosahoval hodnoty 1,889 a ve svalnaté noze 1,208. Nejnižší akumulační faktor byl zaznamenán ve vzorcích velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) stáří 9 – 12 let z řeky Otavy. Akumulační faktory pro Cd jsou uvedeny v Tab. 21.

**Tab. 21 Obsah Cd (mg/kg), akumulační faktor (BSAF)**

Cd	Sediment	HP	N	BSAF (HP)	BSAF (N)
<b>Vltava 1</b>	0,83	1,34	0,16	1,614	0,193
<b>Otava</b>	1,00	0,67	0,59	0,67	0,59
<b>Lomnice</b>	0,72	1,36	0,87	1,889	1,208

Sediment - průměrná koncentrace Cd v sedimentech (mg/kg), HP - hepatopankreas, N - svalnatá noha, BSAF - akumulační faktor sediment - biota.

Nejvyšší koncentrace zinku byly nalezeny ve tkáních škeble říční (*Anodonta anatina*) stáří 5 let ve vzduší řeky Lomnice. Akumulační faktor (BSAF) v hepatopankreatické žláze zde dosahoval hodnoty 2,064 a ve svalnaté noze 0,367. Nejnižší akumulční faktor byl zaznamenán ve vzorcích velevruba nadmutého (*Unio tumidus*) stáří 3 – 4 let z řeky Vltavy. Akumulační faktory pro Zn jsou uvedeny v Tab. 22.

**Tab. 22 Obsah Zn (mg/kg), akumulční faktor (BSAF)**

Zn	Sediment	HP	N	BSAF (HP)	BSAF (N)
<b>Vltava 1</b>	257	130	64,1	0,505	0,250
<b>Otava</b>	275	227	76,5	0,823	0,278
<b>Lomnice</b>	206	426	75,7	2,064	0,367

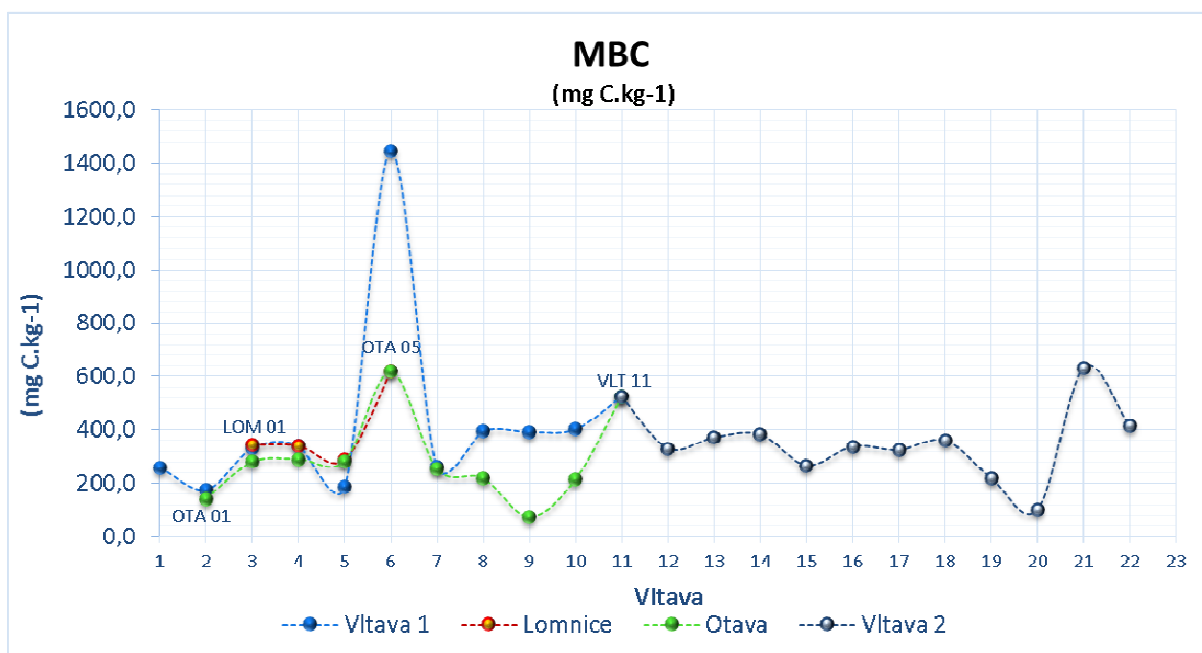
Sediment - průměrná koncentrace Zn v sedimentech (mg/kg), HP - hepatopankreas, N - svalnatá noha, BSAF -akumulční faktor sediment - biota.

