

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ  
FAKULTA STAVEBNÍ  
KATEDRA ZDRAVOTNÍHO A EKOLOGICKÉHO  
INŽENÝRSTVÍ**



**HODNOCENÍ ZATÍŽENÍ BOTIČE A ROKYTKY  
RTUTÍ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**JAN HEGAR**

**Vedoucí diplomové práce: Doc. Mgr. Jana Nábělková, Ph.D.**

**Leden 2018**



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: <u>Bc. Hegar</u>	Jméno: <u>Jan</u>	Osobní číslo: <u>410759</u>
Zadávající katedra: <u>Katedra zdravotního a ekologického inženýrství</u>		
Studijní program: <u>Stavební inženýrství</u>		
Studijní obor: <u>Vodní hospodářství a vodní stavby</u>		

### II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce: <u>Hodnocení zatížení Botiče a Rokytka rtutí</u>	
Název diplomové práce anglicky: <u>The assessment of Mercury load in the Botic creek and the Rokytka creek</u>	
Pokyny pro vypracování: analýza rtuti ve vzorcích sedimentu a vody z pražských potoků Botiče a Rokytka, interpretace výsledků s ohledem na aktuální kvalitu vody a charakteristiky sedimentu, zhodnocení nebezpečnosti pro vodní organismy, ověření správnosti metodiky předúpravy vzorků sedimentu před analýzou rtuti	
Seznam doporučené literatury: PITTER, Pavel. Hydrochemie. 4. aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009, 579 s. ISBN 9788070807019. AMA 254, Advanced Mercury Analyser, Návod na obsluhu, Verze pro Windows 5.0.3	
Jméno vedoucího diplomové práce: <u>doc. Mgr. Jana Nábělková, Ph.D.</u>	
Datum zadání diplomové práce: <u>4.10.2017</u>	Termín odevzdání diplomové práce: <u>7.1.2018</u> <i>Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku</i>
_____	_____
Podpis vedoucího práce	Podpis vedoucího katedry

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

*Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v diplomové práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce“ a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací“.*

_____	_____
Datum převzetí zadání	Podpis studenta(ky)



České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o etické přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Jan Hegar



České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

## Poděkování

Těmito řádky bych velice rád vyjádřil vděk doc. Mgr. Janě Nábělkové, Ph.D. za poskytnutí tématu diplomové práce, za čas věnovaný konzultacím i odběrům vzorků a celkově za vynikající vedení při zpracování bakalářské i diplomové práce. Dále děkuji Ing. Kristýně Soukupové za pomoc při odběru vzorků, seznámení a výpomoci s laboratorními pracemi. Velké díky také patří rodičům, bez jejichž podpory a důvěry by mé studium nemohlo proběhnout.



České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

## **ANOTACE:**

### **Hodnocení zatížení Botiče a Rokytka rtuť**

Diplomová práce si klade za cíl zpracovat problematiku těžkých kovů v povrchových vodách, konkrétně rtuť a jejich sloučenin ve vodních ekosystémech. Pro zhodnocení aktuální situace na území hlavního města Prahy zpracovává vzorky sedimentu a vody z pražských potoků Botič a Rokytka a porovnává je s daty z předchozích odběrů, přičemž se zaměřuje i na aktuální kvalitu povrchových vod. Práce dále popisuje různé metody vyhodnocování sloučenin rtuť v povrchových vodách a stanovuje míru nebezpečí sloučenin rtuť pro organismy i člověka v konkrétních tocích dle platné legislativy a vyhlášek.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

rtuť, povrchové vody, toxicita, těžké kovy, drobné vodní toky v urbanizované oblasti

## **SUMMARY**

### **Infectious waters entering sewer net**

Intention of this thesis is to clarify heavy metal issues in surface water, mainly mercury and its compounds in water ecosystems. It analyses sediments and water samples from creeks Botič and Rokytka around Prague and compares them with previous samples data for a current assessment of mercury load in this locality and surface water quality in general. This thesis also describes several different methods for an assessment of mercury and its compounds in surface waters and informs about potential risk for aquatic environment based on comparison with environmental quality standards given by national as well as international regulations.

## **KEYWORDS**

mercury, surface water, toxicity, heavy metals, small urban streams



## OBSAH

<b>Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Charakteristika tekoucích povrchových vod</b> .....	<b>9</b>
1.1 O povrchových vodách obecně.....	9
1.2 Složení povrchových vod.....	9
1.3 Chemické složení tekoucích povrchových vod .....	10
1.4 Znečišťování povrchových vod .....	12
1.5 Klasifikace tekoucích vod podle jakosti .....	13
<b>2. Těžké kovy a jejich vliv na vodní prostředí</b> .....	<b>17</b>
2.1 Obecně o těžkých kovech.....	17
2.2 Některé vybrané těžké kovy a jejich vlastnosti .....	18
<b>3. Rtuť v tekoucích povrchových vodách</b> .....	<b>23</b>
3.1 Základní vlastnosti rtuti, její zdroje a výskyt .....	23
3.2 Chemické formy rtuti a její bio-geochemický cyklus .....	24
3.3 Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech .....	26
3.4 Koncentrace rtuti v povrchových vodách a jejich sedimentech.....	27
3.5 Methylace a demethylace rtuti .....	29
3.6 Bioakumulace .....	30
3.7 Toxicita rtuti .....	31
<b>4. Metody stanovení rtuti v povrchových vodách</b> .....	<b>34</b>
4.1 Odběr, skladování a příprava vzorků .....	34
4.2 Metody stanovení celkového obsahu rtuti .....	35
4.3 Advanced Mercury Analyzer AMA 254.....	35
4.4 Metody stanovení chemických forem rtuti .....	37
<b>5. Cíle práce</b> .....	<b>38</b>
<b>6. Metodika zpracování a vyhodnocení vzorků</b> .....	<b>40</b>
6.1 Popis sledovaných vodních toků.....	40
6.2 Odběr vody a sedimentu na Rokytce .....	43
6.3 Příprava vzorků před samotnou analýzou rtuti.....	44
6.4 Analýza rtuti na přístroji AMA 254.....	47
6.5 Zpracování dat.....	49
6.6 Podíl organické hmoty .....	50
6.7 Hodnotící kritéria .....	51



<b>7. Vyhodnocení výsledků a diskuze</b> .....	<b>52</b>
7.1 Hodnocení aktuálního zatížení vody z Rokytky rtutí.....	52
7.2 Hodnocení zatížení vody Rokytky rtutí z dlouhodobého hlediska.....	53
7.3 Porovnání vody Rokytky s jinými toky .....	54
7.4 Hodnocení aktuálního zatížení sedimentu z Rokytky rtutí .....	55
7.5 Hodnocení dříve odebraných vzorků sedimentu Rokytky a Botiče .....	57
a) Rokytky – Datum odběru: 22.3.2017 .....	57
b) Rokytky – Datum odběru: 1.6.2017 .....	59
c) Botič – Datum odběru: 10.2.2017 .....	61
d) Botič – Datum odběru: 13.4.2017 .....	64
7.6 Hodnocení zatížení sedimentu Rokytky rtutí z dlouhodobého hlediska .....	66
7.7 Porovnání sedimentu Rokytky s jinými toky .....	67
7.8 Vliv lyofilizace na ztrátu analytu .....	68
7.9 Stabilita rtuti v sedimentu uskladněném v laboratorních podmínkách .....	69
7.10 Preference vazby rtuti do konkrétních frakcí .....	70
<b>Závěr</b> .....	<b>71</b>
Použité zdroje.....	73
Seznam obrázků.....	77
Seznam tabulek.....	77
Seznam grafů .....	78
Seznam zkratk.....	79



## ÚVOD

Těžké kovy (TK) jsou bezesporu jedny z nejnebezpečnějších látek, kterými může člověk v důsledku svých činností znečišťovat životní prostředí a výrazně tím škodit nejen organismům v něm žijícím, ale také sám sobě. Jedná se o velmi odolné látky se specifickými bio-geochemickými koloběhy, které s sebou přinášejí velká ekologická rizika. Některé z těchto kovů jsou pro člověka v přiměřených koncentracích životně důležité a přínosné, naopak již malé množství toxických těžkých kovů pro něj mohou mít fatální následky.

Do povrchových vod (stejně jako do jiných složek životního prostředí) se těžké kovy dostávají jednak z přírodních zdrojů, jednak také z antropogenních, do kterých řadíme např. chemický průmysl, spalování fosilních paliv a odpadků, zemědělské preparáty a jiné. Ve vodním prostředí (potocích, řekách, nádržích, jezerech) je běžné, že se TK ukládají v sedimentu. Při změně podmínek mohou být zpětně uvolněny do kapalné fáze jako volné ionty. Velmi nebezpečnými se TK stávají, pokud zreagují do podoby organokovových sloučenin. Mezi nejnebezpečnější těžké kovy řadíme kadmium, olovo, arzén, chrom a rtuť.

Posledně jmenovanému kovu a jeho výskytu v pražských potocích se věnuje tato diplomová práce. Rtuť se v ŽP nachází v omezeném počtu oxidačních stupňů, o to více je však zastoupena v rozličných chemických sloučeninách ve všech skupenstvích. Nejnebezpečnější formy rtuti představují organokovové sloučeniny (např. metylртуť), které mohou pronikat biologickými membránami a akumulovat se v tělech živočichů a rostlin. Jedinci na špičce trofických řetězců se po konzumaci intoxikovaných organismů mohou potýkat s imunologickými, respiračními, neurologickými, reprodukčními, genotoxickými a karcinogenními problémy, které mohou vést až ke smrti. Je tedy velmi důležité sledovat rtuť a látky jí podobné ve všech složkách ŽP a preventivně se vyvarovat jejich úniku již u zdrojů.

Hlavním cílem této práce je zhodnotit zatížení vody a sedimentu potoků Botiče a Rokytky rtuť. S problematikou rtuti ve vodním prostředí se však pojí více otázek, na které bylo třeba odpovědět taktéž. Práce je tedy rozdělena na více částí, které na sebe navzájem navazují a doplňují se. Rešeršní část seznamuje čtenáře s povahou povrchových vod a legislativou s nimi spojenou, s problematikou těžkých kovů detailně rozebírající chování rtuti v životním prostředí a s metodami jejího stanovování. V praktické části jsou popsány všechny aktivity vedoucí ke splnění cílů práce včetně metodických postupů, aby z nich mohly být následovně stanoveny a diskutovány výsledky.

Práce se především snaží popsat chování a rizikovost konkrétního těžkého kovu ve vodním prostředí a seznámit čtenáře s problematikou, s kterou se běžně nepotýká, ačkoliv je velice aktuální.





# 1. CHARAKTERISTIKA TEKOUČÍCH POVRCHOVÝCH VOD

## 1.1 O povrchových vodách obecně

Bavíme-li se o povrchových vodách, máme na mysli všechny vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu. Toto označení jim zůstává, i když protékají přechodně skrze přírodní dutiny, pod zemským povrchem, v nadzemních vedeních apod. Rozdělujeme je na vody kontinentální a mořské. Kontinentální vody mohou být buď tekoucí v podobě vodních toků nebo vody stojaté, reprezentované jezery, rybníky či nádržemi. Na pomezí mezi kontinentálními a mořskými vodami můžeme zařadit vody brakické. Ty vznikají mísením říční a mořské vody při vlévání řek do moří či oceánů. V této práci se budeme zabývat hlavně kontinentálními tekoucími vodami [1,2].

## 1.2 Složení povrchových vod

Kontinentální povrchové vody jsou dotovány buď z atmosféry nebo ze zásob podzemních vod. V případě převahy atmosférické vody jako zdroje je z ní vznikající povrchová voda jen málo mineralizovaná (déšť, voda z tání sněhu, voda z ledovců). Složení povrchových vod pak závisí na dalším formování, které může být ovlivněno například:

- Geologickou skladbou podloží
- Složením dnových sedimentů
- Hydrologicko – klimatickými poměry (srážkové a teplotní poměry, roční období, dálkový transport závadných látek)
- Půdně botanickými poměry (zalesnění, druh půd)
- Antropogenní činností (průmysl, zemědělství, komunální odpady, ...)
- Výměnou s podzemními vodami [1,2].

Vody vzniklé těmito způsoby podléhají chemickým a biochemickým procesům a přeměnám (oxidace, redukce, sorpce, komplexace, nitrifikace, denitrifikace apod.). Chemické složení povrchových vod se značně mění během celého roku a závisí na mnoha vlivech [1,2].

Pokud porovnáme povrchové a podzemní vody, zjistíme, že se liší v poměrech zastoupení jednotlivých složek. Povrchové vody jsou například většinou méně mineralizované než vody podzemní. Dále je pro ně typické, že jejich fyzikálně chemické parametry (typu teplota, ...) často významně kolísají v čase v závislosti na ročním období či antropogenních činnostech. Ve vodě na povrchu se setkáme s větším obsahem rozpuštěného kyslíku (mimo hypolimnia stojatých vod) a s malými koncentracemi oxidu uhličitého, což je u podzemních vod přesně naopak. Je logické, že se v povrchových vodách nachází vyšší koncentrace organických látek, které závisí na jejich původu. S tím je spojen i větší výskyt



mikroorganismů a celkově rozšířenější biologické složení. Chemická rozmanitost je u povrchových vod obecně menší než u vod podzemních. Prvky se v nich vyskytují většinou v oxidované formě a kovy bývají usazeny v jejich kalech a sedimentech [1,2,3,4,5].

### 1.3 Chemické složení tekoucích povrchových vod

Z hlediska chemického složení povrchových vod je nutné je rozlišovat na tekoucí a stojaté, protože se u nich můžeme setkat také se značnými rozdíly. Vzhledem k tomu, že se v této práci zaměřujeme na vyhodnocení rtuti v potocích na území hlavního města Prahy, popíšeme si hlavně tekoucí povrchové vody (TPV) [1].

Celková mineralizace vod (skutečný obsah anorganických látek) se u TPV pohybuje v rozmezí 100 až 500 mg/l. Hodnota 500 mg/l bývá zřídka dosažena či překročena, a to vodami protékajícími vápencovými či dolomitovými útvary nebo vodami znečištěnými průmyslovými odpadními vodami. Výjimečně se můžeme setkat i s vodami o celkové mineralizaci větší než 1000 mg/l. Naopak velmi malé koncentrace, tedy pod 100 mg/l, mívají vody, které se nacházejí v horních částech toků, vznikly z tání sněhu nebo protékají oblastmi vyvěřelých hornin [1].

Pro čisté toky jsou typické koncentrace nerozpuštěných látek obvykle v jednotkách mg/l. Během povodní se tyto hodnoty mohou zvětšit na desítky až stovky mg/l, což je zapříčiněno splachem látek z okolí toků. U vod znečištěných městskými a průmyslovými odpady bývají koncentrace NL také větší [1].

Koncentrace rozpuštěného kyslíku u tekoucích povrchových vod závisí zejména na teplotě, hydraulických podmínkách, fotosyntéze a koncentraci biologicky rozložitelných organických látek. Hodnoty koncentrací rozpuštěného kyslíku se liší v průběhu roku. Obvyklé hodnoty pro letní období jsou 8 až 12 mg/l, zatímco během zimy klesají koncentrace na 6 až 8 mg/l. Pro čisté toky je charakteristické, že jejich nasycení kyslíkem činí obvykle 85 až 95 %. U organicky znečištěných toků (o vysokých hodnotách BSK<sub>5</sub>) mohou koncentrace rozpuštěného kyslíku poklesnout v důsledku rozkladných procesů dokonce až na nulovou hodnotu. Voda může být také přesycena kyslíkem v místech s turbulentním prouděním nebo s nadměrným rozvojem fotosyntetických organismů (což je však typické spíše pro stojaté vody) [1,2,3].

Jak již bylo zmíněno, koncentrace volného oxidu uhličitého u povrchových vod bývá v porovnání s podzemními vodami velmi nízká. Oxid uhličitý se do vody dostává skrze atmosféru, disimilací vodních rostlin nebo biologickým rozkladem organických látek. Většinou se jedná o nevýznamné koncentrace z hygienického a technického hlediska, a proto nebývá oxid uhličitý většinou v povrchových vodách stanoven [1].

Hodnota pH neznečištěných povrchových vod většinou nabývá hodnot cca od 6,08 do 8,5, přičemž je závislá na uhličitánové rovnováze. V jistých případech (například u povrchových vod z rašelinišť bohatých na huminové látky) může



hodnota pH klesnout i pod 4,0. Závislost charakteristiky pH na ročním období je typická zejména pro stojaté vody [1].

Dominujícími anionty v našich podmínkách jsou povětšinou hydrogenuhličitan. Do vody se dostávají hlavně skrze geologické podloží např. z vápencových či dolomitových oblastí, v důsledku čehož nabývají koncentrace v těchto lokalitách zvláště vysokých hodnot. Druhými nejrozšířenějšími anionty jsou sírany, které mohou v některých případech i převažovat. Jejich zdrojem jsou atmosférické depozice a mimo jiné také průmyslové odpadní vody. Původ vyšších koncentrací chloridů jsou taktéž OV z průmyslu nebo geologické podloží, přičemž atmosférický původ bývá častější u přímořských oblastí [1].

Zdrojem dusíku jako dominantního nutrientu jsou hlavně atmosférické depozice, splachy ze zemědělství a splaškové vody. V porovnání s podzemními vodami jsou koncentrace amoniakálního dusíku daleko větší, jelikož v čistých tocích nabývají setin až desetin mg/l a v tocích znečištěných dokonce až jednotek mg/l. Dusík v podobě dusičnanů se do vody dostává zejména skrze splachy z hnojených polí a atmosférických depozic. Jeho koncentrace nebývají u čistých toků vyšší než 1 mg/l, avšak u znečištěných mohou přesáhnout i 10 mg/l [1].

Dalším důležitým nutrientem sledovaným u tekoucích povrchových vod je fosfor, jehož zdrojem jsou především splaškové odpadní vody (fekálie, prací a čisticí prostředky), splachy z půd sloužících pro zemědělství a také atmosférické depozice. Koncentrace fosforečnanového fosforu se obvykle pohybují v setinách až desetínách mg/l (tvoření fosforečnanů s Ca, Mg, Fe, Al a jinými kovy). Pro fosforečnany je typické, že se adsorbují na nerozpuštěných látkách a sedimentech [1].

V porovnání s podzemními vodami jsou v povrchových vodách daleko menší koncentrace železa a manganu, protože za oxických podmínek nastává oxidace železa na  $Fe^{3+}$  a manganu na  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  následovaná hydrolýzou a vylučováním málo rozpustných hydratovaných oxidů. Za oxických podmínek obvyklých v tekoucích vodách nepřesahují koncentrace Fe nebo Mn 1,0 mg/l [1].

Za dominující kationt je většinou považován vápník, zatímco sodík s hořčíkem následují. Vápník a hořčík mají v povrchových vodách většinou přírodní původ, avšak v případě vyšších koncentrací sodíku mohou být na vině průmyslové odpadní vody. Sledován je dále křemík, který je spojován s nadměrným rozvojem rozsivkových vodních květů (problémy s eutrofizací). Draslík nabývá z kationtů nejmenších koncentrací [1].

Nezanedbatelnou složkou tekoucích povrchových vod jsou také organické látky, které mohou být buď přírodního původu (např. huminové látky a produkty životní činnosti vodních organismů) nebo antropogenního skrze zemědělství, splaškové a průmyslové OV. U čistých povrchových vod se hodnoty CHSKMn a BSK5 pohybují v jednotkách mg/l, zatímco u znečištěných vod hodnoty nabývají desítek mg/l. U povrchových vod bývá problém se skupinou specifických organických látek, které není možné odstranit běžnou vodárenskou technologií. Mluvíme hlavně o uhlovodících, fenolech, tenzidech, organických halogenderivátech, pesticidech a jiných [1].



Dostatečné pozornosti se dostává také huminovým látkám, i když nejsou z ekotoxikologického hlediska významné. Aminokyseliny se do vody dostávají buď přírodní cestou (životní činností vodních organismů) nebo antropogenně (splaškové vody, potravinářský průmysl, zemědělství). Jejich identifikace může být nápomocná při stanovování zdrojů znečištění (velké koncentrace např. v silážních šťávách). Močovina zase prozradí znečištění vod splaškovými vodami nebo odpady ze zemědělství. Ve vodách lze prokázat většinu přirozeně se vyskytujících kovů a polokovů, mezi které řadíme i rtuť. Těžkým kovům v TPV a samotné rtuti se věnují kapitoly 2 a 3 [1].

Složení tekoucích povrchových vod (nejen chemické) se po délce toku mění. Obecně platí, že rozdíly ve složení vody po šířce toku nebývají velké, pokud se nebudeme o místech vypouštění OV nebo soutocích TPV. V praxi se setkáme se změnami složení povrchových vod z krátkodobého hlediska (způsobenými hlavně hydrologickými nebo klimatickými poměry) a také z dlouhodobého (antropogenní činnost). Podrobné údaje o složení tekoucích povrchových vod v ČR lze nalézt na webových stránkách ČHMÚ (chmi.cz) [1].

#### **1.4 Znečišťování povrchových vod**

Povrchové vody (ať už tekoucí nebo stojaté) slouží jako zdroj pitné a užitkové vody, nacházejí uplatnění pro rekreační účely, chov ryb a podobně. Jsou však také využívány jako recipienty vyčištěných (až na výjimky) splaškových, dešťových a průmyslových odpadních vod. V důsledku vypouštění zbylých nečistot z čistírenských procesů je narušována biologická rovnováha v recipientech a taktéž i jejich samočistící schopnost. Proto je nutné sledovat chemické, biologické a estetické změny ve vodách recipientů po jejich nařazení vyčištěnou OV. Tyto změny mohou vést k nepříznivým jevům, mezi které patří např. úhyn ryb, poškození biologického stavu či biocenózy, chemické a bakteriální znečištění, estetické závady, nánosy nebo změny fyzikálních a chemických vlastností.