## 5.7 Biologická aktivita sedimentů (MBC)

Vzhledem k vysoké biologické aktivitě vzorku VLT 06 (1446 mg C/kg) byl u biologické aktivity sedimentů hodnocen medián naměřených hodnot. Nejvyšší biologickou aktivitu tak vykazovaly sedimenty oblasti Vltava 2 (medián 348 mg C/kg). Z přítokových vod vykazovaly největší biologickou aktivitu sedimenty řeky Lomnice (medián 340 mg C/kg) a řeky Vltavy 1 (medián 336 mg C/kg). Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 23.

U biologické aktivity byla dále hodnocena závislost na obsahu celkového uhlíku, dusíku a fosforu v sedimentech. Hodnoty korelačních koeficientů se pohybovaly v rozmezí hodnot  $r = -0,045$  v případě celkového uhlíku a  $r = 0,096$  pro závislost MBC na obsahu celkového dusíku v sedimentech. Nebyla tedy prokázána závislost obsahu MBC na celkovém obsahu základních živin ( $\alpha = 0,05$ ).

**Graf 16 Biologická aktivita sedimentů (mg C.kg-1)**



**Tab. 23 Souhrnné statistické parametry dílčích částí nádrže – MBC (mg C.kg-1)**

	<b>průměr</b>	<b>medián</b>	<b>max.</b>	<b>min.</b>	<b>poč. vz.</b>
<b>Vltava 1</b>	419	336	1446	175	10
<b>Otava</b>	263	254	618	72	9
<b>Lomnice</b>	324	340	342	288	3
<b>Vltava 2</b>	355	348	633	101	12
<b>Celkem</b>	347	327	1446	72	34

## 6 Diskuze

Z výsledků je patrná rozdílná úroveň zatížení sedimentů v částech údolní nádrže Orlík organickými a anorganickými polutanty, které vypovídá o rozdílném obsahu těchto látek v přítokových vodách. Z toxických prvků kontaminujících sedimenty údolní nádrže Orlík jsou nejvýznamnější arzen, kadmium a zinek. Zvýšené obsahy zinku a kadmia byly zaznamenány v řece Otavě. Kadmium bylo z těchto tří prvků nejvíce kumulováno ve tkáních, zejména pak v hepatopankreatické žláze mlžů. Naproti tomu arzen vykazoval jen malou schopnost bioakumulace a lze proto předpokládat jeho nízkou mobilitu i v sedimentech nádrže. Významně se však hromadí ve směru k tělesu hráze, kde jeho koncentrace více než dvojnásobně překračuje limity dané vyhláškou č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění. Vzhledem k různému druhu a rozdílnému stáří mlžů má však stanovení prvků v jejich tkáních pouze orientační charakter a poukazuje tak spíše na schopnost sledovaných prvků pronikat do potravních řetězců. Na základě zvýšených obsahů kadmia ve tkáních mlžů lze však doporučit provedení dalších studií zabývajících se akumulací kadmia ve tkáních vodních živočichů a to především ryb v nádrži.

V předchozích letech byla zvýšená pozornost věnována obsahu rtuti a metylrtuti v sedimentech a ve tkáních ryb údolní nádrže Orlík. Obsahem rtuti v sedimentech dna ÚN Orlík a Kamýk v letech 1994 a 1995 se zabývali Svobodová et al (1996). Z naměřených hodnot z let 1994 a 1995 viz Příloha č. 6 je patrný pokles koncentrace rtuti v sedimentech mezi sledovanými roky, kdy koncentrace rtuti v sedimentech sledované části nádrže dosahovala i více než 1 mg/kg na současnou hodnotu 0,32 mg/kg. Výrazný pokles koncentrace rtuti v sedimentech je pravděpodobně způsoben zákazem používání rtuťnatých preparátů v zemědělství koncem 80. let 20. století a následným uvolněním rtuti v sedimentech. Uvolněná metylrtuť má však mimořádně vysokou schopnost akumulovat se v organismech a přenášet se dále potravními řetězci. Obsah rtuti a metylrtuti ve svalovině cejna velkého byl proto sledován na 27 lokalitách ČR včetně Orlické nádrže v letech 2006 – 2010 (Velíšek et al, 2010), viz Příloha č. 7. Koncentrace rtuti ve tkáních cejna velkého z ÚN Orlík nepřesáhla hodnotu 0,4 mg/kg a koncentrace metylrtuti ve tkáních nepřesáhla hodnotu 0,3 mg/kg. To koresponduje s námi zaznamenanými nízkými obsahy Hg v sedimentech.

V sedimentech ÚN Orlík byly dále zjištěny nízké obsahy sumy polycyklických aromatických uhlovodíků s převahou fluorantenu nad pyrenem. Podle Pittra, (2009) tak lze předpokládat, že dominantním zdrojem uhlovodíků v nádrži je doprava. Z výsledků úvodní národní inventury POPs v ČR (Holoubek et al, 2003) však vyplývají řádově vyšší hodnoty obsahů PAU v sedimentech, viz Příloha č. 8. Výsledky měření se shodují pouze v poměru zatížení sedimentů řek Otavy a Vltavy, kde sedimenty Otavy vykazují téměř dvojnásobku sumy PAU sedimentů řeky Vltavy. Obdobně jako v této práci i Holoubek et al. (2003) zaznamenali, že nejvíce zastoupeným PAU byl fluoranten. V sedimentech ÚN Orlík tak došlo v porovnání s rokem 2001 k výraznému snížení obsahu sumy PAU v sedimentech.

Z výsledků úvodní národní inventury POPs v ČR (Holoubek et al, 2003) je patrný nízký obsah sumy kongenerů PCB v sedimentech ÚN Orlík viz Příloha č. 9, s dominantním zastoupením kongenerů č. 138, 153 a 180. V našem případě byl celkový obsah sumy kongenerů PCB u většiny vzorků pod mezí detekce stanovení (<0,140 mg/kg) – viz tab. 19. Maximální naměřená hodnotou sumy kongenerů ve vzorku Otavy však dosahovala hodnoty 0,179 mg/kg. Obdobně jako uvádí Holoubek et al, (2003) se jednalo o kongenery PCB č 138, 153 a 180. Porovnáním obsahu sumy 7 kongenerů PCB ve svalovině cejna velkého na 27 lokalitách ČR včetně ÚN Orlík v letech 2006 – 2010 se zabýval Velíšek et al (2010), viz Příloha č. 10. Naměřené hodnoty sumy PCB ve tkáních cejna velkého z ÚN Orlík nepřesáhly hodnotu 0,02 mg/kg, kdy tato hodnota patřila k nejnižším ze sledovaného souboru.

V posledních letech byla pozornost věnována zejména eutrofizaci a bilanci fosforu v povodí ÚN Orlík. Touto problematikou se zabývají například Duras (2008) a Krása et al. (2013). Z uvedených publikací je patrný význam bodových zdrojů znečištění fosforem. Velmi závažný je vliv obcí pod 10 000 EO, v nichž je soustředěno přes 60 % obyvatel a které nemají z legislativy vyplývající povinnost sloučeniny P z odpadních vod odstraňovat. Jakost vody ve všech přítocích VN Orlík s výjimkou řek Lomnice a Skalice se však v posledních cca 15 letech zlepšila a průměrné roční koncentrace fosforu klesly o třetinu až polovinu. Jedná se pravděpodobně o důsledek zlepšeného nakládání s odpadními vodami a změn v zemědělství, ovšem tento trend se již zastavil a nádrž zatím významně nereaguje na zlepšování kvality vody v přítocích.