Rozlišujeme tři druhy znečišťování povrchových vod podle zdroje, a to:

##### **1) Bodové**

-znečištění je do vodního útvaru přiváděno soustředěně a je možné zjišťovat jeho kvalitu a kvantitu (např. odpadní vody z městských čistíren OV; přímé vstupy průmyslové, městské a dešťové kanalizace do toků, ...)

##### **2) Plošné**

-splachy z okolní půdy, především zemědělsky obdělávané; atmosférické depozice

##### **3) Difuzní**

-drobné rozptýlené bodové zdroje (komunální, zemědělské, průmyslové, znečištění z dopravy, výluhy ze skládek, ...) [1,6].



Závadné látky můžeme rozdělit do čtyř skupin podle toho, jak se jejich působení podepisuje na kvalitě vody:

- Látky působící přímo toxicky
- Látky ovlivňující kyslíkovou bilanci toku
- Látky působící organoleptické závady
- Látky inertní (za normálních podmínek nereagující s ostatními látkami)

Z tohoto dělení vyplývá, že je potřeba rozlišovat mezi více variantami potenciální škodlivosti pro vodní prostředí (závadnost z hlediska toxikologického, organoleptického, jiného, ...). Jedna látka může být samozřejmě závadná z více hledisek [1].

Vypouštěné odpadní vody mohou nepříznivě ovlivňovat vlastnosti povrchových vod rozličnými způsoby. Rozdělujeme je tedy do skupin podle jejich nepříznivých charakteristik:

- Vody silně kyselé nebo silně alkalické
- Vody s vysokou koncentrací anorganických solí
- Vody s vysokou koncentrací nerozpuštěných látek
- Vody obsahující látky ovlivňující přestup kyslíku do vody (tenzidy, uhlovodíky)
- Vody s vysokým obsahem biologicky snadno rozložitelných látek nebo anorganických látek spotřebovávajících kyslík ( $\text{Fe}^{2+}$ , siřičitany)
- Vody obsahující látky ovlivňující nepříznivě organoleptické vlastnosti vody (chlorfenoly, uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, barviva, specifické organické sloučeniny, ...)
- Vody obsahující látky toxické pro vodní organismy (některé kovy – např. **rtuť**, kyanidy, pesticidy, specifické organické sloučeniny, ...)
- Vody s možným bakteriálním znečištěním patogenními zárodky (OV z léčebných ústavů, koželužen aj.)
- Vody s vyšším obsahem nutrientů (N, P) s eutrofizačním účinkem
- Oteplené vody (s vyšší teplotou se urychlují biochemické pochody a klesá koncentrace rozpuštěného kyslíku) [1].

### 1.5 Klasifikace tekoucích vod podle jakosti

Při vypouštění vyčištěných OV do recipientů povrchových vod je nutné zajistit, aby nebyla porušena jejich samočisticí schopnost, aby byl zachován stav bez přítomnosti organismů s potenciálně patogenními a toxickými vlastnostmi a aby nedošlo ke změně produktivity vodního ekosystému ani k závažnému omezení jeho druhové rozmanitosti apod. [1,7].



Ke stanovení toho, zda je znečištění vod přípustné, slouží **ukazatele a hodnoty emisních standardů** a tzv. **normy environmentální kvality (NEK)**. Emisní standardy jsou maximálně přípustné koncentrace daných látek obsažených v odpadní vodě vypouštěné do recipientu, zatímco NEK vyjadřují koncentrace látek ve vodním recipientu, které nesmí být po smíchání jeho vody s OV překročeny [1,6].

V ČR jsou tyto limity vymezeny v **Nařízení vlády č.401/2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech**. Jak je již z dlouhého názvu patrné, najdeme zde emisní standardy pro OV vypouštěné z komunálních ČOV, z průmyslových a zemědělských odvětví, stejně tak jako pro OV s obsahem velmi nebezpečných látek (sloučeniny rtuti zde mají poměrně široké zastoupení). Dále jsou součástí nařízení vlády normy environmentální kvality, vymezující přípustné znečištění povrchových vod skrze ukazatele zaměřené na kyslíkový režim, přítomnost živin, základní chemické složení, nebezpečné a zvláště nebezpečné látky apod. (pro užívání vody pro vodárenské účely, koupání osob a lososové a kaprové vody). Nařízení mimo jiné stanovuje, že z hlediska povrchových vod je celá ČR považována za citlivou oblast [1,7,8].

V tabulce 1.1 jsou pro představu uvedeny přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody vypouštěné z různých oblastí průmyslu do povrchových vod. Jedná se tedy o emisní standardy. Hodnoty jsou vzhledem k tématu této diplomové práce zaměřeny na rtuť.

V tabulce 1.2 je uvedena limitní hodnota rtuti ve vodách již smíchaných s antropogenními odpadními vodami dle norem environmentální kvality. Zkratka NEK-NPK zde znamená Norma environmentální kvality – nejvyšší přípustná

Tab. 1.1: Nařízení vlády č.401/2015 – Emisní standardy pro koncentrace rtuti [23]

CZ-NACE	Průmyslový obor/ukazatel	Jednotka	Přípustné hodnoty "p"*
<b>Průmyslové odpadní vody: Emisní standardy: přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví.</b>			
19.2	Výroba rafinovaných ropných produktů		
	Rtuť	mg/l	0,001
25.61	Povrchová úprava a zušlechťování kovů		
	Povrchová úprava kovů včetně plastů		
	Rtuť	mg/l	0,05
27.00	Výroba elektrických zařízení		
	Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)		
	Rtuť	mg/l	0,05
38.32	úprava odpadů k dalšímu využití, kromě demontáže vraků, strojů a zařízení		
	Spalování odpadů		
	Rtuť	mg/l	0,03

\*přípustná hodnota není roční průměr a může být překročena několikrát do roka dle charakteru látky (specifikováno v NV č.401/2015 Sb.)



koncentrace. Celoroční průměrná hodnota (NEK-RP) v tomto případě není stanovena.

Tab.1.2: Nařízení vlády č.401/2015 – NEK-NPK pro koncentrace rtuti [23]

Ukazatele vyjadřující stav povrchové vody, normy environmentální kvality a požadavky na užívání vod				
Normy environmentální kvality pro útvary povrchových vod pro látky uvedené v příloze II Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU - prioritní látky a některé další znečišťující látky				
Ukazatel	Značka, zkratka nebo číslo CAS	Jednotka	Norma environmentální kvality (NEK)	
			NEK-RP	NEK-NPK
rtuť a její sloučeniny - rozpuštěné	Hg-rozp. 7439-97-6	µg/l		0,07

Norma environmentální kvality 0,07 µg/l se může zdát poněkud přísná v porovnání s limity, které jsou využívány v USA. Organizace EPA Environmental Protection Agency) dokonce rozlišuje mezní hodnoty rtuti ve vodě pro akutní (1,4 µg/l) a chronickou (0,77 µg/l) toxicitu. U těžkých kovů, mezi které patří i rtuť, je důležité sledovat mimo vodu i jejich koncentrace v sedimentu. Proč je tomu tak a jaké koncentrace rtuti jsou ještě přijatelné je popsáno v třetí kapitole [9].

Samotná klasifikace toků je jejich normované rozřídění podle jakosti vod v nich obsažených. K tomu se v ČR využívá klasifikační systém podle normy **ČSN 75 7221: Jakost vod. Klasifikace jakosti povrchových vod**, která je sice nezávazná, ale má u nás již dlouhodobou tradici a využívá se dones (od listopadu 2017 v aktualizované verzi) k porovnávání jakosti vody na různých místech v různém čase. Norma rozděluje tekoucí povrchové vody do pěti tříd jakosti za pomoci tabulkového systému mezních hodnot charakteristických ukazatelů. Třídy jsou následující (barva slouží jako označení dané třídy):

- I) Neznečištěná voda (světle modrá barva) využitelná pro vodárenství, potravinářský průmysl, koupaliště, chov lososovitých ryb, ...
- II) Mírně znečištěná voda (tmavě modrá) vhodná pro vodárenství, chov ryb, vodní sporty, zásobování průmyslu, ...
- III) Znečištěná voda (zelená) hodící se pro zásobování průmyslu, podmíněně i pro vodárenství
- IV) Silně znečištěná voda (žlutá) vhodná jen pro omezené účely
- V) Velmi silně znečištěná voda (červená) nehodící se pro žádný účel

Třídy se vyhodnocují zvlášť pro každý ukazatel konkrétní skupiny. Poté se vyhodnotí třídy jakosti pro každou skupinu zvlášť dle nejnepříznivějšího ukazatele v ní a následně se vyhodnotí celková třída jakosti podle nejnepříznivější skupiny. Rtuť je zastoupena v aktualizované normě ve skupině „Kovy a metaloidy“ dokonce dvěma ukazateli, a to rtuť v celkovém vzorku a rozpuštěnou rtuť (filtrovaný vzorek). Konkrétní hodnoty reprezentující dané třídy znečištění jsou součástí tabulky 1.3 [1,8,10].



Tab.1.3: Mezní hodnoty tříd kvality pro rtuť dle ČSN 75 7221 [8]

Ukazatel	Značka	Měrná jednotka	Třída kvality				
			I	II	III	IV	V
Rtuť (celkový vzorek)	Hg <sub>celk.</sub>	μg/l	<0,05	<0,06	<0,08	<0,1	≥0,1
Rtuť (rozp.fáze)	Hg <sub>rozp.</sub>	μg/l	<0,04	<0,05	<0,06	<0,07	≥0,07

Samotný postup odběrů vzorků pro stanovení jakosti (místa a body odběru, časové období, rozsahy stanovení, ...) stanovuje norma **ČSN 75 7220: Jakost vod. Kontrola jakosti povrchových vod**. Posledním důležitým dokumentem hodnotícím jakost povrchových vod je Rámcová směrnice 2000/60/ES, která se zaměřuje na jejich stav, vyplývající z ekologických i chemických hledisek [1,7,8].





## 2. TĚŽKÉ KOVY A JEJICH VLIV NA VODNÍ PROSTŘEDÍ

### 2.1 Obecně o těžkých kovech

Bavíme-li se o těžkých kovech, máme na mysli konkrétní stopové prvky, které mají větší objemovou hmotnost než  $5 \text{ g/cm}^3$  a jejichž soli se srážejí sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů. Radíme mezi ně např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo, rtuť a jiné. Tyto kovy jsou přirozenou složkou zemské kůry a dělíme je na dvě základní skupiny, a to toxické a esenciální kovy [11,12].

Esenciální kovy působí u organismů jako nutrienty a v přiměřených koncentracích bývají nezbytné pro jejich funkčnost. Některé z nich však mohou být po překročení přípustného limitu jedovaté (např. Cu, Zn, Co, Mn, Fe ...). Druhá skupina, toxické kovy, je pro živé organismy nebezpečná už ve velmi malých koncentracích (Pb, Cd, Hg, Cr, As, ...). Je zapotřebí rozlišovat pojmy toxické a těžké kovy. Často se používají jako synonyma, avšak jejich význam není stejný, jelikož ne všechny těžké kovy musí být toxické [1,11,12,13].

Tyto látky se mohou do životního prostředí dostat dvěma způsoby. Přirozeným zdrojem těžkých kovů jsou mateřské horniny a jejich rudy, jejichž zvětváním se mohou uvolňovat zejména do půd a povětrnostními vlivy i do vod. Velký podíl na vysokých koncentracích těžkých kovů v ŽP má i lidstvo. Zdroje jako metalurgický průmysl, spalování fosilních paliv a odpadků, prašné povozy (automobilová doprava obecně) a průmyslové procesy spolu s jinými zapříčiňují kontaminaci ve všech složkách ŽP. Tabulka 2.1 ukazuje, s jakými látkami se můžeme setkat v různých odvětvích průmyslu či výroby [12,13].

Tab.2.1: Zdroje těžkých kovů [11]

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



Každý těžký kov disponuje svým specifickým geochemickým cyklem, který je závislý na okolních podmínkách. Například snížené pH půdy (vlivem kyselých dešťů nebo jinak) má velký vliv na uvolňování, transport těžkých kovů a jejich následné přijímání rostlinami či vyplavování do podzemních vod. Po vniku kovů do vodního prostředí probíhají reakce jako rozpouštění, srážení, sorpce a vznik komplexních sloučenin. Z hlediska největšího rizika pro ŽP a zdraví živých organismů, včetně lidí, jsou za nejnebezpečnější látky této kategorie považovány kadmium, rtuť, olovo, arzén a chrom (zařazeny na listinu EPA – Hazardous substance priority list) [1,12,13].

Kontaminace životního prostředí těžkými kovy je starost, která trápí lidstvo celosvětově hlavně kvůli jejich odolnosti, biochemickým koloběhům a ekologickým rizikům, která mohou způsobovat. Velké množství antropogenně vzniklých těžkých kovů z měst, zemědělských i průmyslových oblastí se dostává do vodního prostředí, kde jsou tyto látky transportovány, ukládány v sedimentu nebo bioakumulovány v potravních řetězcích, což může způsobovat problémy bentickým organismům, rybám i lidem. Bioakumulace je velice nebezpečná schopnost některých konkrétních kovů (Hg, Se, Ca, Pb a jiných) a její nejlepší prevencí je detekce těžkých kovů v sedimentech a dravých rybách. Proč je tomu tak, si vysvětlíme v další kapitole věnující se samotné rtuti [12,13,14].

Nejčastěji se těžké kovy v povrchových vodách dostávají do sedimentu a ukládají se s organickou hmotou (negativní elektrický náboj), oxidy Fe/Mn, sulfidy a jílem. Nejsou však svázané se sedimentem věčně a mohou být vlivem změny podmínek v toku (teplota, pH) nebo fyzického/biologického narušení uvolněny do vodního sloupce jako volné ionty. Logicky se těžké kovy vázané v pevné fázi ukládají zejména v místech s nízkou nebo nulovou rychlostí vody (nádrže, rybníky, dolní části toků). Je důležité tyto sedimenty analyzovat zvláště v místech, která slouží jako zdroje odběrů vody pro vodárenské účely, protože nám mohou leccos napovědět o znečištění v daných lokalitách [13,14,15].

Sloučeniny kovů jsou ve vodě přítomny v rozpustných i nerozpustných formách. Jejich typické chemické formy jsou buď jednoduché kationty/anionty nebo anorganické i organické komplexní sloučeniny. Rozpustné formy a jednoduché kationty kovů představují pro ryby a jiné vodní organismy větší riziko než komplexní a nerozpustné sloučeniny, protože mohou do jejich těl přecházet přímo. Složitější struktury mohou být však nebezpečné taky, jelikož při změně hydrochemických/hydrobiologických podmínek mohou jednodušší a toxičtější sloučeniny uvolňovat. Přímá akutní toxicita je tedy dána hlavně koncentrací jednoduchých volných iontů [12].

## **2.2 Některé vybrané těžké kovy a jejich vlastnosti**

Následující řádky uvádějí základní informace o nejrozšířenějších těžkých kovech. Pojednávají o jejich přírodních i antropogenních zdrojích, chemických formách výskytu a potenciálním nebezpečí pro vodní organismy i člověka.



### a) Chrom

Tento prvek se v přírodě nejčastěji vyskytuje jako minerály chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) a krokotit ( $\text{PbCrO}_4$ ). Typicky antropogenními činnostmi, skrze které se dostává do ŽP, jsou mimo jiné odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, z kožedělného a textilního průmyslu. U člověka jsou toxické vlastnosti přičítány hlavně jeho šestimocné formě a jeho stabilnější podoba  $\text{Cr}^{\text{III}}$  je naopak nebezpečná hlavně pro ryby. Při akutní otravě sloučeninami chromu je porušován respirační epitel žaber ryb, což vede k jejich dušení. Lidé se po intoxikaci chromu potýkají se záněty kůže, které se mohou vyvinout až v chronické vředy nebo akutní dermatitidu. Vzhledem k tomu, že je chrom  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  alergen, způsobuje průduškové astma [1,11].

### b) Mangan

Mangan bývá většinou přítomen společně s železnými rudami. Ve vodním prostředí se vyskytuje jak v rozpuštěné, tak i v nerozpuštěné formě, přičemž nabývá oxidačních stupňů II, III, IV a může se vázat i organicky. Ve vodách se zvýšeným obsahem železa najdeme většinou i nadprůměrné koncentrace manganu, které mají značný vliv na organoleptické vlastnosti vody. Zajímavým procesem je vertikální stratifikace manganu v nádržích a jezerech (oxidačně-redukční proces), kdy je mangan uvolňován ze sedimentu a rozptylován po celém objemu nádrže. Typicky (jako většina těžkých kovů) se váže na jílové částice. Tento prvek je esenciální pro živočichy i rostliny, avšak v případě jeho inhalace může na člověka působit neurotoxicky, poškozovat respirační systém nebo způsobovat třes. Toxicita manganu při požití je v porovnání s inhalací jeho par mizivá [1,11].

### c) Železo

Mezi nejrozšířenější rudy železa řadíme pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), magnetovec ( $\text{Fe}_3\text{O}_3$ ) a siderit ( $\text{FeCO}_3$ ). Na formu výskytu železa rozpuštěného/nerozpuštěného ve vodách má vliv pH, oxidačně-redukční potenciál a přítomné komplexotvorné látky. V anoxických podmínkách (podzemní vody, dna nádrží, ...) nabývá železo oxidačního stupně II, zatímco u vody s bohatým zastoupením kyslíku je nejstabilnější ve formě  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Železo je nenahraditelnou, esenciální složkou pro většinu organismů. Jeho nedostatek se může kriticky projevit například snížením přísunu kyslíku do buněk (následná anémie, poškození jater, cukrovka, ...), zatímco přebytek může vést až k Alzheimerově či Parkinsonově chorobě. Pro ryby mohou být nebezpečné sloučeniny železa a železité bakterie, které mohou během zimní sezóny (za nízkého pH a koncentrace kyslíku) snižovat respirační schopnost žaber [1,11].



**d) Nikl**

Nikl doprovází obvykle v minerálech jiné prvky jako jsou arsen, antimon či síra. Antropogenně se dostává do vod hlavně odpadními vodami z povrchových úprav kovů a barevné metalurgie. Může se však uvolňovat i z poniklovaných částí rozvodných sítí. Jeho nejtypičtější chemickou formou je téměř vždy anorganický  $Ni^{II}$ . Nikl a jeho sloučeniny způsobují vážné zdravotní komplikace. Mezi nejzávažnější patří rakovina dýchacích cest (potenciální karcinogen), která může vzniknout důsledkem inhalace jeho toxických par. To, jak budou sloučeniny niklu toxické pro vodní organismy, záleží zejména na fyzikálně chemických vlastnostech vody. Nejcitlivějšími vodními organismy na sloučeniny niklu jsou pravděpodobně měkkýši [1,11].

**e) Měď**

Nejčastější přírodní zdroje mědi bývají sulfidy (např. chalkopyrit  $CuFeS_2$ ), které se po rozkladu mohou vyplavovat do podzemních vod. Odpadní vody z povrchové úpravy kovů či algicidní přípravky (k hubení řas) řadíme zase mezi mnohé antropogenní zdroje tohoto těžkého kovu. Pro měď je charakteristické, že může v povrchových vodách v závislosti na jejich složení nabývat rozličných chemických forem, zejména v komplexních sloučeninách. Sloučeniny mědi jsou využívány jako prostředky hubící řasy, ačkoliv mohou být toxické i pro další organismy ve vodním prostředí, kterým způsobují dýchací potíže. V tomto případě se spíše spoléhá na nerozpustné sloučeniny mědi, které do těl ryb nepronikají tak snadno. Pro člověka může být měď nepříjemná hlavně tím, že silně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody už při velmi malých koncentracích [1,11].

**f) Zinek**

Zinek bývá, jako běžná součást hornin, půd a sedimentů, často obsažen v rudách jako sfalerit ( $ZnS$ ) nebo smithsonit ( $ZnCO_3$ ). Do povrchových vod se tento prvek antropogenně dostává z atmosféry skrze depozice, které mívají původ ve spalování fosilních paliv nebo ve zpracování zinkových rud. Nádoby, potrubí či pozinkované kovy obecně mohou uvolňovat zinek do vody, což může způsobit problémy vodním organismům, které jsou na tento kov mimořádně citlivé. Zinek je v porovnání s ostatními těžkými kovy hygienicky málo závadný. Jako esenciální stopový prvek pro organismy i rostliny má řadu kladných biologických i biochemických funkcí. Stejně jako měď může však ve vyšších koncentracích způsobovat nepříjemnou chuť vody [1,11].



### **g) Arsen**

Arsen svou podstatou ani kovem není. Do skupiny těžkých kovů je však řazen, protože se chová velmi podobně. Tento prvek je v přírodě často součástí sulfidů (arsenopyrit, realgar, ...) a v malých množstvích doprovází i většinu jiných, po jejichž zvětrávání si nachází cestu do povrchových i podzemních vod. Člověk napomáhá zvyšováním jeho koncentrací v ŽP skrze OV z průmyslu těžby a zpracování rud, z koželužen, výroby barviv či aplikace insekticidů a herbicidů. Arsen se ve vodě vyskytuje nejčastěji ve sloučeninách v oxidačních stupních V nebo III (toxičtější forma), které mohou být biochemicky transformovány na methylderiváty (methylarsen, dimethylarsen, ...) zejména v eutrofních vodách. Dále je typickým příkladem těžkého kovu se schopností kumulace v sedimentu a také bioakumulace v tělech vodních živočichů, kde se však přeměňuje na látky, které pro člověka po konzumaci rybního masa působí téměř netoxicky. Otravy arsenem v minulosti probíhaly spíše vinou špatně upravené pitné vody. Chronická intoxikace arsenem se projevuje ztrátou tělesné hmotnosti, zraku a zvýšenou slinivostí [1,11].