Z přítokových vod ÚN Orlík vykazovaly nejvyšší obsah celkového fosforu sedimenty řeky Vltavy následované Otavou a nejméně fosforu obsahovaly sedimenty řeky Lomnice. Toto zjištění je však v rozporu s množstvím fosforu v přítokových vodách, které uvádí ve své publikaci Duras (2008). Dle jeho údajů nejvyšší koncentrace celkového a fosforečnanového fosforu ve vodách vykazuje řeka Lomnice následovaná Otavou a nejnižší koncentrace vykazuje řeka Vltava. Tato skutečnost nás vedla k předpokladu, že obsah fosforu v sedimentech ÚN Orlík není přímo závislý na jeho obsahu v přítokových vodách, ale že se zde uplatňují mechanismy imobilizace. Pro potvrzení této úvahy byly stanoveny v sedimentech i obsahy železa a hliníku. Bylo zjištěno, že obsah fosforu v sedimentech významně koreluje s obsahem celkového železa  $r = 0,830$  a hliníku  $r = 0,502$ . Celkové obsahy železa, hliníku a fosforu v sedimentech jsou uvedeny v tabulce 24.

**Tab. 24 Zastoupení Fe, Al a P v sedimentech přítokových vod ÚN Orlík (%)**

%	Fe	Al	P
<b>Vltava 1</b>	8,3	5,8	0,28
<b>Otava</b>	5,9	4,7	0,24
<b>Lomnice</b>	4,3	4,0	0,22

Za přítomnosti  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mohou být fosforečnany přitékající do nádrže vázány v sedimentech na dně nádrže. U dna nádrží mohou však nastat bezkyslíkaté anaerobní podmínky, přičemž dochází k redukci  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  na  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  a k uvolňování fosforečnanů do kapalné fáze. Proto z hlediska imobilizace fosforu v sedimentech je významnější tvorba nerozpustných sloučenin s  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , které jsou necitlivé na oxidačně-redukční změny a jsou trvale ukládány v sedimentech na dně vodních nádrží a jezer. Poměr mezi molární koncentrací  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a P v sedimentech může sloužit jako ukazatel schopnosti sedimentu zpětně uvolňovat fosforečnany do vodního prostředí. Kopáček et al. (2007) například zjistili, že při molárním poměru  $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_3 > 3$  nebo  $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{P} > 25$  se zabránilo uvolňování fosforu ze sedimentů šumavských jezer.

Mechanismy uvolňování N a P ze sedimentů nejsou však závislé pouze na redukčních podmínkách sedimentů, ale důležitou roli v jejich koloběhu hrají mikroorganismy. Müller et al. (2016) zjistili, že uvolňování P a N ze sedimentů není řízeno pouze redukčními



podmínkami u dna nádrže, ale do značné míry závisí na obsahu rozpuštěného organického uhlíku. Obecně platí, že s množstvím a dostupností organické hmoty uložené v sedimentech stoupá i biologická aktivita sedimentů a množství uvolněného amonného dusíku a ortofosforečnanů do povrchových vod se tak zvyšuje. Rychlost uvolňování N a P ze sedimentů je tedy omezena přítomností dostupného organického substrátu.

Řešením projevů eutrofizace vody v nádrži by tak mělo být dlouhodobé snižování obsahu fosforu a labilní organické hmoty v přítokových vodách se zaměřením na odpadní vody obcí do 10 000 EO a optimalizace rybníkářského hospodaření v povodí s důrazem na zvýšenou retenci fosforu v rybnících určených k chovu ryb. V úvahu připadá také srážení fosforu přímo v nádrži aplikací vhodných srážedel na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

V práci byly také zjištěny trvale nízké obsahy většiny prvků ve vzorku LOM 01 a zvýšené obsahy As, Cd, Hg, Pb a Zn ve vzorku VLT 17. V případě vzorku LOM 01 je tento jev pravděpodobně způsoben vyšší průtočnou rychlostí a při extrémně nízkých stavech vody celkovým obnažením a erozí sedimentů. Může se tedy jednat o mladší méně zpevněné sedimenty. V případě zvýšených hodnot prvků ve vzorku VLT 17 jde pravděpodobně o lokální znečištění.