### **h) Kadmium**

Tento potenciálně karcinogenní i teratogenní prvek bývá přítomen ve stejných rudách jako chemicky blízký zinek. Antropogenně vniká do povrchových vod skrze OV z galvanického pokovování, výroby baterií Ni-Cd a výplachem z půd hnojených některými fosforečnanovými hnojivy. Do atmosféry se uvolňuje při spalování některých plastů či fosilních paliv. Kadmium nepatří mezi esenciální prvky, naopak ho řadíme mezi silně toxické, nebezpečné jedy. Jako jiné toxické těžké kovy se taktéž kumuluje v sedimentu a biomase, ve které setrvává velmi dlouho (ještě déle než rtuť). Většinu obratlovců se kadmium ukládá ve vnitřních orgánech (ledviny, játra), které následně poškozují. Mimo způsobování poruch centrální nervové soustavy má kadmium při dlouhodobé expozici u některých druhů ryb negativní vliv i na dospívání, líheň a vývoj plůdků [1,11].

### **i) Olovo**

Galenit (PbS), nejrozšířenější olověná ruda, nepodléhá chemické ani biochemické oxidaci, a tak je olovo z něj uvolňováno a hromaděno v zásobách podzemní vody jen velmi málo. Dřívější hlavní zdroje olova v ŽP jako výfukové plyny z vozidel nebo olověné části vodovodů dnes vzhledem k prevenci již nepovažujeme za dominantní. Olovo se dostává do vod i do jiných složek ŽP také z OV zpracoven rud, barevné metalurgie či ze sklářského průmyslu. Kvůli vysokému akumulacímu koeficientu sloučeniny olova disponují vysokou schopností akumulace v biomase (methylderiváty) a sedimentech, ve kterých může být jeho



obsah až o čtyři řády větší než ve vodě. Toxicita olova pro ryby a jiné vodní organismy je závislá zejména na rozpustnosti jeho sloučenin, koncentraci vápníku a hořčíku ve vodě. Za alkalických podmínek je jejich rozpustnost nižší, a tudíž jsou méně toxické. Intoxikace ryb se projevuje, podobně jako u výše zmíněných prvků, respiračními problémy a poškozením nervové soustavy. U lidí se hromadí olovo především v kostech, působí neurotoxicky a je považováno za potenciální karcinogen [1,11].

**j) Rtuť**

Rtuť patří k nejnebezpečnějším a nejtoxičtějším těžkým kovům vůbec. Vzhledem k tomu, že se tato práce věnuje hodnocení zatížení pražských potoků rtutí, je na místě si tento prvek popsat detailněji v následující kapitole.



## 3. RTUŤ V TEKOUČÍCH POVRCHOVÝCH VODÁCH

### 3.1 Základní vlastnosti rtuti, její zdroje a výskyt

Rtuť v elementární podobě je známa již od starověku jako stříbrnolesklý kov s neobvyklými fyzikálními vlastnostmi. Za pokojové teploty je kapalná (jediný kapalný kov za těchto podmínek) a vypařuje se, má extrémně velkou hustotu a je velmi dobrým vodičem elektrického proudu (tepla však ne). Taje při teplotě  $-38,83$  °C a její teplota varu je  $356,73$  °C. Patří do skupiny toxických těžkých kovů [1,4,5,16,17,18].

Rtuť se přirozeně vyskytuje ve všech složkách životního prostředí, v její elementární podobě ji však v přírodě najdeme zřídka. Častější je její výskyt ve sloučeninách. Nejznámější rudou s obsahem rtuti je cynabarit (HgS), známý také pod názvem rumělka. Rtuť se vyskytuje společně i s některými sulfidickými rudami, přičemž se uvolňuje do atmosféry jejich pražením (např. pražením HgS v proudu vzduchu se získává průmyslově). U vyvěřelých a sedimentárních hornin se koncentrace rtuti pohybují v rozpětí 10-50 ng/g, zatímco rumělka obsahuje až 86,2 % rtuti [1,4,5,16].

Do všech složek životního prostředí se může rtuť uvolňovat z přírodních zdrojů např. zvětráváním minerálů, sopečnou činností, lesními požáry, vypařováním z oceánů, z mokřadů nebo z antropogenních zdrojů. Obsah rtuti v životním prostředí v důsledku činnosti člověka se odhaduje na 60 až 80 % celkové rtuti. Mezi konkrétní zdroje antropogenní rtuti řadíme např. spalování uhlí a jiných fosilních paliv, výrobu chloru, výluh z hlušiny v lokalitách s aktivní i ukončenou těžbou rtuti, výluh z odpadů obsahujících sloučeniny rtuti na skládkách, spalování odpadů ve spalovnách, kremaci (rtuť v plombách), vypouštění kontaminovaných komunálních vod, výrobu cementu, tavení kovů, odpady z chemického průmyslu, používání fungicidně upravených semen a těžbu vzácných kovů amalgamací [4,5,18].

Do povrchových vod se může rtuť dostat skrze atmosférické depozice s obsahem škodlivin vzniklých spalováním fosilních paliv. Dalším možným zdrojem jsou beze sporu odpadní vody z úpraven rud nebo jiných průmyslových podniků, kde probíhá např. elektrolýza NaCl amalgámovým způsobem či organická syntéza. Zemědělství je také jedním ze zdrojů rtuti v povrchových vodách především v důsledku splachu rtuťnatých pesticidů (hlavně fungicidů), konzervačních prostředků a prostředků k moření osiva. V nich totiž bývají často zastoupeny organortuťnaté sloučeniny. K vyšším koncentracím rtuti v tocích mohou přispět také sedimenty a půdy, které jsou či byly dlouhodobě v kontaktu s vodou kontaminovanou rtutí například po povodních [1,5,17,18].

Rtuť a její sloučeniny se řadí mezi jedny z nejtoxičtějších látek vyskytujících se ve vodních ekosystémech. Vysoká toxicita rtuti zapříčinila v historii zákazy či omezení některých prostředků na její bázi, což se projevilo na obrazu dnešního životního prostředí. I přes omezování těžby a používání rtuti však v současné době uniká do ŽP cca dvojnásobné až třínásobné množství rtuti, než tomu bylo v 18. století [1,4,5].



### 3.2 Chemické formy rtuti a její bio-geochemický cyklus

Rtuť se vyskytuje pouze v omezeném počtu oxidačních stupňů ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{I+}$ ,  $\text{Hg}^{II+}$ ). Přesto může být součástí velkého množství chemických sloučenin o rozličných fyzikálních/chemických vlastnostech i toxicitě. Nejdůležitější chemické formy jsou elementární (kovová) rtuť, rtuťné ( $\text{Hg}^{I+}$ ) a rtuťnaté ( $\text{Hg}^{II+}$ ) anorganické formy rtuti a organokovové sloučeniny (methylrtuť, ...) [1,4,5,19].

Elementární rtuť je jediným kovem, který je při normální teplotě v kapalném skupenství, což je zapříčiněno velmi nízkým bodem tání. Tento prvek má poměrně vysokou tenzi par (velmi jedovatých), které bývají téměř vždy jednoatomové. Nejčastější sloučeniny jednomocné rtuti jsou halogenidy obsahující neobvyklý iont  $\text{Hg}_2^{2+}$  (dva atomy rtuti jsou na sebe vzájemně vázány, což se navenek elektrochemicky jeví jako jednomocná rtuť). Z nich můžeme jmenovat například kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), který je méně toxický než ostatní soli rtuti, protože se hůře rozpouští ve vodě (2 mg/l při 25 °C). Dříve byl využíván v lékařství, dnes už se od jeho využití upustilo. Dvojmocná rtuť je typická pro vytváření daleko většího množství chemických sloučenin než rtuť jednomocná. Radíme mezi ně oxidy, sulfidy, halogenidy, soli silných oxokyselin (dusičnany, chloristany a sírany) a spoustu koordinačních sloučenin o stálých sulfidických vazbách. Známé jsou také slitiny rtuti obecně nazývané amalgámy, z nichž některé (slitiny Hg-Ag-Sn-Cu) se používají v zubařství [1,4,17,18,19,20,21,].

Organokovové sloučeniny rtuti jsou složeny z jednoho nebo dvou uhlovodíkových zbytků navázaných na atom kovu za tvorby sloučenin typu  $\text{RHgX}$  nebo  $\text{RHgR}$ . R v tomto případě představuje uhlovodíkový zbytek (nejčastěji  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - nebo  $\text{C}_6\text{H}_5$ -) a X aniont (nejčastěji halogenid, dusičnan, sulfid nebo síran). Tyto sloučeniny často vznikají v ŽP mechanismem neenzymatického přenosu methylové skupiny z methylkobalaminu ( $\text{CH}_3\text{B}_{12}$ ) na  $\text{Hg}^{2+}$ . Tabulka 3.1 pro lepší přehlednost shrnuje chemické formy rtuti, jejich zástupce, vlastnosti i toxicitu [4,19].

Rtuť přítomná v ŽP může být transformována biotickou i abiotickou oxidací a redukcí, biologickými přeměnami mezi anorganickými a organickými formami rtuti a fotolýzou organických sloučenin rtuti. Tyto přeměny sloučenin rtuti probíhají ve všech složkách ŽP [4].

Stejně jako ostatní prvky má i rtuť svůj bio-geochemický cyklus. Ten zahrnuje uvolnění rtuti ( $\text{Hg}^0$ ) a jiných nově vzniklých těkavých sloučenin rtuti (např.  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) z půd, hornin, povrchových a odpadních vod, obohacených o antropogenní emise, jejich transport za současné transformace atmosférou, ukládání sloučenin rtuti na částičky sedimentů nebo půdy, její absorpci živou přírodou, transformaci jednotlivých forem rtuti a jejich bioakumulaci (hromadění v tělech organismů) [4,5,19].



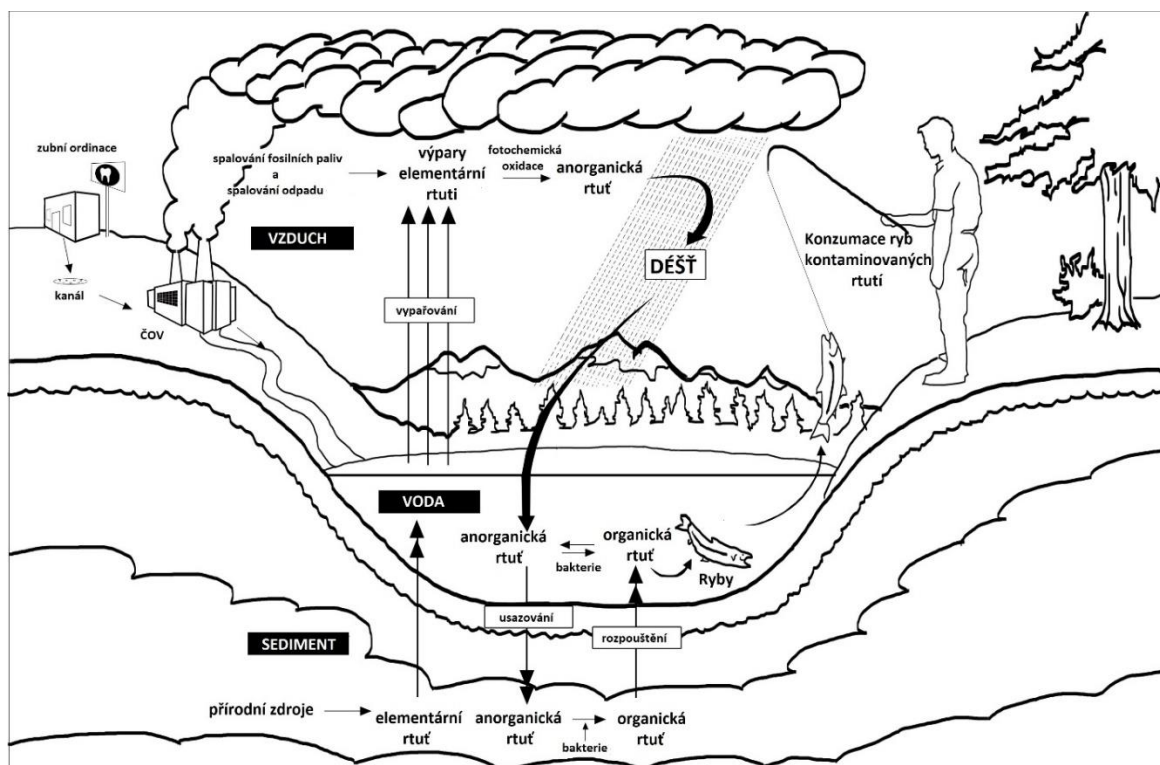


Tab.3.1: Přehled chemických forem rtuti [1,4,19]

Anorganické formy rtuti				
Chemická forma	Jiný název	Vlastnosti	Zástupci	Toxicita
Hg <sup>0</sup>	elementární/ kovová/atomární	vysoká tenze par, špatně rozpustná ve vodě	Samotná rtuť v podobě Hg <sup>0</sup> v různých skupenstvích	Dle expozice: ledviny, CNS, proniká placentou, oxiduje na Hg <sup>2+</sup>
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> *	rtuťné sloučeniny	málo rozpustné ve vodě, nestabilní	Kalomel (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), halogenidy	V gastrointestinálním traktu oxidovány na toxičtější Hg <sup>2+</sup>
Hg <sup>2+</sup>	rtuťnaté sloučeniny	dobře rozpustné ve vodě, tvoří komplexy, vysoká afinita k -SH skupině	oxidy, sulfidy (cynabarit), halogenidy, soli silných oxokyselin, komplexy, amalgámy	Akumulace v ledvinách a játrech; poškozují ledviny a gastrointestinální trakt
Organické formy rtuti				
RHgR nebo RHgX a jiné	Organokovové sloučeniny rtuti	ve vodě málo rozpustné, lipofilní, bioakumulativní	Sloučeniny alkylrtuti (MeHg <sup>+</sup> , EtHg <sup>+</sup> ,...), sl.alkoxyalkylrtuti, sl. arylrtuti, dialkylové a diarylové sl. rtuti (Me <sub>2</sub> Hg,...)	Neurotoxické, embryotoxické i genotoxické účinky; bioakumulace v potravních řetězcích
* Rtuť vystupuje ve sloučeninách formálně jako dvoumocná. V některých sloučeninách jsou však dva atomy rtuti navzájem vázány, a tak se navenek elektrochemicky jeví jako sloučeniny jednomocné rtuti.				

V atmosféře je přes 95 % rtuti v elementární (kovové) podobě. Zůstává zde od 6 dnů až po 2 roky a bývá nejčastěji oxidována ozonem, přičemž vzniká za spolupůsobení hydroxylových radikálů oxid rtuťnatý. Oxidované formy rtuti jsou navázány na částice v atmosféře a odváděny prostřednictvím dešťových srážek nebo suchých depozic zpět na zem. Sloučeniny rtuti mohou být dále oxidovány nebo redukovány peroxidem vodíku, chlornanem, organickými peroxy-sloučeninami nebo radikály vyskytujícími se v atmosféře. Organokovové sloučeniny rtuti podléhají v atmosféře fotolýze (rozkladu světlem). Atmosférická rtuť většinou globálně cyklí na patřičné zemské polokouli, ale může být i deponována vlivem pohybu vzduchu do velkých vzdáleností od zdroje [1,4].

Cyklus rtuti je neustále opakován. Pouze část rtuti je navázána do nerozpustných sloučenin (často velice složitých) nebo akumulována v potravních řetězcích, a tudíž není její navrácení do atmosféry možné. Pro nevratné navázání rtuti v biosféře jsou významné thiové skupiny (-SH), které se vyskytují především v hydrofobní frakci rozpuštěné organické hmoty v podobě huminových a fulvových kyselin. Bio-geochemický cyklus rtuti je zjednodušeně popsán na obrázku 3.1 [1,4].



Obr.3.1 – Bio-geochemický cyklus rtuť [22]

### 3.3 Chemické formy rtuť ve vodních ekosystémech

Výskyt a transport rtuť a jejich sloučenin ve vodních ekosystémech se poněkud liší od jiných těžkých kovů kvůli vysoké tenzi par kovové rtuť a vysoké reaktivitě jejich iontů se sloučeninami obsahující koncové alkylové (CH<sub>3</sub>-) a thiolové (SH-) skupiny. Potenciál distribuce sloučenin rtuť ve složkách ŽP (v atmosféře, vodě, sedimentu nebo biotě) je dán hlavně podobností vlastností dané chemické formy rtuť s vlastnostmi složky ŽP. Chemické formy rtuť v daném prostředí závisí zejména na jeho chemickém a mikrobiologickém složení (koncentrace kyslíku, pH, redoxní podmínky, množství rozpuštěného uhlíku a sirných sloučenin, mikroorganismů atd.) společně s teplotou a přítomností volných radikálů [1,4,5].

Rtuť se ve vodních ekosystémech nachází v mnoha rozličných chemických formách o různých chemických, fyzikálních i toxikologických odlišnostech. Pro sedimenty a povrchové vody bývá rtuť nejčastěji přítomna v oxidačním stavu Hg<sup>II+</sup>, a to vázaná hlavně na ligandy s thiolovými skupinami (-SH). U organokovových sloučenin se v biologických materiálech nejčastěji vyskytují halogenidy methylrtuť, které výrazně tíhnou k akumulaci v potravních řetězcích, hlavně pak právě ve vodních ekosystémech. Na transport a procentuální zastoupení rtuť v povrchových vodách a sedimentech má vliv především konečná forma sloučenin rtuť a také jejich sorpce na částičky sedimentu (zvláště ty s velkým obsahem železa a hliníku). Adsorpce rtuť klesá s rostoucí koncentrací chloridových iontů v prostředí [1,4,5,18].



Mezi anorganické formy rtuti rozpuštěné ve vodě patří především elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  (malé množství), dále  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ ,  $[\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}]^0$  a chlorkomplexy. V kontinentálních přírodních vodách se v závislosti na složení vody nejčastěji vyskytuje dihydroxortuťnan a při vyšších koncentracích chloridů také komplex  $[\text{HgCl}]^0$ . V odpadních vodách mimořádně bohatých na chloridy (např. z elektrolýzy NaCl) a v mořské vodě se rtuť vyskytuje převážně jako tri- a tetrachlorortuťnan, přičemž koncentrace jednoduchého iontu  $\text{Hg}^{2+}$  je zanedbatelná. Rtuť se tedy chová v těchto případech jako aniont a z toho je také potřeba vycházet při návrhu způsobu jejího odstranění [1].

Z organických forem výskytu se nejčastěji setkáme se sloučeninami alkylrtuti, především v podobě methylderivátů (např. chlorid methylrtuti  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  a těkavá dimethylrtuť  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ). Přeměna anorganických forem rtuti na organické a naopak probíhá zejména biochemickou cestou v závislosti na oxidačně-redukčních podmínkách, teplotě, hodnotě pH, aktivitě mikroorganismů a přítomnosti organických látek. Kationt methylrtuti  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  existuje ve vodném roztoku jako komplex  $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$  s kovalentní vazbou mezi atomy rtuti a kyslíku. Jeho zastoupení je však ve většině případů minoritní. Rovnováha mezi jmenovanými sloučeninami je závislá na složení vody a jejím pH. Za určitých podmínek může ve vodě dominovat  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  nebo i  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  (za vyšších koncentrací chloridů). Toxicita jednotlivých forem se liší. Tyto methylderiváty jsou obsaženy většinou v rybách, kde mohou tvořit až 95 % celkové rtuti [1,5].

Rtuť tvoří velmi stabilní komplexy s huminovými látkami, které ve velké míře ovlivňují mobilitu rtuti v prostředí, např. mezi přírodními vodami, půdou a sedimenty (adsorpce rtuti např. na rašelinu a usazení na dně toku). To se týká i vylučování málo rozpustných sloučenin rtuti. V úvahu přichází i redukce iontových forem rtuti na elementární těkavou rtuť. Kromě toho mají huminové látky také vliv na methylaci a bioakumulaci. Z tuhých fází je nutno zmínit především  $\text{HgO}$  a za přítomnosti sulfidické síry velmi málo rozpustný  $\text{HgS}$ , čehož se může využít při odstraňování rtuti z OV srážením. Malá rozpustnost  $\text{HgS}$  je příčinou imobilizace rtuti (ukládání v sedimentech) v anaerobních podmínkách hypolimnia a sedimentů (což nemusí platit při vysokém pH). Koncentrace rtuti v sedimentu se mění s hloubkou [1,4,5].

Při analýze přírodních vod s obsahem rtuti se rozlišují tyto formy stanovení: rozpuštěná elementární rtuť, celková rozpuštěná rtuť, reaktivní rtuť (slabě vázaná v komplexech, ...) a nerozpuštěná rtuť. Vzhledem k tomu, že je pro rtuť charakteristické se adsorbovat na pevné částice, bývají nejvyšší koncentrace právě nerozpuštěné rtuti [4].

### 3.4 Koncentrace rtuti v povrchových vodách a jejich sedimentech

Pokud se budeme zajímat o koncentrace rtuti v českých povrchových vodách, můžeme vycházet z aktuálních i starších měření. Například v šumavských jezerech byly naměřeny během devadesátých let minulého století průměrné koncentrace rtuti od 0,011  $\mu\text{g/l}$  do 0,095  $\mu\text{g/l}$ . Průměrné koncentrace rtuti v labské vodě v profilu Děčín byla v roce 1999 0,06  $\mu\text{g/l}$  s maximem 0,1  $\mu\text{g/l}$ , přičemž



průměrná koncentrace v sedimentovatelných plaveninách činila v daném profilu 3,1 mg/kg. V městských OV je možné najít koncentrace rtuti řádově až v jednotkách  $\mu\text{g/l}$ . O něco vyšší jsou hodnoty v OV z odsiřovacích stanic tepelných elektráren (do 1 mg/l), z elektrolýzy amalgamovým způsobem (jednotky mg/l) či z některých provozů chemického průmyslu. Připomeňme si, že normy environmentální kvality stanovují přípustné znečištění povrchových vod v ČR maximálně 0,07  $\mu\text{g/l}$  rozpuštěné rtuti a jejich sloučenin. Obsahy celkové rtuti se aktuálně ve vodách zatížených pouze pozářovou kontaminací pohybují v desetinách až desítkách ng/l, avšak vodní zdroje nacházející se v blízkosti dolů na těžbu barevných kovů a rtuti dosahují úrovní až tisíckrát větších [1,23].

V sedimentech jsou obsahy celkové Hg nejčastěji v desítkách až stovkách  $\mu\text{g/kg}$ . V průmyslových oblastech mohou obsahy celkové rtuti v sedimentech dosahovat jednotek miligramů, v blízkosti dolů na těžbu barevných kovů a rtuti až g/kg. V České republice není jednoznačně stanovena limitní hodnota rtuti obsažené v sedimentu povrchových vod. Např. *Vyhláška 257/2009 Sb.*, o používání sedimentů na zemědělské půdě, stanoví limitní hodnotu rtuti v sušeném sedimentu 0,8 mg/kg. Tento limit však není vypovídající pro TPV, protože je stanoven pro sediment, který je určen pro využití na zemědělské půdě. *Nařízení vlády č.23/2011 Sb.* obsahovalo normu environmentální kvality (celoroční průměrnou hodnotu) pro obsah rtuti v sedimentu, která činila 0,470 mg/kg (týkající se zrnitostních frakcí pod 20  $\mu\text{m}$ ). Toto nařízení však bylo po několika letech zrušeno a nahrazeno aktuálním *Nařízením vlády č. 401/2015 Sb.*, ve kterém se zachoval již jen limit rtuti pro biotu. Směrnice Evropského parlamentu a rady 2008/105/ES je dokumentem, ze kterého vychází evropské země při řešení této problematiky. Píše se v něm, že pokud členské země EU nevyužijí NEK pro sediment/biotu, musí zavést přísnější NEK pro vodu, aby se dosáhlo stejné úrovně ochrany [23,25,26,26,27].

Pokud chceme nějakým způsobem zhodnotit stav povrchových vod z říčního sedimentu, musíme porovnat naše data se zahraničními limity, které jsou však mnohdy přizpůsobeny jiným podmínkám. Agentura pro ochranu životního prostředí (EPA) v USA v roce 2000 vydala dokument *Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guideline*, ve kterém stanovila hranice škodlivosti různých látek pro organismy obývající sediment na základě limitů z předešlých let. Pro rtuť v sedimentu byla stanovena hodnota PEC (probable effect concentration – koncentrace pravděpodobné škodlivosti) **1,06 mg/kg**. Naopak byly stanoveny i koncentrace, do kterých vodním organismům žádné nebezpečí nehrozí. My zde využijeme limit LEL (lowest effect level) **0,2 mg/kg**. Pro srovnání budou v této práci využity i kanadské limity IQGS (Interim sediment quality guidelines) **0,17 mg/kg** (srovnatelný s EPA LEL) a PEL (Probable effect level) **0,486 mg/kg**. Využijeme zde i holandskou cílovou hodnotu TV (Target value) **0,3 mg/kg**, což je nejvyšší koncentrace, do které je sediment ještě funkčně využitelný pro lidské potřeby, rostliny i organismy [27,28,29,30,31,32].

Jedním z cílů této diplomové práce je vyhodnotit aktuální zatížení pražských potoků Rokytky a Botič rtuť skrze analýzu sedimentu a vody. Odběry, zpracování vzorků, samotnou analýzu a výsledky popisují další kapitoly práce.

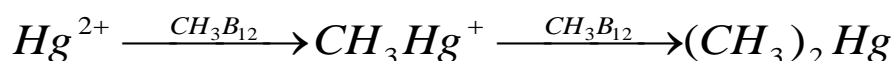


### 3.5 Methylace a demethylace rtuti

Sloučeniny rtuti ve vodách podléhají chemickým i biochemickým změnám. Velice časté jsou oxidace, redukce a transformace anorganicky vázané rtuti na organickou a naopak. Z toxikologického hlediska je však jedním z nejdůležitějších biochemických procesů methylace anorganické rtuti [1,4,5].

Některé mikroorganismy jsou schopny methylovat anorganickou  $Hg^{2+}$  na sloučeniny methylrtuti ( $CH_3Hg^+$ ) a dále až na dimethylrtuť ( $(CH_3)_2Hg$ ). Mechanismus methylace rtuti zahrnuje neenzymatickou přeměnu rtuťnatých iontů methylkobalaminovými sloučeninami za přítomnosti různých typů mikroorganismů (druhy bakterií z rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Methanobacterium*, *Pseudomonas*; sulfát redukující bakterie hlavně v mořských vodách), vyskytujících se v sedimentech, a to za nejlepších podmínek při pH 4,7. Rtuť je pro většinu bakterií toxická, takže výše zmíněné organismy jsou schopny odolávat stresu způsobeným toxickým kovem. Jakými mechanismy se bakterie toxicitě rtuti brání, nejsme zatím schopni popsat [4,5,18].

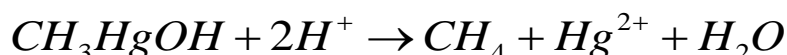
Rychlost tvorby methylrtuti je závislá na koncentraci methylkobalaminových sloučenin, koncentraci  $Hg^{2+}$ , přítomnosti organických i anorganických komplexotvorných látek, koncentraci kyslíku ve vodě při aerobní methylaci, na teplotě vody, na množství a druhu mikroorganismů, pH a redoxních podmínkách vodního systému. Methylace  $Hg^{2+}$  může být omezena většími koncentracemi DOC (rozpuštěného organického uhlíku), protože v tomto případě se rtuť v podobě  $Hg^{2+}$  adsorbuje na organické částice a již není přístupná pro mikrobiální methylaci. Popisovaný proces můžeme vyjádřit tímto způsobem:



Methylační a transmethylační reakce jsou typické i pro jiné kovy (As, Se, Sn, Pb,...). Methylace největšího rozsahu probíhá především v sedimentu obsahujícím velké množství bakterií za anaerobních podmínek. V kapalné fázi (v samotné vodě) probíhá methylace taktéž, avšak už ne tak intenzivně. Její průběh je možný i v aerobních podmínkách (např. v aktivovaném kalu) [1,4,5].

Důležité je zmínit i fakt, že se můžeme setkat i s abiotickou methylací (čistě chemickou reakcí). Probíhá v těch místech, kde se nepředpokládá biologická aktivita mikroorganismů (polární oblasti, svrchní vrstvy atmosféry, ...). Přeměna anorganických sloučenin rtuti je dosažena transmethylací, tedy přenosem methylové skupiny z jedné sloučeniny na druhou. Donory methylových skupin jsou nejčastěji disociované fluvokyseliny a huminové kyseliny [5].

Stejně jako přeměna anorganické rtuti na organickou v povrchových vodách probíhá i opačná reakce zvaná demethylace, jejíž výsledkem je rozklad alkylderivátů rtuti na anorganické sloučeniny. Jako příklad demethylace můžeme jmenovat například fotolýzu. Ve srovnání s biotickou methylací je demethylace daleko náročnější proces, avšak nedosahuje takového významu. Může se jednat například o následující reakci:



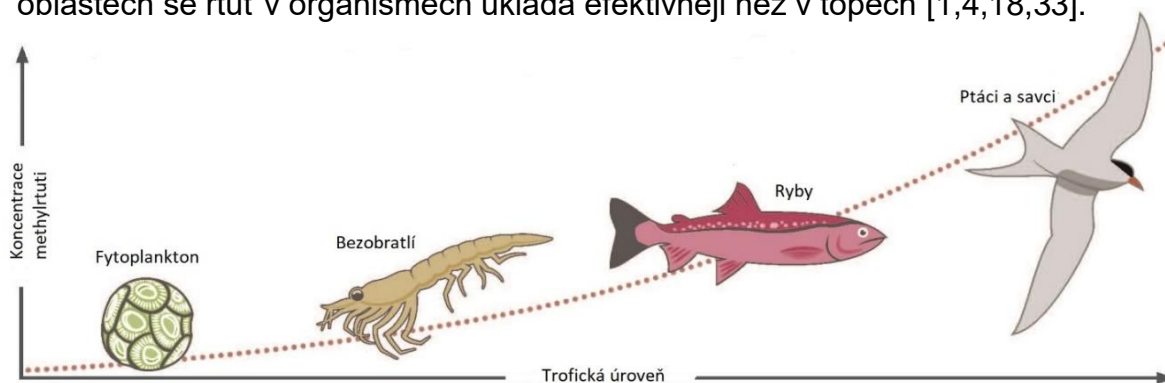


Methylderiváty se ve vodě rychle kumulují a sorbují do biomasy, sedimentů a komplexních sloučenin, což se projeví ve vodě na nižších koncentracích než u celkové rtuti (asi o řád). Proto se množství organicky vázané rtuti nesleduje v povrchových a užitkových vodách, ale v sedimentech a biomase vodních organismů [1].

### 3.6 Bioakumulace

Organokovové sloučeniny rtuti snadno pronikají biologickými membránami díky vysoké bioakumulační schopnosti. Vodní organismy přijdou do styku se sloučeninami rtuti buď přímo prostřednictvím vody (popřípadě sedimentu) nebo se tento těžký kov dostane do jejich těl skrze potravu. Rozpuštěné sloučeniny rtuti mohou být přejímány z vody adsorpcí nebo absorpcí přes povrch těla vodních organismů nebo jejich respirační orgány. V případě příjmu methylrtuti skrze potravu dochází nejprve k jejímu uvolňování rozkladem potravy v žaludku a střevech [4,18].

Obsah celkové rtuti i methylrtuti ve vodních organismech se zvyšuje společně s trofickou úrovní potravní pyramidy. Zástupce nejnižší příčky potravinové pyramidy (například bezobratlý organismus) bude vykazovat daleko menší koncentrace celkové rtuti přítomné v podobě methylrtuti než zástupce na jejím vrcholu (například piscivorní pták), což je názorně zobrazeno na obrázku 3.2. Zajímavostí je, že křivky závislosti bioakumulace methylrtuti na trofické úrovni živočichů se liší v jednotlivých částech Země. V severských oblastech mají křivky strmější charakter než v lokalitách rovníku. Z toho vyplývá, že v severních oblastech se rtuť v organismech ukládá efektivněji než v topech [1,4,18,33].



Obr.3.2 – Souvislost bioakumulace methylrtuti a potravního řetězce [33]

Rostliny přijímají rtuť přímo, nejvíce skrze kořenový systém, ve kterém je rtuť také nejvíce akumulována. Z půdy či sedimentu nebývá rtuť přijímána hlavně proto, že rostliny ji nejsou schopny uvolnit ze stabilních komplexů s huminovými kyselinami. Rostliny s rozsáhlejší povrchovou plochou (např. řasy) mají větší tendenci přijímat sloučeniny rtuti. To, jak rostliny přijímají sloučeniny rtuti, je ovlivněno i jinými faktory jako jsou pH sedimentu, šířka humusové vrstvy, aktivita a druhy mikroorganismů. Průměrně se koncentrace celkové rtuti ve vodních rostlinách pohybuje v rozmezí desítek až stovek  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Některé rostliny jsou



specifické pro jejich schopnost vázat velká množství  $\text{Hg}^{2+}$ , což bývá prakticky využitelné pro odstraňování těžkých kovů z ŽP. Mezi tyto rostliny řadíme třeba vodní kapradí [4].

Bezobratlé organismy nacházející se v sedimentu (zoobentos) mívají ve svých tkáních většinou vyšší koncentrace rtuti (desítky až tisíce  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) než bezobratlé organismy žijící ve vodním sloupci (desítky  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), což je vzhledem k vyšším koncentracím rtuti v sedimentu logické. Je pravděpodobné, že obsah rtuti v těle vodních organismů je závislý na teplotě, protože různé studie zaznamenaly sezónní změny. Svalovina bezobratlých organismů obsahuje procentuálně méně methylrtuti než svalovina ryb, protože se jim sloučeniny rtuti ukládají více do střev a skeletu a také proto, že jsou v potravinovém žebříčku na nižší příčce [4,5,18,33].

Rybám se v těle akumuluje rtuť pocházející jak z potravy, tak i z vodního prostředí. Ve svalovině dravých ryb tvoří více než 90% rtuti methylrtuť, která je převážně akumulována z potravy, avšak může být i přeměněna z anorganických forem činností střevních bakterií. Koncentrace rtuti v tělech ryb se zvyšují s jejich přibývajícím věkem, přičemž jsou opět závislé na ročních obdobích, což je přisuzováno změně teploty a také sezónnímu množství potravy. S klesajícím pH a rostoucím obsahem DOC je bioakumulace methylrtuti podporována, s rostoucí tvrdostí vody (vyšším pH) a vyšším obsahem kyslíku rtuť naopak methyluje méně. Poločas vyloučení methylrtuti z organismu ryb je cca 2,5 roku [1,4,5].

Největší množství methylrtuti ve svých tělech kumulují piscivorní vodní savci a ptáci vyskytující se na vrcholu potravní pyramidy. U savců se rtuť ukládá zejména do jater a ledvin. Ptákům se mimo játra a ledviny ukládá tento těžký kov i do peří, skrze které se však mohou rtuti částečně zbavit pelicháním. Peří je možné využít jako vzorkovací materiál, protože se obsah rtuti v něm obsažené více méně shoduje s jejím obsahem v tkáních ptáků. I když se methylrtuť ukládá savcům a ptákům do jater, její konečné koncentrace v nich bývají nižší než ve svalovině díky probíhajícím demethylačním procesům [4].

Pro vyspělé země je povinností pravidelně kontrolovat obsah celkové rtuti ve svalovině ryb. **Nařízení Evropské komise č.1881/2006/ES**, stanovuje maximální limit rtuti ve svalovině ryb, který činí 0,5 mg/kg čerstvé hmotnosti pro všechny ryby, kromě těch, u kterých je v nařízení povoleno až 1 mg/kg (štika obecná, mečoun obecný, tuňáci, úhoři a jiné ryby) [4,34].

### 3.7 Toxicita rtuti

Rtuť je obsažena ve všech složkách životního prostředí a kvůli její relativně vysoké stabilitě a dlouhým cyklům přeměny může za příznivých podmínek kontaminovat i oblasti umístěny daleko od zdroje. Toxické účinky rtuti jsou známy již dlouhou řadu let a byly mimo jiné historicky využívány při aplikaci různých baktericidních a fungicidních prostředků. Například již velmi malá koncentrace  $\text{HgCl}_2$  (1mg/l) zastavuje růst bakterií [1,4].

Vzhledem k akumulaci rtuti v potravních řetězcích je jí věnována náležitá pozornost. Jednotlivé formy rtuti vykazují různé stupně toxicity, které se odvíjejí od



chemických/fyzikálních vlastností forem, množství látky, cest intoxikace a dob expozice. Rtuť může být škodlivá pro všechny formy života. V následujících řádcích si popíšeme, jak konkrétně působí na různé organismy [4].

Rostliny jsou po vystavení rtuti ohroženy sníženou syntézou chlorofylu, což se následně projevuje omezením fotosyntézy. Anorganické formy rtuti jsou škodlivé pro plasmové membrány rostlin, zatímco methylrtuť a její sloučeniny narušují metabolismy organel v cytoplasmě. Na to, jak toxické budou sloučeniny rtuti pro bezobratlé organismy, má vliv jejich vyspělost, teplota a pH vody, koncentrace rozpuštěné organické hmoty a koncentrace chemických forem rtuti [4].

U ryb se intoxikace neprojevuje většinou ničím jiným než malými hmotnostními přírůstky. Daleko více ohroženi jsou savci a ptáci, kteří se následně rybami živí. Toxické účinky rtuti (především methylrtuti) jsou závislé na množství kontaminované potravy, úrovni konzumovaných ryb v potravním řetězci (dravci disponují vyššími koncentracemi rtuti), hmotnosti konzumentů a jiných. U ptáků se projevují toxické účinky rtuti především problémy s reprodukcí, změnou chování a vyšší úmrtností embryí. Na první pohled jsou intoxikovaní jedinci zesláblí, nemotorní, mají zčernalé peří a staví menší hnízda. Při pitvách uhynulých ptáků se dá intoxikace sloučeninami methylrtuti dokázat drobnými poraněními na ledvinách a játrech. Mořští ptáci jsou na otravy MeHg méně náchylní než suchozemští zástupci. U savců, živících se rybami, se projevuje otrava sloučeninami methylrtuti podobně jako u člověka, tedy neurologickými účinky [1,4,5].

Sloučeniny rtuti jsou velmi nebezpečné i pro člověka. Nejčastější cesty expozice u lidí jsou inhalační, orální a dermální. Vystavení lidského organismu sloučeninám rtuti vede k imunologickým, neurologickým, reprodukčním, vývojovým, genotoxickým a karcinogenním účinkům, v nejhorším případě až ke smrti. Největší riziko negativních účinků methylrtuti na lidský organismus vzniká konzumací kontaminovaných ryb a jiných vodních živočichů. [1,4,5].

Inhalační expozice probíhá především skrze těkavé plynné formy rtuti jako je elementární rtuť  $Hg^0$  nebo její dialkylové organokovové sloučeniny (dimethylrtuť apod.), protože jsou snadno absorbovány plicemi. Může k ní docházet během odvrátávání starých amalgámových plomb nebo při spalování těl v krematoriích. Kovová rtuť zapříčiňuje zejména neurologické potíže, dušnost, nefrotický syndrom, ztrátu paměti i smrt, přičemž postihuje hlavně ledviny a centrální nervový systém. Toxicita po orální expozici rtuti je závislá hlavně na její chemické formě. Sloučeniny o malé rozpustnosti (např. sloučeniny jednomocné rtuti) vykazují menší toxicitu. Anorganické sloučeniny rtuti jsou povětšinou akumulovány v ledvinách a v buňkách gastrointestinálního traktu [4].

Organokovové sloučeniny rtuti jsou ještě nebezpečnější než anorganické (asi desetkrát více), protože mohou jednoduše pronikat bariérami krev-mozek a placentou (prenatální stádium je nejcitlivější období pro expozici MeHg) a ukládat se v ledvinách, játrech a vlasech. Největší újmu způsobují centrální nervové soustavě. U dospělých lidí škodí nejvíce oblastem mozku ovládajícím smysly a koordinaci. Methylrtuť je v lidském těle stabilní a na atomární rtuť se rozkládá až





po 44–80 dnech. Největší hromadné otravy organokovovými sloučeninami rtuti se staly v druhé polovině 20.století. Jedním z nejznámějších případů je dodnes intoxikace v japonském zálivu Minamata v roce 1953, kdy bylo otráveno 116 lidí (43 smrtelně) konzumací ryb, do jejichž těl se rtuť dostala skrze odpadní vody z chemického průmyslu. Obrázek 3.3 zachycuje obyvatele postižené touto tragédií. Dalším známým případem jsou otravy z let 1971-1972 na venkově v Iráku, kde lidé zkonsumovali chléb upečený ze semen pšenice, která byla ošetřena fungicidem obsahující metylrtuť [1,4,5,35].



*Obr.3.3 – Účinky kontaminace methylrtuť v japonském zálivu Minamata [36]*

Jak již bylo dříve zmíněno, rtuť se vyskytuje (nejen ve vodním prostředí) v mnoha chemických formách, které mívají rozdílnou toxicitu. Proto je důležité stanovovat ve všech složkách životního prostředí, zejména i potravinách, obsah nejen celkové rtuti, ale také koncentrace jejich dílčích organických i anorganických forem. Pro kompletní porozumění chování rtuti v životním prostředí je zapotřebí spolehlivých metod, které si poradí s nízkými koncentracemi rozličných forem rtuti, se složitou maticí biologických materiálů i se zrádnou toxicitou. Velmi důležité je také dodržovat pravidla při odběru, skladování a izolaci jednotlivých vzorků. Několika současným metodám stanovení rtuti ve vodních ekosystémech se věnuje následující kapitola [1,4].



## 4. METODY STANOVENÍ RTUTI V POVRCHOVÝCH VODÁCH

### 4.1 Odběr, skladování a příprava vzorků

V průběhu odběrů, uchovávání, přípravy i analýzy vzorků sedimentu nebo vody se může stát, že se změní jejich složení, což může zkreslit výsledky analýzy aktuálního stavu v konkrétních profilech vodních toků. Jak tedy zajistit, aby zůstal vzorek reprezentativní po celou dobu, od odběru až po jeho analýzu [4]?

Je třeba si uvědomit hned na začátku, zda bude našim cílem ze vzorků vyhodnocovat jednotlivé chemické formy rtuti nebo se budeme zajímat o celkové množství rtuti (v případě této práce). U analýzy konkrétních chemických forem se musí dbát na to, aby během odběrů, úpravy i transportu vzorků nedošlo jednak k poklesu celkového množství rtuti, tak i ke změně poměru jednotlivých chemických forem [4].

S poklesem celkového množství rtuti se můžeme setkat v důsledku její adsorpce na povrchu stěn odběrné nádoby nebo na povrchu částic rozpustné organické matrice. Dále se může určitá část rtuti odpařit skrze její těkavé chemické formy ( $\text{Hg}^0$ , ...) nebo transformovat. Změna poměru zastoupených sloučenin ve vzorku bývá nejčastěji způsobena transformací methylrtuti na anorganickou rtuť ( $\text{Hg}^{2+}$ ), v menší míře také opačnou reakcí. Přeměna atomární rtuti ( $\text{Hg}^0$ ) na anorganickou ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ve vzorcích neprobíhá téměř nikdy. Jednotlivé chemické formy disponují různými toxicitami, a tak se musí vzorky při odběru zakonzervovat tak, aby se během skladování neměnilo celkové množství rtuti ani poměr jejich forem [4].