Je nutné podotknout, že v práci byla zkoumána svrchní vrstva sedimentů o mocnosti cca 30 centimetrů, který je v bezprostředním kontaktu s vodou v nádrži a kde dochází k intenzivní výměně látek mezi vodou a sedimenty. Výsledky proto vypovídají o aktuálním zatížení vodního ekosystému analyzovanými polutanty. Při jakémkoli nakládání s těmito sedimenty včetně jejich odstraňování je však nutné zohlednit možnost překrytí starších zátěží v hlubších vrstvách a možnost jejich uvolnění při manipulaci se sedimentem. V případě odstraňování sedimentů z nádrže či jiné manipulaci s nimi bude proto nutné provést analýzu v celé mocnosti sedimentu.

## 7 Závěr

Na základě analýzy vzorků svrchní vrstvy sedimentů ÚN Orlík včetně významných přítokových oblastí byly zjištěny zvýšené obsahy As, Cd a Zn v sedimentech. Výrazně nadlimitních hodnot dosahoval arzen ve spodní části nádrže a to od soutoku řeky Otavy s Vltavou ve směru k tělesu hráze. U tělesa hráze byla naměřena nejvyšší koncentrace arzenu, která více než dvojnásobně překračovala uváděné limitní hodnoty.

Zvýšené obsahy kadmia a zinku byly zjištěny v sedimentech řeky Otavy. Na základě analýzy tkání mlžů v přítokových oblastech byla prokázána významná bioakumulační schopnost kadmia, z toho důvodu je na místě uvažovat o provedení studie zabývající se akumulací kadmia ve tkáních vodních živočichů, zejména potom ryb v ÚN Orlík a řece Otavě.

Diskutován byl také eutrofizační potenciál sedimentů. Sedimenty nejvíce fosforem zatížené Lomnice a Otavy však vykazovaly nejnižší obsahy celkového fosforu. Na základě této skutečnosti byla zjištěna významná závislost obsahu fosforu na obsahu celkového železa a hliníku v sedimentech. Navrhovaná opatření jsou zaměřena především na snižování vstupu fosforu a labilní organické hmoty do nádrže, popřípadě srážení fosforu přímo v nádrži aplikací vhodných srážedel na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Výsledky analýzy dnových sedimentů údolní nádrže Orlík s výjimkou fosforu prokazatelně vypovídají o úrovni zatížení jednotlivých částí nádrže a jejích hlavních přítoků polutanty. Hlavní vědecká hypotéza práce, tj. že sedimenty údolní nádrže mohou napomoci k odhadu zdrojů a míry znečištění vody v dané oblasti tak byla potvrzena.

## 8 Seznam použité literatury

Anonymus. 1998. Zákon č. 156 ze dne 12. června 1998 o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (v platném znění). In: Sbírka zákonů České republiky. částka 54. s. 6 709 – 6 715.

Anonymus. 2001. Zákon č. 185 ze dne 15. května 2001 o odpadech a o změně některých dalších zákonů (v platném znění). In: Sbírka zákonů České republiky. částka 71. s. 4074 – 4113.

Anonymus. 2009. Vyhláška č. 257 ze dne 5. srpna 2009 o používání sedimentů na zemědělské půdě. In: Sbírka zákonů České republiky. částka 77. s. 3551 – 3563.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. 1995. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada Publishing. Praha. 282 s. ISBN: 80-7169 150-x.

Bettinetti R., Ponti B., Marziali L., Rossaro B. 2012. Biomonitoring of lake sediments using benthic macroinvertebrates. Trends in Analytical Chemistry. 36. 92-102.

Borovec, J., Jan, J., Hejzlar, J., Krása, J., Rosendorf, P. 2012. Eutrofizační potenciál erozních částic v nádržích. In: Kosour D. (Ed). Sborník z konference Vodní nádrže 2012. 26.–27. září 2012. Brno. Česká republika. 53 – 61.

Burkhard, L. 2009. Estimation of Biota Sediment Accumulation Factor (BSAF) from Paired Observations of Chemical Concentrations in Biota and Sediment. U.S. Environmental Protection Agency. Ecological Risk Assessment Support Center. Cincinnati. OH. EPA/600/R-06/047.

Braniš, M., Hůnová, I. 2009. Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší. Karolinum. Praha. 351 s. ISBN 978-80-246-1598-1.

Calmano, W., Hong, J., Förstner, U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology*. 28. 8–9, 223–235.

Carter, J., Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J.L. 2003. Fingerprinting suspended sediment sources in a large urban river system. *The Science of the Total Environment*. 314–316, 513–534.

Ciardullo, S., Aureli, F., Raggi, A., Cubadda, F. 2010. Arsenic speciation in freshwater fish: Focus on extraction and mass balance. *Talanta*. 81. 213–221.

Duras, J. 2008. Revitalizace Orlické nádrže. *Limnologické noviny*. 4. ISSN 1212-2920.

Duras, J., Potužák, J. 2012. Látková bilance fosforu v produkčních a rekreačních rybnících. *Vodní hospodářství* 62 (6). 210–216.

Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J. 2014. Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. *Environmental Chemistry Letters*. 12. 371–386.

Filipská, P., Zeman, J., Bábek, O. 2010. Geochemie dnových sedimentů mrtvého ramene Čerták: kontaminace těžkými kovy. *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*. Masarykova univerzita Brno. 172-174.

Holoubek, I. 1996. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Český ekologický ústav. Praha. 134 s. ISBN: 80-85087-44-8.

Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hajšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Kocourek, V., Kohoutek, J., Kužílek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sánka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K., Zbíral, J. 2003. Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling Activities To Facilitate Early Action On The Implementation Of The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants (POPs) In The Czech Republic.

TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249 s.

Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Budňáková, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hajšlová, J., Hanzálková, M., Holoubková, I., Hrabětová, S., Jech, L., Klánová, J., Kohoutek, J., Kužílek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Petrlík, J., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sážka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K., Zbírál, J. 2006. Národní implementační plán Stockholmské úmluvy o persistentních organických polutantech. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling Activities to Facilitate Early Action On The Implementation Of The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Czech Republic. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 293. Brno. 99 s. + 11 příloh.

ISO 10382. Soil quality - Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls - Gas- chromatographic method with electron capture detection. 2002. International Organization for Standardization. 1-22.

Kočí, V., Mocová K. 2009. Ekotoxikologie pro chemiky. VŠCHT. Praha. 199 s. ISBN 978-80-7080-699-9.

Kopáček, J., Marešová, M., Hejzlar, J., Norton, S. 2007. Natural inactivation of phosphorus by aluminum in preindustrial lake sediments. *Limnology and Oceanography*. 52. 1147–1155.

Krása, J., Dostál, T., Rosendorf, P., Hejzlar, J., Borovec, J. 2013. Metodika hodnocení ohroženosti vodních nádrží eutrofizací způsobenou přísunem erozního fosforu. In: Kosour D. (Ed.) Sborník z konference Vodní nádrže 2013. 25.-26. září 2013. Brno. Česká republika. 44 – 50.

Liu, L.-X., Xu, M., Qiu, S., Shen, R.-Ch. 2015. Spatial patterns of benthic bacterial communities in a large lake. *International Review of Hydrobiology*. 100. 97–105.

Lochovský, P. 2011. Pozad'ové koncentrace říčních sedimentů Labe a jeho významných přítoků pro kovy a metaloidy. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka. Vodní hospodářství. 8/2011. 53 (4). 14-16.

Müller, S., Mitrovic, S. M., Baldwin, D. S. 2016. Oxygen and dissolved organic carbon control release of N, P and Fe from the sediments of a shallow, polymictic lake. Journal of Soils and Sediments. 16. 1109–1120.