Na stabilitu sloučenin rtuti ve vzorku mají kromě jeho složení a samotných chemických forem rtuti vliv mnohé fyzikální parametry, které se dají regulovat. Mluvíme o konkrétní skladovací teplotě, pH vzorku, iontové síle, materiálu skladovací nádoby a expozici slunečnímu záření. Chceme-li stanovovat jednotlivé chemické formy rtuti ve vodách, doporučuje se odfiltrovat rozpuštěnou organickou hmotu již přímo v odběrném profilu a změnit pH skrze okyselení za účelem zvýšení rozpustnosti chemických forem rtuti [4].

Stabilita vzorků vody se dále může zachovávat jejich zmrazením, uskladněním v ledničce v nádobách z PTFE nebo tmavého Pyrex skla. Další hojně využívanou možností je využívání konzervačních činidel. Mezi konzervační činidla, která jsou určena pro anorganickou rtuť, řadíme silné minerální kyseliny ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kombinované s oxidačními činidly ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ). Pro konzervaci organických sloučenin rtuti se využívají jiné látky. Například methylrtuť je nejčastěji konzervována methanolem nebo směsí  $\text{HCl}$  a  $\text{NaCl}$  [4].

V případě vzorků sedimentu a biologického materiálu je většinou využívána konzervace zmrazením v místě odběru. Před analýzou je vhodné vzorky sedimentu vysušit vakuovým vymrazováním (lyofilizací). U vzorků sedimentu v průběhu jejich skladování v laboratorních podmínkách hrozí dokonce až z 50 % methylace anorganické rtuti v nich obsažené [4].



#### 4.2 Metody stanovení celkového obsahu rtuti

Podstatou metod pro stanovení celkového obsahu rtuti ve vzorcích sedimentu či vody je převedení všech forem rtuti do jediné. Nejčastěji jsou dílčí formy převáděny na stabilní anorganickou rtuť v oxidačním stupni II, která je pak stanovena dle způsobu detekce buď přímo nebo snadněji po redukci na atomární rtuť. Samotná oxidace chemických forem rtuti na  $Hg^{2+}$  je prováděna silnými kyselinami (HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), oxidačními činidly v kyselém prostředí ( $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ , KBr/ $KBrO_3$ ), UV zářením nebo mikrovlnným zářením. Za neúčinnější postup je považována chemická oxidace za současného působení UV záření, tzv. fotooxidace [4].

Ke stanovení koncentrací rtuti se pak využívají metody jako:

- Atomová absorpční spektrometrie (AAS)
- Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)
- Atomová emisní spektrometrie (AES)
- Indukčně vázané plasma ve spojení s hmotnostní nebo optickou emisní spektrometrickou detekcí (ICP-OES)
- Neutronová aktivační analýza (NAA)
- Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)
- Nedestruktivní metody stanovení rtuti (rentgenfluorescenční spektrometrie – XRF, PIXE a laserová ablace ve spojení s MS) [4].

Některé technologie vyhodnocování celkové rtuti využívají tzv. metodu generování studených par. Ta spočívá v tom, že tenze par rtuti je i za laboratorní teploty dostatečně velká na to, aby se dala přímo měřit absorpce nebo fluorescence odpovídající koncentraci volných atomů rtuti. Probíhá to tak, že se dvojmocná rtuť v roztoku s pomocí různých činidel redukuje na elementární rtuť do podoby studených par, které jsou poté skrze speciální trubice vháněny do měřicí cely. V případě stanovení nízkých koncentrací se může rtuť zachycovat na amalgamátor, což je většinou sítko ze zlatého drátu nebo křemelina potažená vrstvou zlata a poté být vypuštěna do měřicí cely po zahřátí amalgamátoru na teplotu okolo 1000 °C [4].

Vzhledem ke složitosti výše vyjmenovaných metod si zde do detailu vysvětlíme pouze princip stanovení celkového obsahu rtuti skrze speciální analyzátor AMA 254, který byl využit pro analýzy rtuti ve vodě a sedimentu pro tuto diplomovou práci.

#### 4.3 Advanced Mercury Analyser AMA 254

Tento speciální jednoúčelový analyzátor, vyráběný v České republice již na konci minulého století, se zaměřuje na přímé stanovení celkového obsahu rtuti z kapalných i pevných vzorků za využití metody atomové absorpční spektrometrie





po výstup z měřících kyvet zahřát na teplotu 120 °C, aby se předešlo kondenzaci vody [4,35,36].

Po ukončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty následuje měření zachyceného množství rtuti. Nejprve probíhají procesy ke správnému nastavení měřících mechanismů (korekce, zesílení signálového zesilovače, ...). Následně již může být rtuť uvolněna z amalgamátoru krátkým ohřevem (chladicí čerpadlo jej hned poté dostatečně rychle ochladí). Oblak měřících par je unášen nosným plynem (v tomto případě kyslíkem) přes první měřící kyvetu, ve které je měřen první peak. Poté je všechna rtuť nashromážděna ve zpoždovací nádobce (pokles mezi peaky) a z ní je vypouštěna do druhé, tentokrát kratší měřící kyvety za zaznamenávání druhého peaku. Měření je tedy prováděno dvakrát s odlišnou citlivostí, přičemž poměr citlivosti první a druhé kyvety je cca 15:1 (celkový dynamický rozsah je 0,05 – 600 ng Hg). Všechna data jsou následně posílána do řídicí jednotky, kde jsou naformátována uživateli pro další zpracování [4,37,38].

#### 4.4 Metody stanovení chemických forem rtuti

V této diplomové práci je cílem stanovit pouze celkový obsah rtuti ve vodě a sedimentu různých profilů pražských potoků, avšak je potřeba zmínit i některé metody, které dokáží stanovit samotné chemické formy rtuti.

Nejprve je nutné izolovat jednotlivé chemické formy z biologického materiálu, což je jeden z nejkomplicovanějších kroků analýzy, protože se musí zabránit jejich transformaci. Izolace z biologických materiálů se provádí kyselou nebo alkalickou hydrolyzou. Pro izolaci forem rtuti z matrice se dá využít postupů jako jsou mimo jiné destilace (s vodní párou nebo klasická), extrakce v systému kapalina – kapalina nebo moderní techniky (mikrovlnná extrakce, zrychlená extrakce rozpouštědlem, ...). Švédský chemik Gunnel Westöo například extrahoval chemické formy rtuti z ryb tak, že nejprve uvolnil chemické formy rtuti koncentrovanou HCl, poté extrahoval její sloučeniny do benzenu a nakonec je převedl zpět do vodné fáze s pomocí hydroxidu amonného a síranu sodného. Většina extrakčních metod vychází právě z Westöoeho poznatků, avšak využívá k izolaci jiné chemikálie. Obecně se jedná o poměrně složité a zdlouhavé procesy, a tak se obvykle volí jiná z výše uvedených metod [4].

Po izolaci chemických forem rtuti z původního vzorku je potřeba je rozlišit jednotlivě s využitím odlišností jejich chemických a fyzikálních vlastností. Dříve se využívaly selektivní jednokrokové extrakce, dvoukrokové redukce různými roztoky společně s využitím atomové absorpční nebo fluorescenční spektrometrie. Dnes analýza, která dokáže velmi citlivě stanovit všechny přítomné chemické formy rtuti, probíhá kombinovanými (tandemovými) technikami, které využívají separační metody jako plynovou/kapalinovou chromatografii nebo kapilární elektroforézu v kombinaci s prvkově (i izotopově) selektivní detekcí. Plynová a kapalinová chromatografie jsou u této problematiky využívány nejčastěji [4].



## 5. CÍLE PRÁCE

Práce vztažené ke zhodnocení zatížení Botiče a Rokytky rtutí si můžeme rozdělit na dvě části, a to zpracování vzorků sedimentu, které byly již dříve odebrány (některé i analyzovány) a zpracování vzorků vody a sedimentu, které byly odebrány z Rokytky speciálně pro tuto diplomovou práci. Následující řádky popisují, co tyto části obnášely:

### a) Zpracování již dříve odebraných vzorků sedimentu z potoků Botič a Rokytky

Prvotně bylo zapotřebí zpracovat již vysušené vzorky sedimentu z obou potoků tak, aby mohla být provedena analýza. V tabulce 5.1 jsou uvedeny konkrétní informace o tom, kdy, z jakého toku a jakého profilu byly vzorky odebrány.

Tab.5.1: Přehled analyzovaného materiálu

Vodní tok	Datum odběru	Počet vzorků	Čísla profilů
Rokytky	22.3.2017	10	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Rokytky	1.6.2017	10	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Botič	13.4.2017	18	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18
Botič	10.2.2017	9	2,3,4,5,10,15,16,17,18

Pro každý z těchto vzorků sedimentu byla provedena zrnitostní analýza, tj. hmotnostní (procentuální) rozdělení do frakcí podle velikosti zrna. Z každé použitelné frakce (tj. o větší hmotnosti než cca 0,4 g) bylo následně odváženo konkrétní množství sedimentu do lodiček (dvojí opakování pro každou frakci), které již putovaly přímo do přístroje AMA 254 na analýzu koncentrací rtuti. **Analýza jednotlivých frakcí se prováděly abychom zjistili, jaké velikosti zrn preferuje rtuť při vazbě.**

V laboratoři byly zároveň k dispozici i starší vzorky sedimentu z Botiče, které již dříve analyzovali (zrnitostní analýza i vyhodnocení rtuti) kolegové Ing Kristýna Soukupová a Ing Luigi Piselli. Nabídla se tím zajímavá příležitost zjistit, zda se koncentrace rtuti ve vzorcích sedimentu uskladněných v laboratorních podmínkách v čase nemění (např. vypařováním). K tomu posloužila taktéž analýza skrze přístroj AMA 254.

**Cílem této části tedy bylo porovnat aktuální či novější výsledky se staršími (u Rokytky i Botiče) s přihlédnutím k místním i zahraničním limitům a posoudit stabilitu koncentrací rtuti v uskladněných vzorcích (zopakování analýzy po určitém čase).**



## **b) Vlastní odběry a zpracování vzorků vody a sedimentu z Rokytky**

Dne 7.11.2017 proběhly odběry vody a sedimentu v 11 již dříve určených a vzorkovaných profilech Rokytky na území a v okolí Prahy. Vzorky vody byly odebrány **ke stanovení koncentrací rtuti a jejich srovnání s normami environmentální kvality.**

Zároveň byl odebrán sediment z 10 profilů a ještě před jeho zamrazením byla provedena analýza celkového obsahu rtuti v mokřím sedimentu v trojím opakování z vybraných z profilů 4 a 8. U stejných profilů byla také měřena hmotnost celkového vzorku před i po sušení. **Toto měření proběhlo, abychom zjistili, zda během sušení vzorků sedimentu vakuovým vymrazováním (lyofilizací) nedochází ke ztrátě analytu.**

Po vysušení vzorků sedimentu lyofilizací byl pro každý z nich stanoven podíl organické hmoty, na kterou bývají těžké kovy často navázány. Dále byly vzorky síťovány na frakce <0,061mm, 0,061- 0,201 mm a 0,201 – 0,609 mm, byl stanoven hmotnostní podíl frakcí a byla analyzována rtuť (dvojitě opakování pro každý vzorek a každou frakcí), na AMA 254. **Cílem této analýzy bylo kromě porovnání z předchozího odstavce zjistit, jaká množství rtuti se aktuálně nacházejí v profilech Rokytky a zda nejsou jejich koncentrace škodlivé pro životní prostředí.**

Pro lepší porozumění postupu prací a jejich cílů bylo vytvořeno schéma, které je součástí Přílohy č.1.



## 6. METODIKA ZPRACOVÁNÍ A VYHODNOCENÍ VZORKŮ

Tato kapitola se věnuje detailnímu rozboru aktivit, které byly součástí vyhodnocování celkového obsahu rtuti v potocích Rokytky a Botič na území a v okolí hlavního města Prahy. Pojdme si popsat zkoumané toky a vyjmenovat činnosti, které bylo nutné vykonat k získání dat, jejich následnému vyhodnocení (v kapitole 7) a tím i splnění zadání této diplomové práce.

### 6.1 Popis sledovaných vodních toků

Tato práce je zaměřena na zkoumání aktuálního stavu koncentrací rtuti v sedimentu a vodě potoků protékajících územím hlavního města Prahy, konkrétně Rokytky a Botiče. Následuje krátký popis těchto vodních toků.

#### a) Rokytky

Tento 37,5 km dlouhý vodní tok odvodňuje území o rozloze 134,85 km<sup>2</sup> spadající pod povodí dolní Vltavy. Její dva stékající se prameny se nachází v prostoru Říčanského lesa mezi obcemi Tehov a Tehovec v nadmořské výšce 453 m n.m.. Rokytky se vlévá do Vltavy v pražské Libni v nadmořské výšce 185 m n.m. a je považována za nejdelší pražský potok, protože na území Prahy dosahuje až 31,5 km. Protéká skrze katastrální území Královice, Běchovice, Dolní Počernice, Kyje, Hloubětín, Hrdlořezy, Vysočany atd. a vlévají se do ní přítoky jako Říčanský, Běchovický, Hostavický, Prosecký potok nebo Malá Rokytky [39,40].

Na Rokytkce bylo v minulosti vybudováno velké množství rybníků (např. Kyjský rybník) a nádrží. Byla také využívána jako pohon pro mnohé mlýny. Její koryto prošlo v průběhu času značnými změnami. Na začátku 20. století bylo například napřímeno, prohloubeno a opevněno v délce od Hloubětína po Libeň. Dnes se Magistrát hl. města Prahy naopak snaží Rokytku revitalizovat (přiblížit ji k původnímu stavu) ve vícero úsecích [39,40].

Rokytky patří pod správu hl. města Prahy zastoupeného organizací Lesy hl. města Prahy na jeho území (v úseku 0,00 – 30,6 km) a pod Povodí Vltavy s.p. na území Středočeského kraje (úsek 30,6 – 37,5 km). Její údržba je zajišťována čištěním koryta, prořezáváním břehových porostů, sečením trávy podél břehů a odklizením černých sládek. Nejrozšířenějšími druhy ryb v Rokytkce jsou hrouzek obecný a jelec tloušť. Mezi obyvatele tůní řadíme mimo vážky a měkkýše skokana štíhlého, skřehotavého a ropuchu obecnou. Je nutno zmínit i bohatou vodní vegetaci, do které patří např. blatouch bahenní, kosatec žlutý, lekníny, stulíky a mnohé jiné [39,40].

V publikaci Plán dílčího povodí Dolní Vltavy vydané státním podnikem Povodí Vltavy a také na internetových stránkách podniku jsou k dispozici





vyhodnocení chemického a ekologického stavu Rokytky z roku 2015. Chemický stav, vyjádřený obsahem syntetických látek a kovů ve vodě, je zde vyhodnocen jako dobrý. Naproti tomu ekologický stav Rokytky byl vyhodnocen jako poškozený vinou nevyhovujícího makrozoobentosu. Celkový stav je tedy vyhodnocen jako nevyhovující [41,42].

Velký vliv na znečišťování Rokytky má městské odvodnění. Jen na území hlavního města Prahy je do ní zaústěno 17 výpustí z odlehčovacích komor (OK). Dále musí pojmout znečištění z OK Říčanska, z výpustí mnohých dešťových nádrží a zbytkové znečištění z pobočných a místních ČOV. Nemůžeme pominout také znečištění z oplachu veřejných komunikací (Pražský okruh, Štěrboholská spojka, ...) či vodních nádrží. Odběrné profily na Rokytkce jsou popsány v tabulce 6.1 [27,43].

Tab.6.1: Seznam odběrných profilů na Rokytkce

Označení	Popis profilu	GPS	Vzdálenost od pramene (km)
R1	pramen u obce Tehovec, situovaný v polích nedaleko lesa (původní prameniště zmeliorováno)	49.9796433N, 14.7244106E	0
R2	za obcí Tehovec, pod dopravou silně zatíženou silnicí Černokostecká, zde sveden povrchový odtok z komunikace	49.9895942N, 14.6992728E	2,4
R3	pod rybníkem Jureček v Radošovicích (část města Říčany)	50.0015625N, 14.6775394E	5,2
R4	za Říčany, v lesoparčíku lemujícím tok	50°0'24.408"N, 14°40'11.883"E	6,2
R5	v Běchovicích před malou vodní nádrží	50.0780781N, 14.6184164E	18,2
R6	Praha - Kyje, nad Kyjským rybníkem (před propustkem pod ulicí Broumarská), vedle pneuservisu	50.0991997N, 14.5525500E	25,1
R7	pod Kyjským rybníkem (v odběrném místě Lesů HMP)	50.0970231N, 14.5408344E	26,3
R8	Praha - Hrdlořezy, cca 10 m nad OK 33E Pod Táborem u zatáčky (ulice Pod Smetankou)	50.0936767N, 14.5124608E	28,4
R9	Praha - Hrdlořezy, cca 15 m pod OK 33E Pod Táborem u zatáčky (ulice Pod Smetankou)	50.0938586N, 14.5105508E	28,5
R10	Praha - Hloubětín, za revitalizovaným úsekem, pod Hořejším rybníkem (ulice k Náhonu, Kejřův mlýn)	50.1036028N, 14.5296653E	30,9
R11	Praha - Libeň, u ústí, cca 600 m nad protipovodňovými vraty (Stejskalova ul., U Rokytky č.156/15)	50.1086381N, 14.4731078E	35,8





obecná. Z bylin převládá kopřiva dvoudomá, krabilice mámivá a hluchavka skvrnitá. Část Botiče platí za významnou ornitologickou lokalitu [44].

Povodí Vltavy celkově považovalo stav Botiče v roce 2015 podle Vyhlášky č. 98/2011 Sb. jako nevyhovující, přičemž chemický stav byl vyhodnocen jako dobrý (kovy a syntetické látky v normě) a ekologický stav jako střední, což je o jeden stupeň lepší výsledek než v případě Rokytky. Nevyhovující stav byl zapříčiněn parametry: celkový fosfor, dusičnanový dusík, makrozoobentos a fytoobentos [42,47].

Mezi zdroje znečištění Botiče řadíme splach ze zemědělských oblastí v horní části toku, nádrže, dešťové výpusti obcí a splach ze silnic/dálnic. Za hlavního znečišťovatele na území hlavního města Prahy je považováno městské odvodnění, zejména 31 odlehčovacích komor, které ulehčují Ústřední čistírně odpadních vod při velkých deštích [48].

Lokality po délce Botiče, určené k odběru vody, sedimentu a jejich pozdější analýze jsou vyjmenovány a popsány v tabulce, která je součástí Přílohy č.2.

## 6.2 Odběr vody a sedimentu na Rokytce

Odběry vzorků proběhly dne 7.11.2017 v různých profilech po délce Rokytky směrem od pramene na území hlavního města Prahy i za ním. Podrobnější popis lokalit je popsán v tabulce 6.1.

Odběry proběhly v dopoledních hodinách. Je důležité zmínit, že v noci před odběry bylo zataženo s občasnými dešti, takže vodní stavy byly pravděpodobně navýšeny oproti standardním hodnotám.

Vzorky sedimentu byly nabírány do plastových krabiček různých velikostí plastovou naběračkou, a to konkrétně v profilech 1-10. Z profilu 11 nebyl sediment odebrán z toho důvodu, že se jedná o opevněné koryto v městské zástavbě, ve kterém se sediment vzhledem k velkým rychlostem vody nestihá usazovat. Na obrázku 6.2 je zaznamenán jeden z odběrů vzorku sedimentu.

Vzorky vody byly odebrány v každém z 11 profilů, a to vždy do plastových PE lahvíček o objemech 100 ml taktéž plastovou naběračkou. Lahvičky bylo před odběry nutné předem naplnit 1 ml kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) a 0,1 ml dichromanu draselného ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) pro konzervaci vzorků a zachování jejich reprezentativnosti (viz kapitola 4.1). Vzorky vody pro analýzu rtuti byly po převezení na fakultu uskladněny v prostředí s nízkou teplotou (v lednici) a vzorky sedimentu byly zmrazeny před sušením lyofilizací.



Obr.6.2 – Odběr sedimentu v profilu 10 Rokytky

### 6.3 Příprava vzorků před samotnou analýzou rtuti

Zatímco vzorky vody stačilo před analýzou koncentrací rtuti pouze vyndat z lednice, odměřit specifické množství (100  $\mu$ l) kalibrovanou nastavitelnou pipetou a vstříknout jej do měřicí lodičky, u sedimentu byl postup předpřípravy komplikovanější. Hluboce zmražené vzorky sedimentu byly vysušeny vakuovým vymrazováním (lyofilizací), poté byly síťovány na frakce <0,061 mm, 0,061 – 0,201 a 0,201 – 0,609 mm, byl stanoven hmotnostní podíl frakcí a byla analyzována rtuť (dvojí opakování pro každý vzorek a každou frakci) na AMA 254. Jednotlivé kroky jsou podrobněji vysvětleny a popsány v následujících řádcích.

#### a) Vakuové vymrazování (lyofilizace)

Lyofilizaci můžeme definovat jako difúzní proces využívající princip vakuového sublimačního sušení, při kterém dochází k přenosu hmoty a tepla na rozhraní pevné látky a plynu za teploty a tlaku pod trojným bodem vody. Prakticky probíhá tento proces tak, že led vyplňující kapiláry a póry daného materiálu může za specifické teploty a tlaku sublimovat rovnou do podoby vodní páry [48].

Tato metoda se využívá zejména ve farmacii/medicině k odvodnění látek různého charakteru (krevní plazma, ...) a k dlouhodobému uchování biologických látek, v potravinářském průmyslu i restaurátorství. Mezi největší výhody lyofilizace patří zachování chemických složek sušeného materiálu a snížení ztrát těkavých složek. Naopak nevýhodou je nutnost specializovaného přístroje, jehož náklady bývají velmi vysoké [49].