Maršálek, B., Muller, B. (eds). 2009. Sborník konference Znečištění povrchových vod živinami: Příčiny, důsledky a možnosti řešení (eu)trofizace. Praha. Novotného lávka. 11. června 2009. 120 s. ISBN 978-80-02-02154-4

Mingorance M. D., Barahona E., Fernandez-Galvez, J. 2007. Guidelines for improving organic carbon recovery by the wet oxidation method. Chemosphere. 68. 409-413.

Povodí Vltavy. 2009. Plán oblasti povodí Horní Vltavy. Povodí Vltavy. 3 - 8, 13 - 16.

Pitter, P. 2009. Hydrochemie. VŠCHT. Praha. 568 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

Quintana, C.O., Moraes, P. C., Yoshinaga, M. Y., Wakeham, S. G., Sumida, P. Y. G. 2014. Microbial biomass response to different quantities and sources of organic matter in Brazilian coastal sediments. Marine Ecology. ISSN 0173-9565.

Rosso, J.J., Schenone, N.F., Carrera, A.P., Cirelli, A.F. 2013. Concentration of arsenic in water, sediments and fish species from naturally contaminated rivers. Environmental Geochemistry and Health. 35. 201–214.

Stankovic, S., Kalaba, P., Stankovic, A. R. 2013. Biota as toxic metal indicators. Environmental Chemistry Letters. 12. 63–84.

Száková, J., Kolihová, D., Miholová, D., Mader, P. 2004. Single-Purpose Atomic Absorption Spectrometer AMA-254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. Chemical Papers. 58. 311–315.

Svobodová, Z., Dušek, L., Hejtmánek, M., Vykusová, B., Piačka, V., Kolářová, J. 1996. Porovnání jednotlivých lokalit ÚN Orlík a ÚN Kamýk z hlediska zatížení ryb rtutí. Sborník referátů z II. České ichtyologické konference. Vodňany. 2.-3. května 1996. 218 – 224.

Taylor, K.G., Owens, P.N. 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment–contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments* 9. 281–303.

US EPA 8082 (2007). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) By Gas Chromatography. Revision 1. Environmental Protection Agency. USA. 1-56.

Wu, J., Joergensen R. G., Pommering, B., Chaussod, R., Brookes, P. C. 1990. Measurement of soil microbial biomass C – an automated procedure. *Soil Biology and Biochemistry*. 22. 1167–1169.

Wu B., Zhang R., Cheng S. P., Ford T., ALi. M., Zhang, X.-X. 2011. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic ecosystems. *Ecotoxicology*. 20. 1124–1130.

World Health Organization. 2003. Polychlorinated biphenyls: Human health aspects. World Health Organization (WHO). Geneva. 64 s. ISBN 92 4 153055 3

### **Internetové zdroje:**

Český hydrometeorologický ústav. Evidenční listy hlásných profilů. [online]. [cit. 2016-1-29]. Dostupné z: <[http://hydro.chmi.cz/hpps/hpps\\_main.php](http://hydro.chmi.cz/hpps/hpps_main.php)>.

Velíšek, J., Randák, T., Žlábek, V., Grabic, R., Kroupová, H., Lepič, P., Turek, J., Hanák, R. Kontaminace ryb z volných vod. Česká republika – Ministerstvo zemědělství [online]. Říjen 2010 [cit. 2016-3-16]. Dostupné z <<http://eagri.cz/public/web/mze/potraviny/bezpecnost-potravin/monitoring-cizorodnych-latek/kontaminace-ryb-z-volnych-vod-zprava-za.html>>.

Povodí Vltavy. [online]. Povodí Vltavy. 2013. [cit. 2016-1-29]. Dostupné z: <<http://www.pvl.cz/vodohospodarske-informace/vodni-dila/vltavska-vodni-cesta/vodni-dilo-orlik>>.

Petrlík, J., Válek, P. Polychlorované bifenyly (PCB) [online]. Arnika. 2014. [cit. 2016-3-2]. Dostupné z <<http://arnika.org/polychlorovane-bifenyly-pcb>>.