Nejprve se vlhký materiál (nebo již předmražený) pomalu zamrazí na nízkou teplotu (v našem případě - 20°C), aby zůstal pouze v pevné formě. Poté se sníží tlak vzduchu v zařízení na několik stovek Pa a je dodáno tolik tepla skrze nahřívavý povrch (vedení) nebo infračervené lampy (radiace), aby mohlo být sublimací odstraněno cca 95 % vody. Samotné sušení probíhá velmi pomalu (hodiny až dny), aby se sušený materiál neporušil. Vodní pára je zachytávána na chladičích nebo přiváděna na kondenzátor, kde je po zpětné fázové přeměně na led odstraňována. Pokud je zapotřebí docílit ještě suššího stavu (1 - 4 % vody v materiálu), může se provést i druhé sušení [49].

V tomto případě byly vzorky sušeny cca 4-5 dní v lyofilizátoru značky Christ Alpha 1-4, který je vyfocen na obrázku 6.3.



Obr.6.3 – Lyofilizátor Christ Alpha 1-4

## b) Zrnitostní analýza

Zrnitostní analýza, známá také jako síťový rozbor, se provádí u zrnitého materiálu proto, abychom zjistili, jak velký procentuální podíl z celkového vzorku tvoří zrna konkrétních velikostí, popř. pro vykreslení čáry zrnitosti.

Síťový rozbor byl zařazen do úpravy vzorků před stanovením koncentrací rtuti z toho důvodu, aby bylo možné zjistit, jaká množství rtuti se vážou na konkrétní velikosti zrn (frakce). Pro těžké kovy je totiž typické, že bývají navázány na nejjemnější frakce.



Samotná zrnitostní analýza proběhla na síťovacím stroji značky FRITSCH Analysette 3 Spart'an, který je na obrázku 6.4. Ten se skládá z vibračního stojanu s měřidlem času, kovového dna, skleněného víka, sady sít a upevňovacích řemenů se šrouby. Principem zkoušky je, že předem zvážený vzorek sedimentu je vždy nasypán na vrchní síto o největším průměru otvorů a po zapnutí vibrujícího přístroje jeho zrna postupně propadávají nebo jsou zachytávána na sítích s čím dál menšími otvory. Po 30 minutách vibrování jsou zváženy jednotlivé frakce a ze získaných dat se již může vykreslit čára zrnitosti. V tomto případě byla využita nylonová síta o velikostech otvorů 0,609; 0,201 a 0,061 mm. Zrna se tedy vždy rozdělila do čtyř frakcí o velikostech:

- < 0,061 mm – prach a menší (dle ČSN EN ISO 14688-1)
- 0,061 – 0,201 mm – jemnozrnný písek
- 0,201 – 0,609 mm – střednězrnný písek
- > 0,609 mm – hrubozrnný písek a větší



*Obr.6.4 – Pracovní plocha v průběhu zrnitostní analýzy*

Hmotnost byla měřena u všech frakcí menších než 0,609 mm. Tato velikost zrn vymezuje celkový vzorek k analýze, větší velikosti se neanalyzují. Již zvážený sediment byl vždy nasypán plastovou lžičkou do malých plastových lahviček s označením konkrétní frakce. U některých frakcí vzorků (většinou < 0,061 mm) nebylo získáno dostatečné množství pro analýzu. V těchto případech pak ve výsledcích chybí data.



### c) Vážení sedimentu do měřících lodiček

Poslední činností před samotnou analýzou koncentrací rtuti bylo navážení konkrétního množství sedimentu do kovových lodiček. Do každé lodičky (vždy dvojí opakování pro jednu frakci vzorku) bylo plastovou lžičkou naváženo cca 200 mg ( $\pm 10$  mg) sedimentu. U vzorků Rokytky ze dne 7.11.2017 byl navážen sediment před i po zrnitostní analýze (analýza koncentrací rtuti v jednotlivých frakcích i v celkovém vzorku). U ostatních vzorků byly dále váženy už jen jednotlivé frakce. K vážení byla využívána přesná laboratorní váha značky KERN ARJ 220-AM, která je vyfocena na obrázku 6.5.



Obr.6.5 – Laboratorní váha KERN ARJ 220-AM

### 6.4 Analýza rtuti na přístroji AMA 254

Obsluha přístroje AMA 254 musela vždy proběhnout chronologicky podle následujících zásad:

- 1) Zajištění přístupu kyslíku (přenosového média) otočením kohoutu kyslíkové bomby a zkontrolování tlaku na barometru (hodnota 2 bary).
- 2) Zapnutí přístroje AMA 254.
- 3) Zapnutí počítače a spuštění programu AMA 254.
- 4) Vyčkání 15-20 minut na stabilizaci analyzátoru, tj. zajištění podmínek nutných pro fungování přístroje jako jsou dostatečný tlak kyslíku na vstupu analyzátoru (gas flow), dostatečná teplota katalytické pece (catalyst temperature) a dostatečná teplota kyvety (cuvette temperature). Kontrola v servisním panelu Analyser.



- 5) Spuštění kontrolní analýzy pro 100 $\mu$ l vodovodní vody s časovými parametry 60/150/45. Parametr 60 je doba sušení vzorku v sekundách. K uvolnění veškeré rtuti ze vzorku je potřeba nejméně 120 s, po kterých dosáhne spalovací pec maximální možné teploty. Obecně je lepší používat dobu rozkladu vzorku 150 s (prostřední parametr), po které dosáhne maximální možné teploty i lodička uvnitř spalovací trubice. Posledním parametrem je doba čekání, která se volí 45 s. Pokud je naměřená výsledná absorbance vyšší než 0,003 ( $\pm 15\%$ ), musí být analýza opakována. Většinou k dosažení správné absorbance stačily 3-4 analýzy.
- 6) Ověření platnosti kalibrace tak, že se provede analýza o parametrech 60/120/45 předem připraveného roztoku rtuti (100 $\mu$ l) o známé koncentraci (1,0 ppm Hg). Výsledkem analýzy má být stejné množství rtuti, jaké bylo nadávkováno do lodičky, tedy 1 ppm ( $\pm 15\%$ ).
- 7) Zopakování celého kroku 5) z toho důvodu, aby došlo k vyčištění přístroje od stop rtuti pocházejících ze standardů použitých k ověření platnosti kalibrace v předchozím kroku. Po tomto kroku již může začít samotná analýza sedimentu/vody
- 8) K analýze koncentrací rtuti ve vzorcích vody je nutné vždy vstříknout pipetou 100 $\mu$ l do lodičky a zadat stejné parametry jako u uvedení přístroje do chodu, tedy 60/150/45.
- 9) U analýzy sedimentu vkládáme vždy lodičky s materiálem o hmotnosti cca 200 mg. Parametry volíme tentokrát 15/300/45, dle doporučení metodického postupu výrobce analyzátoru. Vzorky sedimentu již byly vysušeny v lyofilizátoru, a proto již postačí krátká doba sušení 15 s. Naopak delší musí být doba rozkladu vzorku. Čas čekání zůstává stejný jako u vody.
- 10) Analýza jednoho vzorku trvá cca 10 minut. Jedná se o časově náročnou aktivitu. Kromě manuálního vkládání vzorků do přístroje je možné využít i automatického dávkovače. Ten se skládá z karuselu (otočného kola s kapacitou 44 lodiček) a otočného ramena, které přemísťuje lodičky z karuselu do přístroje a po analýze ven. Dávkovač je však možné využít jen při analýze pevných vzorků. Při čekání na analýzu v karuselu by se totiž mohla vypařovat voda z lodiček a dojít tak ke změně měřeného objemu, což by se projevilo na nepřesnosti výsledků.
- 11) Lodičky po analýze vody i sedimentu musí být vždy propláchnuty vodou a zahřáty na takovou teplotu, aby byly odstraněny všechny zbytky z předešlé analýzy. Žihání lodiček nad plamenem je zobrazeno na obrázku 6.6.





Obr.6.6 – Žihání měřící lodičky nad plamenem

- 12) Po skončení analýzy nejprve ukončení programu AMA 254. Tím se vypne topení všech pecí.
- 13) Po 20-30 minutách vypnutí počítače a poté přístroje AMA 254.
- 14) Uzavření přívodu kyslíku [37,38].

### 6.5 Zpracování dat

Přístroj AMA 254 po analýze vždy zaznamenal výsledky stávající z hmotnosti vzorku, absorbance, hmotnosti rtuti ve vzorku, koncentrace celkové rtuti ve vzorku a statistických parametrů. Pro každý vzorek sedimentu i vody (popř. pro každou frakci sedimentu) byla provedena analýza o dvou opakováních, ze kterých se poté aritmetickým průměrem počítala průměrná koncentrace rtuti pro vzorky sedimentu, jeho frakcí či vody:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

kde :  $\bar{x}$  ... Průměrná koncentrace rtuti pro měření o n opakováních [mg/kg]

$x_n$  ... Dílčí n-tá měřená koncentrace rtuti [mg/kg]

n ... Počet opakování (zde 2)

Výsledky prvního a druhého opakování se mnohdy lišily v řádech desetin, setin či tisícín mg/kg, a proto bylo potřeba zavést parametr, který by odlišil chybová



měření. V tomto případě byla stanovena relativní směrodatná odchylka, která byla počítána tímto způsobem:

$$rsd = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_n - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} * 100$$

kde : *rsd* ... Relativní směrodatná odchylka [%]

$\bar{x}$  ... Průměrná koncentrace rtuti pro měření o *n* opakováních [mg/kg]

$x_n$  ... Dílčí *n*-tá měřená koncentrace rtuti [mg/kg]

*n* ... Počet opakování (zde 2) [37].

V případě, že byla vypočtená odchylka měření o dvou opakováních větší než 20 %, muselo být měření provedeno znovu, aby se docílilo přesnějších výsledků. Tato hodnota vychází z Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) [50].

Konečné výsledky koncentrací pro každý vzorek sedimentu byly vždy dva, a to **Spočtený celkový obsah rtuti (COR)** a **Změřený COR**. *Spočtený COR* byl získán váženým průměrem vztaženým na průměrné koncentrace rtuti pro každou frakci a procentuální zastoupení frakcí. Vycházelo se ze vzorce:

$$\bar{x} = \frac{x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_n p_n}{p_1 + p_2 + \dots + p_n}$$

kde :  $\bar{x}$  ... Spočtený celkový obsah rtuti ve vzorku [mg/kg]

$x_n$  ... Dílčí *n*-tá měřená koncentrace rtuti [mg/kg]

$p_n$  ... Procentuální zastoupení *n*-té frakce [%]

*Změřený COR* byl vždy stanoven jako aritmetický průměr měření o dvou opakováních, čehož se využilo např. u stanovení koncentrací rtuti ve vodě nebo v celkových vzorcích sedimentu.

## 6.6 Podíl organické hmoty

Těžké kovy se v sedimentu často vážou mimo jiné i na organickou hmotu díky její komplexotvorné aktivitě a negativnímu elektrickému náboji umožňujícímu adsorpci. Vyšší koncentrace rtuti v sedimentu jsou často doprovázeny právě i zvýšeným obsahem organické hmoty, která je jedním z předpokladů vzniku nebezpečných sloučenin methylací. Proto byla do této DP zahrnuta i metoda *ztráty žiháním*, která dává představu o podílu organické hmoty v sedimentu [51,52].

Ztráta žiháním je metoda, která poskytuje rychle a jednoduše přibližné údaje o obsahu organických látek v pevném vzorku. Podstatou metody je, že vzorek sedimentu (cca 1 gram) je v peci vystaven vysoké teplotě (550 °C), při které dochází ke spálení (ztrátě) veškeré organické hmoty (i zcela nerozložené) a



ostatních méně důležitých látek o zanedbatelném množství (vázaná voda, ...) [51,52].

Katedrou byla dodána data pro výpočet ztráty žíháním (hmotnosti vzorků před a po žíhání) vzorků sedimentu Rokytky odebraných 7.11.2017. Z poskytnutých dat byly spočteny podíly organické hmoty podle následujícího vzorce:

$$POH = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 [\%]$$

kde POH ... podíl organické hmoty [%]

$m_1$ ... původní hmotnost vzorku [g]

$m_2$ ... hmotnost vzorku po vyžíhání [g] [52].

Celá tabulka s výsledky je součástí Přílohy č.3.

## 6.7 Hodnotící kritéria

Jako hodnotící kritéria pro vzorky vody jsou v této práci využity česká norma environmentální kvality (NEK) v podobě nejvyšší přípustné koncentrace pro rtuť a její rozpuštěné sloučeniny **0,07 µg/l** a také limity Agentury pro ochranu životního prostředí (EPA) Spojených států CCC (chronická koncentrace) **0,77 µg/l** a CMC (akutní koncentrace) **1,4 µg/l**.

*Spočtené COR* vzorků sedimentu byly taktéž srovnávány s následujícími, zejména zahraničními limity. I přesto, že v současné době není v ČR legislativou stanoven žádný limit pro koncentrace rtuti v sedimentu, je zde použita dnes již neplatná NEK-RP z Nařízení vlády č.23/2011 Sb. **0,470 mg/kg** určená pro zrnitostní frakce menší než 20 µm. Jako doplňující kritéria jsou využity limity EPA USA PEC **1,06 mg/kg** a LEL **0,2 mg/kg**, kanadské ISQG **0,17 mg/kg**, PEL **0,486 mg/kg** a také limit využívaný v Holandsku TV **0,3 mg/kg**. Podrobnější popis těchto kritérií se nachází v kapitole 3.4.



## 7. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

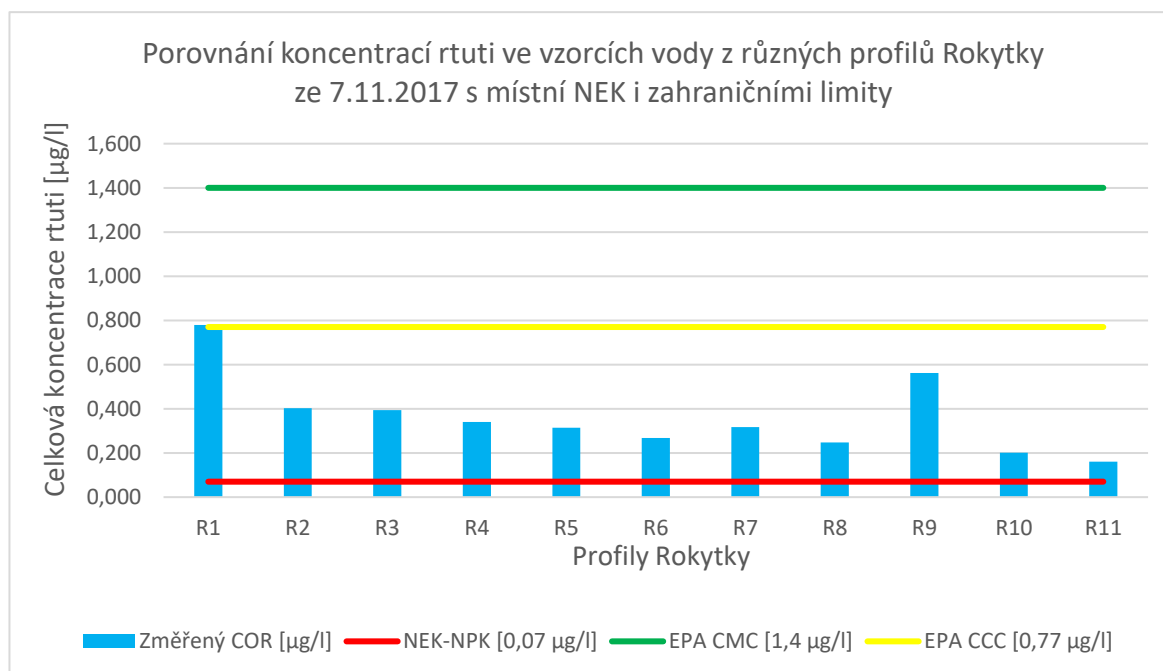
### 7.1 Hodnocení aktuálního zatížení vody z Rokytky rtuť

Výsledky analýzy rtuť ve vodě z Rokytky z odběru 7.11.2017 jsou zaznamenány v tabulce 7.1. Kompletní tabulka je součástí Přílohy č.5.

Tab.7.1: Celkové obsahy rtuť (COR) ve vodě Rokytky (7.11.2017)

Profil	Objem V1	Koncentrace Hg V1	Objem V2	Koncentrace Hg V2	Rel.směr.odchylka	Celkový obsah rtuť
[-]	[ $\mu$ l]	[ppb= $\mu$ g/l]	[ $\mu$ l]	[ppb= $\mu$ g/l]	[%]	[ppb= $\mu$ g/l]
1	100	0,761	100	0,797	3,27	<b>0,779</b>
2	100	0,398	100	0,406	1,41	<b>0,402</b>
3	100	0,401	100	0,387	2,51	<b>0,394</b>
4	100	0,340	100	0,340	0,00	<b>0,340</b>
5	100	0,300	100	0,327	6,09	<b>0,314</b>
6	100	0,300	100	0,236	16,89	<b>0,268</b>
7	100	0,338	100	0,295	9,61	<b>0,317</b>
8	100	0,263	100	0,232	8,86	<b>0,248</b>
9	100	0,531	100	0,593	7,80	<b>0,562</b>
10	100	0,213	100	0,189	8,44	<b>0,201</b>
11	100	0,183	100	0,138	19,83	<b>0,161</b>

Výsledná data jsou znázorněna a porovnána s příslušnými limity (graf 7.1).



Graf 7.1: COR ve vodě Rokytky (7.11.2017)

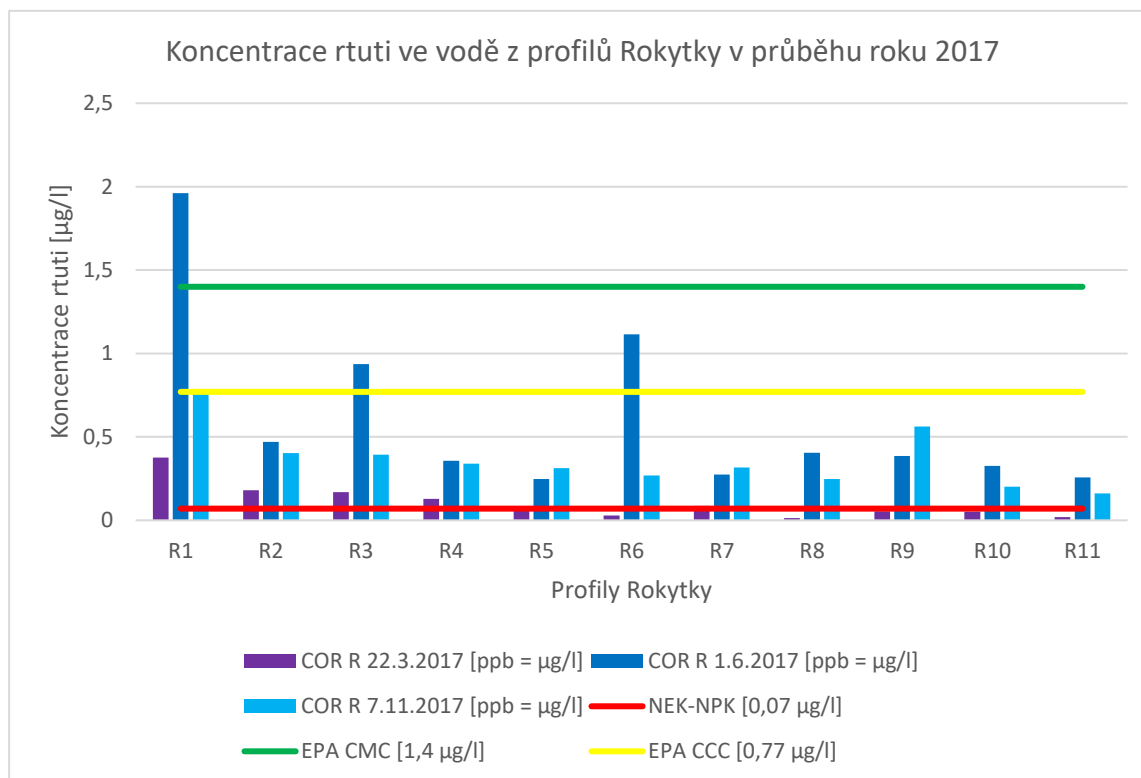


Výsledky ukazují, že limit NEK vycházející z Nařízení vlády č.401/2015 Sb. byl ve vzorcích vody ze všech 11 profilů překročen, což značí buď velmi špatný stav Rokytky nebo přísné kritérium dané českou legislativou. Méně přísný americký limit EPA CCC byl těsně překročen pouze v jednom případě (v profilu 1), zatímco limit akutní toxicity EPA CMC nebyl překročen ani jednou. Dle amerických standardů by tedy voda v Rokytce z hlediska koncentrací rtuti v ní byla až na jednu výjimku v pořádku. Ve vodě z profilů 1 a 9 se nachází nápadně více rtuti než v ostatních případech. Profil 1 je situován v polích nedaleko lesa, a tak je pravděpodobné, že vyšší koncentrace rtuti ve vodě jsou zapříčiněny splachem nebo infiltrací ze zemědělské plochy ošetřené látkami s obsahem rtuti (fungicidy, pesticidy, prostředky na moření osiva, konzervační prostředky...). Naopak vyšší koncentrace rtuti v profilu 9 je pravděpodobně způsobena přítokem z výpustě odlehčovací komory 33E (Pod Táborem). Této hypotéze nahrává i fakt, že profil 8, umístěný několik metrů nad odlehčovací komorou, vykazuje cca o polovinu menší koncentrace rtuti. Několik hodin před odběrem navíc přšlo a zbylý malý výtok z výpustě OK dokazuje, že k ulehčení stoce došlo.

Když zhodnotíme vodu dle nedávno novelizované normy ČSN 75 7221, musíme vzorky ze všech profilů zařadit do třídy V ( $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$ ), která značí velmi silně znečištěnou vodu vhodnou jen pro silně nevyvážený ekosystém. Nutno však dodat, že tato norma vyhodnocuje stav povrchových vod z dlouhodobého hlediska z většího množství vzorků, takže zařazování zde nemá vypovídající hodnotu.

## 7.2 Hodnocení zatížení vody Rokytky rtutí z dlouhodobého hlediska

Jak je na tom vlastně voda z Rokytky z dlouhodobého hlediska? Z výsledků kolegů dřívějších dat (22.3., 1.6. 2017 [53]) a nově naměřených hodnot byl vykreslen graf 7.2, který popisuje koncentrace rtuti v Rokytce v průběhu půl roku. Tabulka, ze které graf vychází, je součástí Přílohy č.4. V březnu 2017 byly koncentrace rtuti v Rokytce na velmi nízkých hodnotách, přičemž v některých profilech dokonce i splňovaly NEK. O tři měsíce později se však koncentrace ve velké míře zvýšily, pravděpodobně vlivem poklesu vodních stavů a menších úhrnů srážek (22.3. přšlo, 1.6. bylo slunečno), což je typické pro teplejší měsíce. Extrémní obsahy rtuti byly naměřeny v profilu 1 (vývod z polí), v profilu 3 (pod rybníkem Jureček) a v profilu 6 (nad Kyjským rybníkem). Výsledky z listopadu jsou pak všeobecně mírnější než v červnu 2017, přičemž tentokrát nebyly naměřeny tak extrémní hodnoty jako v předešlém případě. Přesto se koncentrace rtuti v profilech 1 a 9 vyšplhaly poměrně vysoko. Z grafu tedy vyplývá, že se koncentrace rtuti v Rokytce v průběhu přelomu jara a léta zvýšila a poté se na podzim ustálila na zvýšených hodnotách [51,53].

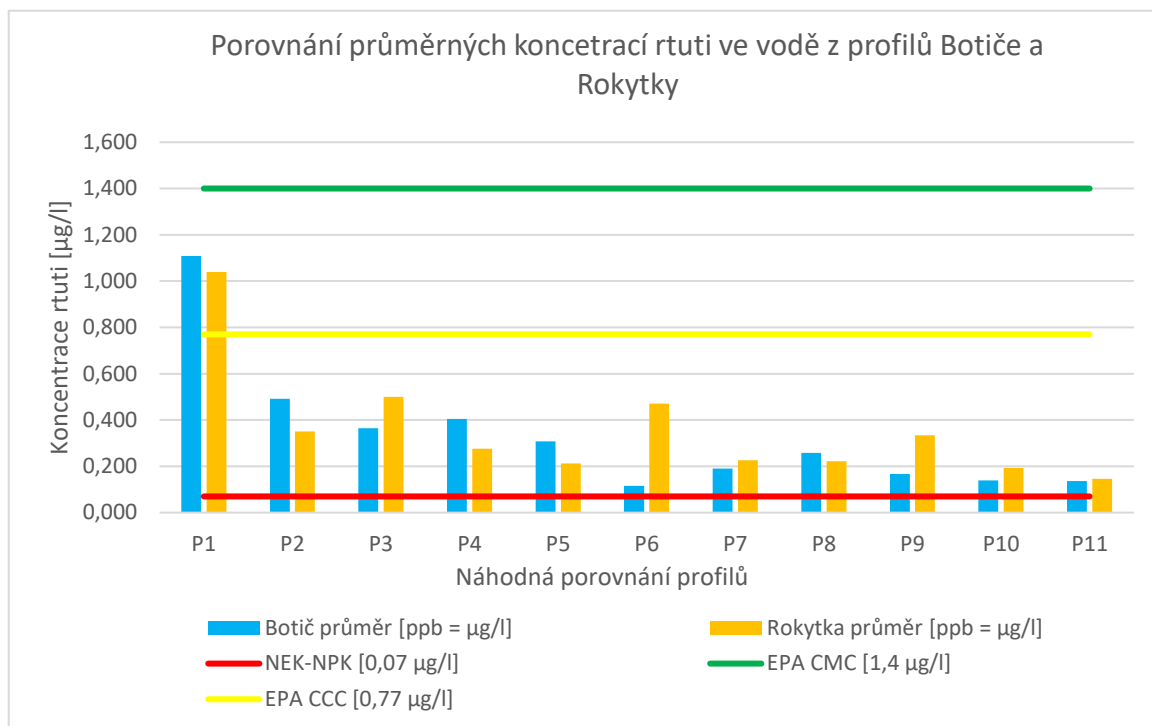


Graf 7.2: COR ve vodě Rokytky z dlouhodobého hlediska

### 7.3 Porovnání vody Rokytky s jinými toky

Je Rokytky z hlediska rtuti opravdu nadměrně znečištěná nebo ČR využívá příliš přísná kritéria? Tímto se přímo nabízí srovnat hodnoty Rokytky s nějakým jiným zahraničním tokem. V červenci 2017 byla publikována studie z londýnské univerzity Middlesex hodnotící těžké kovy v povrchových vodách (konkrétně v řece Lee). Studie je vhodná pro porovnání s našimi hodnotami, protože využívá stejnou hodnotu NEK 0,07 µg/l vycházející ze Směrnice Evropského parlamentu a rady 2008/105/ES. S průměrnými hodnotami koncentrací rtuti v různých profilech jako 0,35; 0,1, 0,06; 0,08 nebo 0,13 µg/l autoři studie dokázali, že kvalita vody v řece Lee je o něco lepší než v Rokytkce, avšak limitu NEK se jim podařilo dosáhnout taktéž jen zřídka [30].

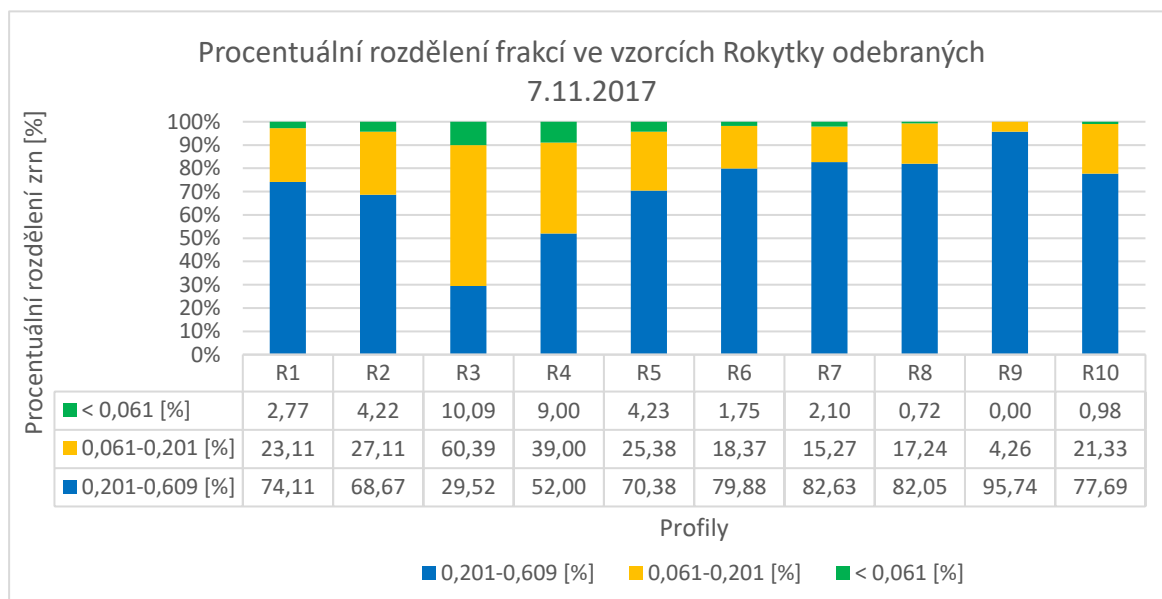
Je vhodné srovnat obsah rtuti ve vodě Rokytky i s jiným podobným místním vodním tokem, k čemuž se přímo nabízí Botič. Z obou toků bylo vybráno jedenáct profilů s přibližně stejnou vzdáleností od pramene, u kterých byly porovnány průměrné hodnoty koncentrací rtuti vždy ze tří různých odběrů. Tyto hodnoty jsou vykresleny v grafu 7.3 (vycházejícího z tabulky v Příloze č. 6) se stejnými limity jako v předchozích případech. Srovnání průměrných koncentrací rtuti obou toků dokazuje, že jsou na tom z hlediska problematiky řešené v této práci velmi podobně. Nejvyšší koncentrace rtuti bývají naměřeny v horních částech toků, kde toky přicházejí do styku se zemědělskou půdou. Směrem k nižším částem toků koncentrace rtuti spíše klesají, přičemž NEK není splněna nikdy (co se týká průměrných hodnot) [53].



Graf 7.3: Srovnání COR ve vodě Botiče a Rokytky

#### 7.4 Hodnocení aktuálního zatížení sedimentu z Rokytky rtuť

Procentuální rozdělení frakcí sedimentu odebraného ze sledovaných profilů Rokytky ze dne 7.11.2017 je vykresleno v grafu 7.4 a výsledky měření jsou zaznamenány v tabulce 7.2.



Graf 7.4: Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytky 7.11.2017



Tab.7.2: COR v sedimentu Rokytky (7.11.2017)

Profil	Frakce - síto	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy	Profil	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy
[-]	[mm]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[-]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]
R1	0,201-0,609	0,042	0,054	0,041	R6	1,252	1,325	1,046
	0,061-0,201	0,088				1,653		
	< 0,061	0,075				1,216		
R2	0,201-0,609	0,162	0,163	0,130	R7	0,067	0,099	0,068
	0,061-0,201	0,182				0,249		
	< 0,061	0,075				0,257		
R3	0,201-0,609	0,090	0,076	0,060	R8	0,104	0,121	0,122
	0,061-0,201	0,075				0,190		
	< 0,061	0,036				0,416		
R4	0,201-0,609	0,080	0,080	0,077	R9	0,091	0,104	0,095
	0,061-0,201	0,085				0,409		
	< 0,061	0,060				-		
R5	0,201-0,609	0,112	0,115	0,118	R10	0,138	0,171	0,126
	0,061-0,201	0,127				0,263		
	< 0,061	0,077				0,822		

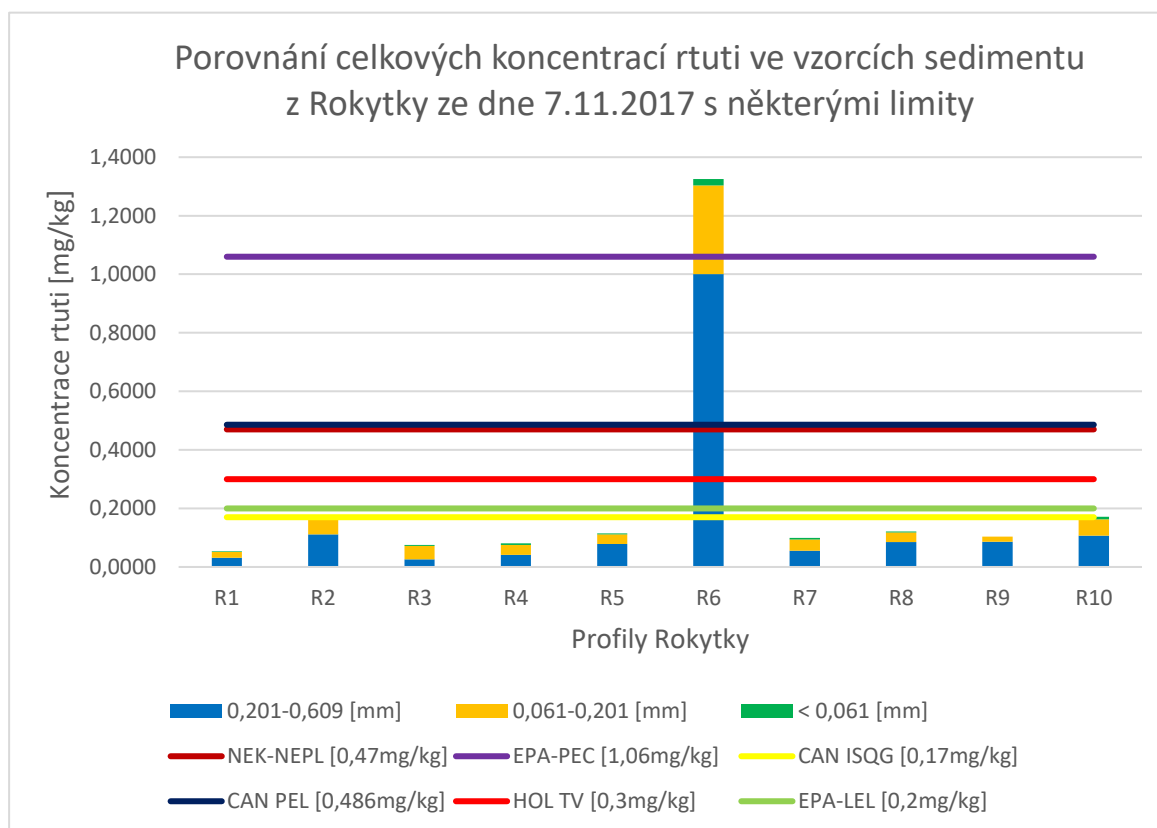
U frakce < 0,061 mm profilu 8 vyšla relativní odchylka dvou měření 36,07 %, což by normálně vedlo k zopakování měření pro lepší shodu výsledků. V tomto případě byly však naměřené hodnoty ponechány, protože již nezbylo dostatek sedimentu pro další analýzy. Kompletní tabulka se všemi hodnotami je součástí Přílohy č. 7. V grafu 7.5 jsou vykresleny výsledky analýzy rtuti porovnané se zmíněnými limity.

Z grafu vyplývá, že neplatná NEK z předchozí verze Nařízení vl. č. 401/2015 Sb. by byla splněna (pokud odhlédneme od spojitosti stanovené hodnoty NEK se zrnitostí) ve všech případech kromě profilu 6. Koncentrace rtuti v sedimentu osmi profilů Rokytky pravděpodobně nebudou rizikové, jelikož nepřekročily ani nejnižší limit (kanadský) ISQG, tedy koncentraci, pod kterou se dají očekávat nepříznivé biologické účinky jen zřídka. Tento limit byl těsně překročen v případě profilu 10, který je umístěn několik metrů pod odlehčovací komorou (OK 18E Hloubětínská). Ačkoliv koncentrace rtuti v profilu 2 nepřekročila žádný limit, její hodnota je oproti jiným profilům zvýšená. To má zřejmě souvislost s vysokým podílem organické hmoty (20,63 % - viz Příloha č.3). Ta se v sedimentu pod silničním mostem ukládá rozkladem připlavených větví a jiného organického materiálu zachycených na kamenech. Nejhorší kvalita sedimentu však byla vyhodnocena v profilu 6, kde bylo překročeno všech 6 limitů, což značí podmínky





nepřijatelné pro vodní formy života. Pravděpodobným zdrojem znečištění v této lokalitě bude nedaleko stojící autoservis, ve kterém mohou být využívány chemikálie a prostředky na bázi rtuti. Mírně zvýšený podíl organické hmoty v sedimentu (11,68 %) oproti jiným profilům je obsažen i v této lokalitě, ačkoliv korelační koeficient (o hodnotě 0,2) celkových koncentrací rtuti a podílů organické hmoty v jednotlivých profilech neznáčí shodu.



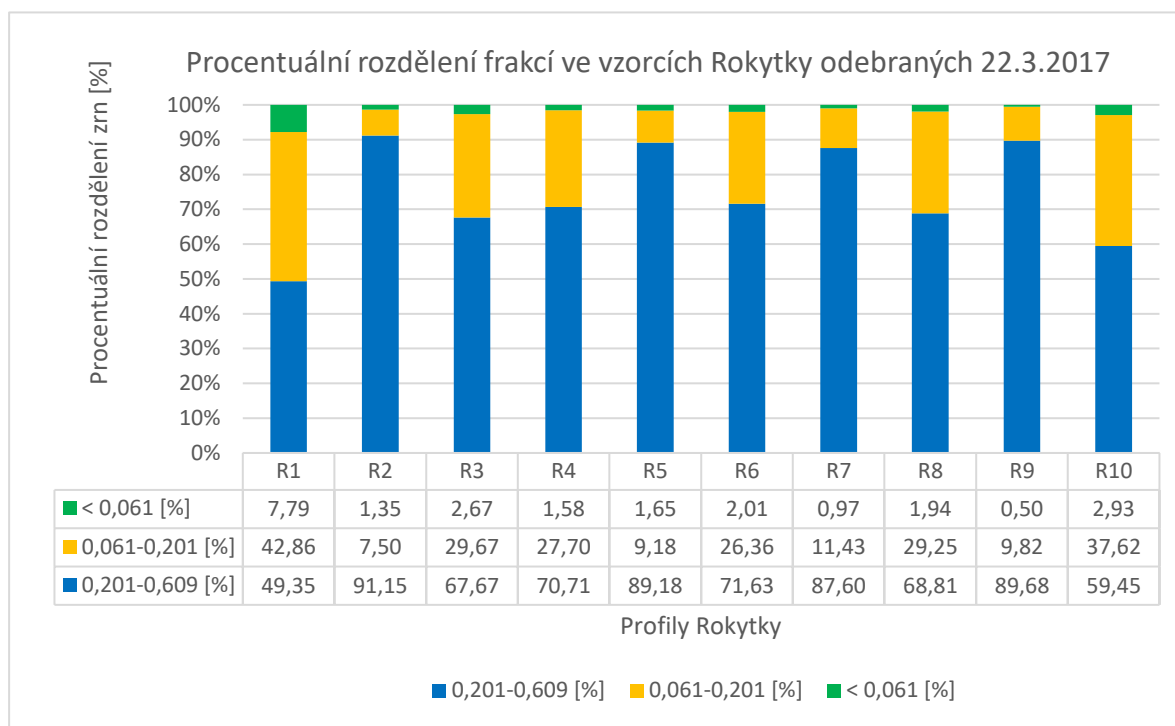
Graf 7.5: COR v sedimentu Rokytky (7.11.2017)

## 7.5 Hodnocení dříve odebraných vzorků sedimentu Rokytky a Botiče

### a) Rokytky – Datum odběru: 22.3.2017

Jedná se o vzorky z 10 profilů shodných s lokalitami z předešlého měření. V grafu 7.6 jsou zobrazeny výsledky zrnitostní analýzy, tedy procentuální zastoupení zrnitostních frakcí. V tabulce 7.3 jsou zaznamenány výsledky koncentrací rtuti. Tabulka se všemi parametry a hodnotami měření je k dispozici v Příloze č.8.

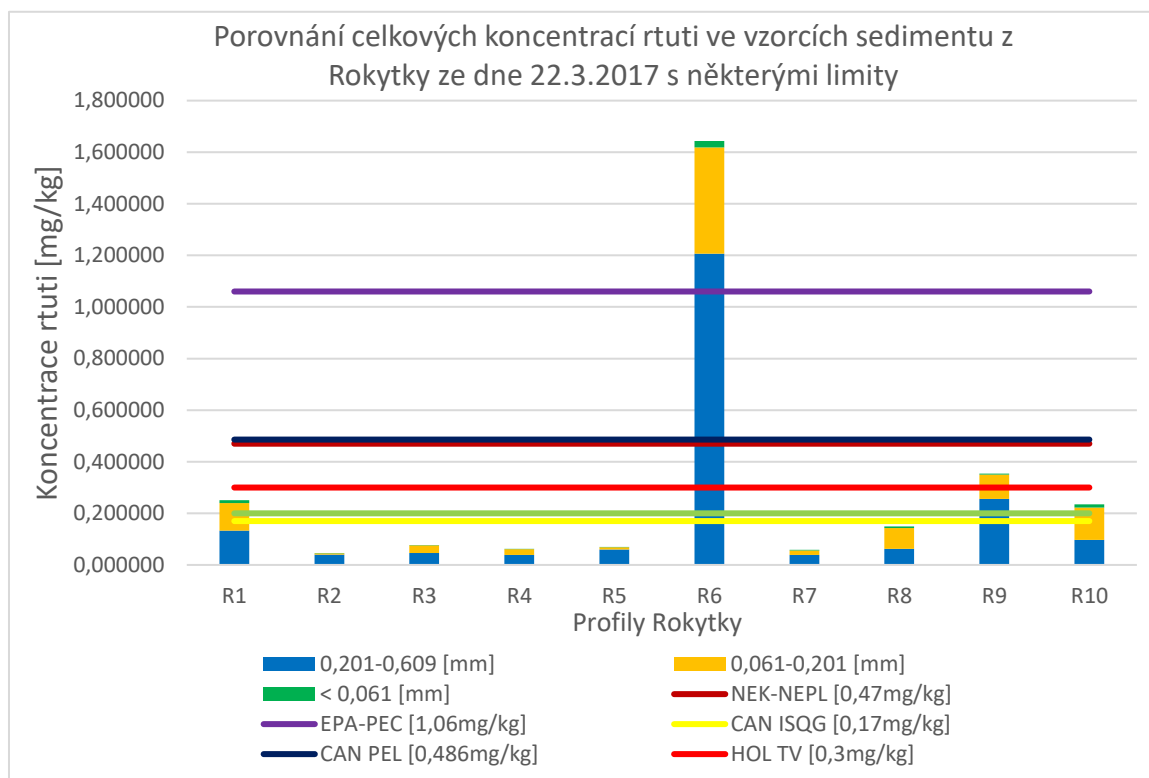
Spočtené celkové koncentrace rtuti jsou vykresleny v grafu 7.7 a srovnány se stejnými kritérii pro sediment jako v předešlém případě.



Graf 7.6: Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytka 22.3.2017

Tab.7.3: COR v sedimentu Rokytky (22.3.2017)

Profil	Frakce - síto	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy	Profil	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy
[-]	[mm]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[-]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]
R1	0,201-0,609	0,270	0,251	0,215	R6	1,684	1,644	1,676
	0,061-0,201	0,247				1,563		
	< 0,061	0,145				1,287		
R2	0,201-0,609	0,044	0,046	0,037	R7	0,045	0,059	0,068
	0,061-0,201	0,078				0,144		
	< 0,061	0,069				0,328		
R3	0,201-0,609	0,069	0,078	0,064	R8	0,091	0,150	0,140
	0,061-0,201	0,098				0,276		
	< 0,061	0,072				0,340		
R4	0,201-0,609	0,055	0,062	0,051	R9	0,285	0,354	0,137
	0,061-0,201	0,081				0,968		
	< 0,061	0,054				0,781		
R5	0,201-0,609	0,068	0,069	0,079	R10	0,164	0,234	0,195
	0,061-0,201	0,084				0,333		
	< 0,061	0,078				0,394		

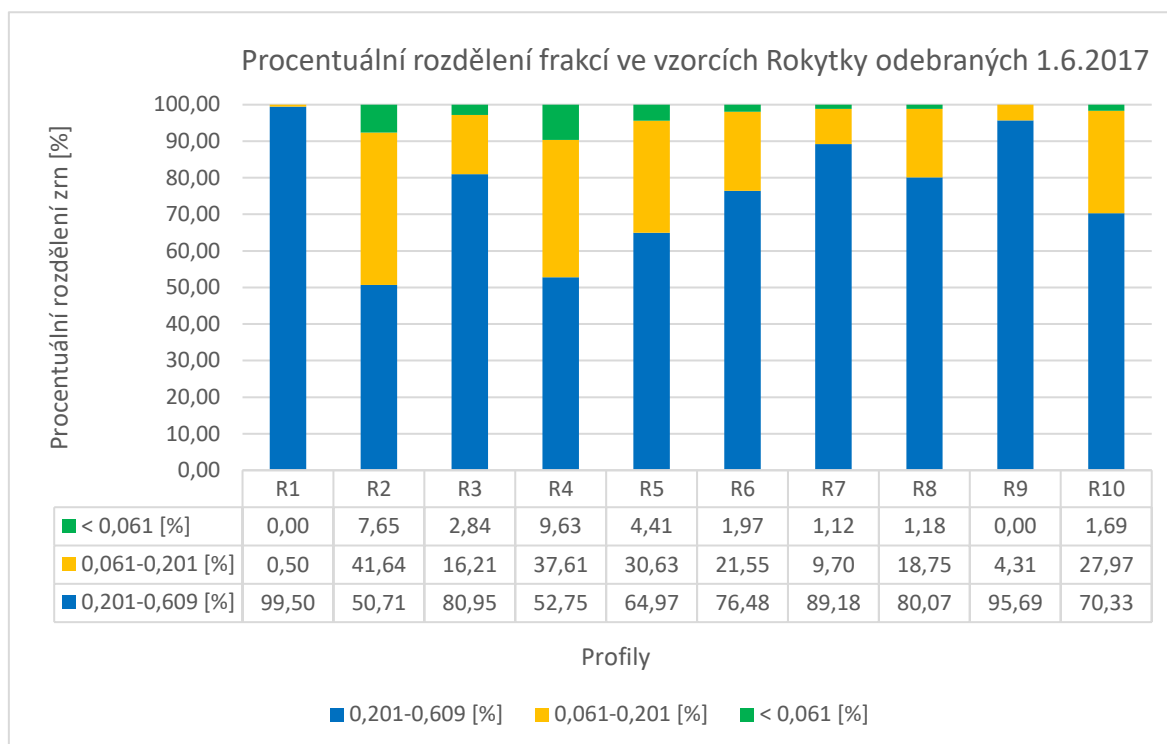


Graf 7.7: COR v sedimentu Rokytky (22.3.2017)

Z grafu je patrné, že v 6 profilech je kvalita sedimentu v pořádku. U profilů 1 a 10 byly překročeny limity ISQG (kanadský) i EPA LEL (USA), což značí mírně zvýšenou pravděpodobnost škodlivosti rtuti pro vodní organismy. V profilu 1 jsou vyšší koncentrace rtuti pravděpodobně způsobeny prostředky využívanými v zemědělství (fungicidy, pesticidy, konzervanty, ...), zatímco u profilu 10 bude na vině výplach z hloubětínského dešťového oddělovače. V profilu 9 byl překročen mimo dva již zmíněné i limit HOL TV, což znamená omezení životních funkcí organismů žijících v tomto sedimentu. I v tomto případě je pravděpodobným zdrojem rtuti v sedimentu znečištění přivedené skrze odlehčovací komoru (Pod Táborem). V nejhorším stavu je sediment z profilu 6, ve kterém bylo i tentokrát překročeno všech 6 limitů, což značí absolutně nevyhovující podmínky pro život bentických organismů [53].

#### b) Rokytky – Datum odběru: 1.6.2017

Opět byly analyzovány vzorky sedimentu ze stejných profilů stejným postupem. Graf 7.8 zobrazuje procentuální podíly frakcí. V tabulce 7.4 jsou zapsány výsledky analýzy koncentrací rtuti z přístroje AMA 254. Ostatní informace z měření (hmotnosti vzorků, absorbance, ...) jsou součástí Přílohy č.9.



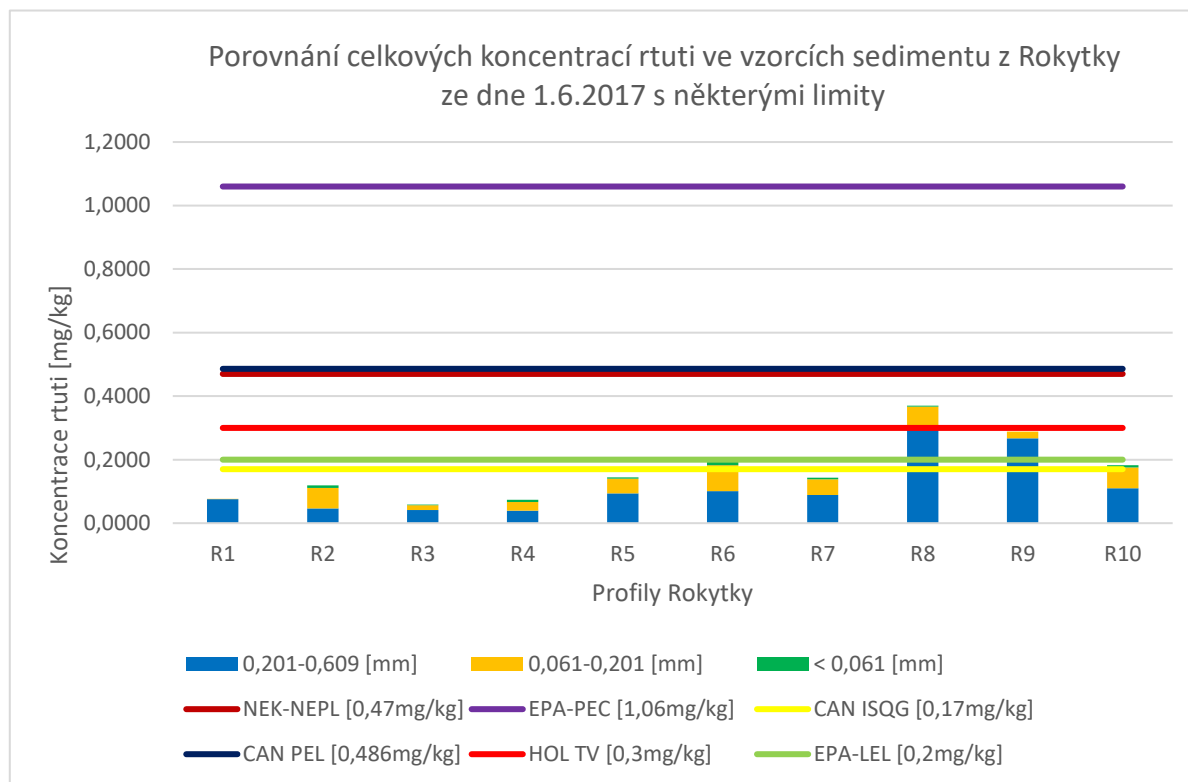
Graf 7.8: Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytka 1.6.2017

Tab.7.4: COR v sedimentu Rokytka (1.6.2017)

Profil	Frakce - síto	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy	Profil	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy
[-]	[mm]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[-]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]
R1	0,201-0,609	0,076	0,076	0,070	R6	0,132	0,192	0,195
	0,061-0,201	0,094				0,381		
	< 0,061	-				0,493		
R2	0,201-0,609	0,092	0,119	0,100	R7	0,099	0,143	0,114
	0,061-0,201	0,154				0,507		
	< 0,061	0,105				0,458		
R3	0,201-0,609	0,051	0,059	0,066	R8	0,369	0,371	0,340
	0,061-0,201	0,097				0,377		
	< 0,061	0,081				0,340		
R4	0,201-0,609	0,075	0,074	0,064	R9	0,280	0,288	0,225
	0,061-0,201	0,073				0,471		
	< 0,061	0,069				-		
R5	0,201-0,609	0,144	0,144	0,127	R10	0,157	0,183	0,247
	0,061-0,201	0,153				0,234		
	< 0,061	0,087				0,417		



Spočtené celkové obsahy rtuti byly vyneseny do grafu 7.9 společně s limity pro stanovení jakosti sedimentu.



Graf 7.9: COR v sedimentu Rokytky (1.6.2017)

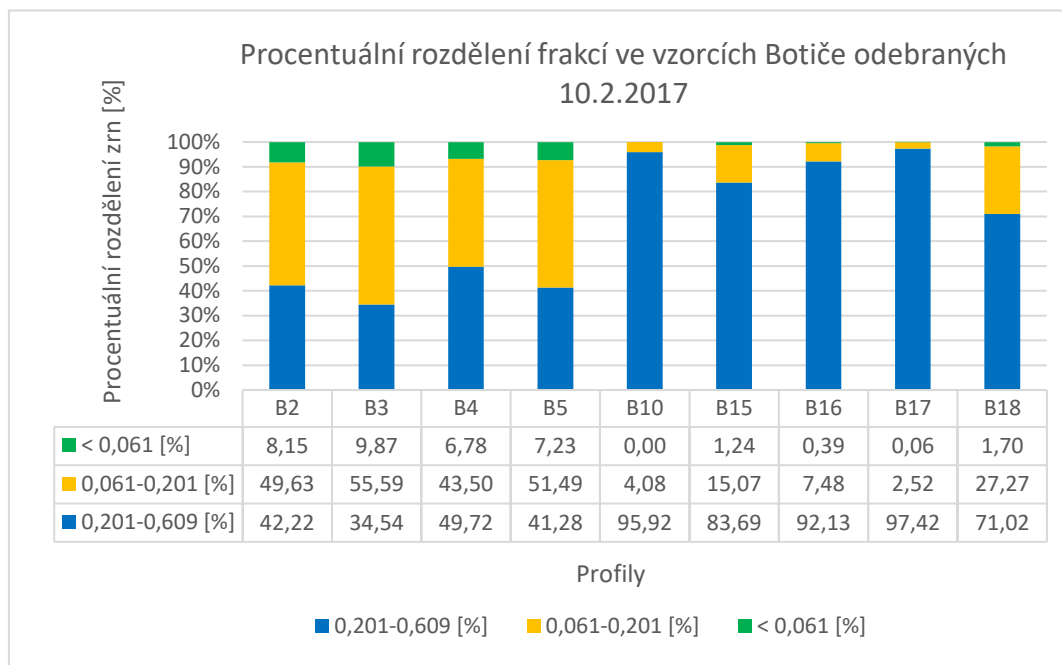
V tomto případě byl sediment z pěti profilů, co se koncentrací rtuti v nich týká, absolutně v pořádku. Prahový limit IQSG byl těsně překročen sedimentem z profilů 6 a 10. Vzhledem k lepšímu výsledku u sedimentu z profilu 6 než v předchozích odběrech (22.3. a 7.11.2017) se dá předpokládat, že byl pravděpodobně odebrán v jiné části profilu (pravděpodobně dále od komunikace). V profilech 8 a 9 byl překročen mimo IQSG i druhý nejnižší limit EPA LEL. Kritérium HOL TV však bylo překročeno jen v jednom profilu z deseti, a to profilem 8. V tomto sedimentu organismy sice žít mohou, ale jsou již omezeny v některých životních funkcích. U profilu 9 se dá zvýšená koncentrace rtuti vysvětlit nedalekou výpustí odlehčovací komory. V profilech 2, 5 a 8 byly naměřeny vyšší podíly organické hmoty. Korelační koeficient o hodnotě 0,04 však statisticky vylučuje jejich souvislost s koncentracemi rtuti (pravděpodobně kvůli malému souboru dat) [53].

### c) Botič - Datum odběru: 10.2.2017

V tomto případě bylo úkolem zpracovat stejným způsobem vzorky z 9 profilů Botiče. Graf 7.10 znázorňuje výsledky zrnitostní analýzy, zatímco



tabulka 7.5 shrnuje výsledky analýzy koncentrací rtuti. Všechny parametry analýzy jsou doplněny v Příloze č.10.



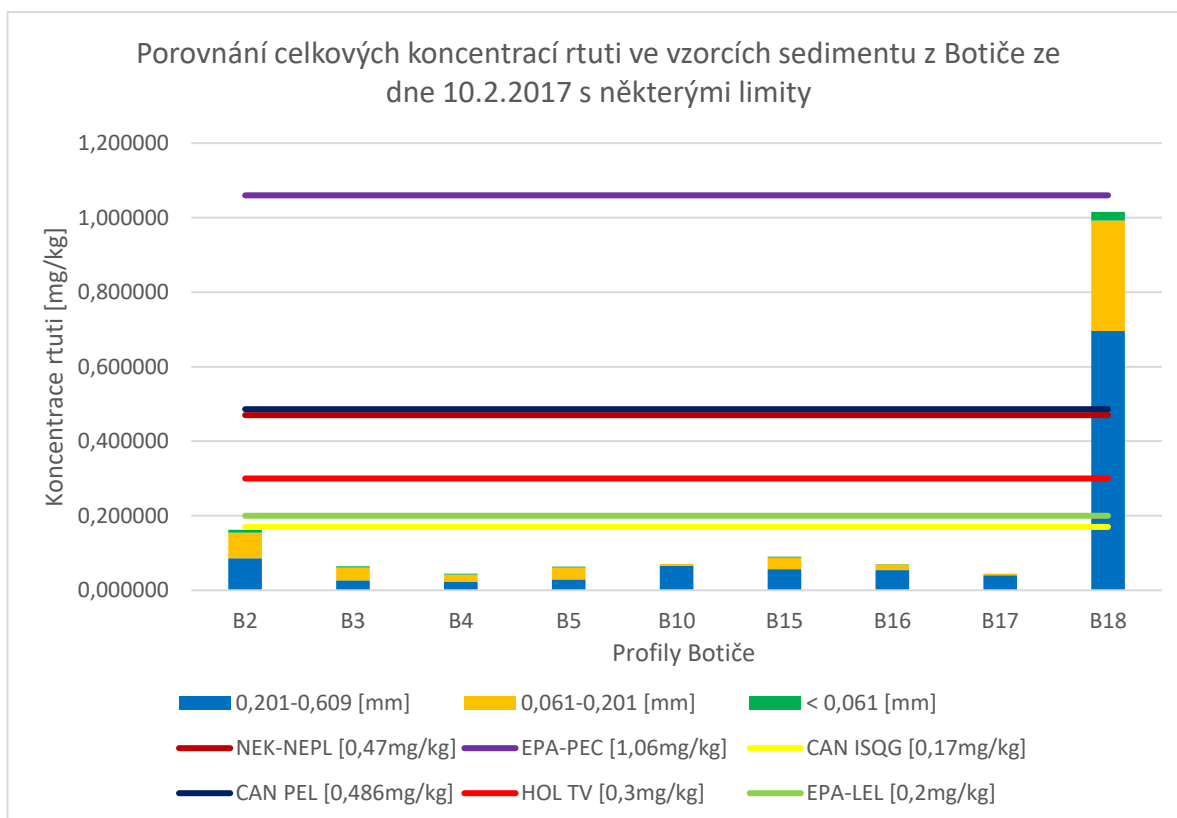
Graf 7.10: Výsledky zrnitostní analýzy – Botič 10.2.2017

Tab.7.5: COR v sedimentu Botiče (10.2.2017)

Profil	Frakce - síto	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy	Profil	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy
[-]	[mm]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[-]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]
B2	0,201-0,609	0,203	0,162	0,105	B15	0,068	0,090	0,058
	0,061-0,201	0,138				0,204		
	< 0,061	0,096				0,211		
B3	0,201-0,609	0,077	0,065	0,052	B16	0,059	0,071	0,063
	0,061-0,201	0,061				0,201		
	< 0,061	0,040				0,348		
B4	0,201-0,609	0,045	0,044	0,033	B17	0,042	0,044	0,074
	0,061-0,201	0,046				0,155		
	< 0,061	0,029				-		
B5	0,201-0,609	0,071	0,063	0,044	B18	0,980	1,015	0,833
	0,061-0,201	0,061				1,086		
	< 0,061	0,040				1,363		
B10	0,201-0,609	0,069	0,070	0,034				
	0,061-0,201	0,091						
	< 0,061	-						



U frakce < 0,061 mm profilu B18 se stalo, že relativní směrodatná odchylka dvou měření vyšla větší než 20 % (24,63 %), avšak již nezbyl dostatek sedimentu k zopakování analýzy a zpřesnění výsledků. Tato frakce však tvoří malé procento celkového vzorku, a tak ve velké míře neovlivní konečné výsledky. Graf 7.11 zobrazuje výsledky analýzy koncentrací rtuti v sedimentu Botiče a zároveň je porovnává s 6 známými limitními hodnotami



Graf 7.11: COR v sedimentu Botiče (10.2.2017)

Analýza profilů Botiče dopadla relativně příznivě, protože koncentrace rtuti v sedimentu osmi z devíti profilů byly vyhodnoceny pod nejmenším limitem ISQG, což zaručuje dobré podmínky pro život bentických organismů. Jedinou výjimkou se stal sediment z profilu 18, který překročil 5 limitů a stačilo by již jen pár setin mg/kg k překročení limitu EPA PEC využívaného ve Spojených státech, nad kterým jsou již zaručeny velké škodlivé účinky těžkých kovů. V tomto případě je zdrojem znečištění pravděpodobně nedaleký autoservis. U profilu 2 byly naměřeny zvýšené koncentrace, které byly pravděpodobně způsobeny vyplavením sedimentu z výše položeného rybníčka. Podíl organické hmoty u sedimentu obou profilů s vyššími koncentracemi rtuti (2 i 18) byl vyšší než u ostatních profilů [53].



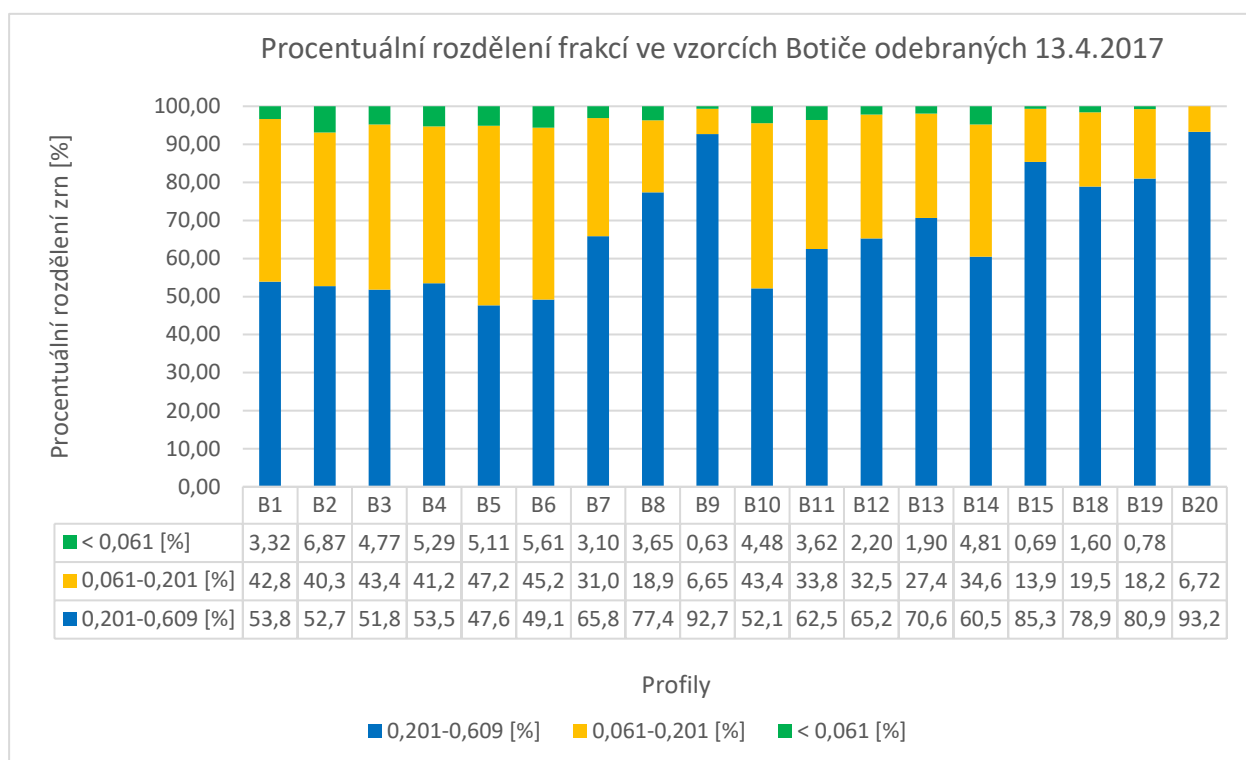
**d) Botič – Datum odběru: 13.4.2017**

Nejrozsáhlejší analýza byla provedena v tomto případě, kdy byly zpracovány vzorky z celkem 18 profilů Botiče. Výsledky zrnitostní analýzy jsou zobrazeny v grafu 7.12 a výsledky analýzy rtuti v tabulce 7.6. Všechny informace z měření jsou pak k dispozici v Přílohách 11A a 11B.

*Tab.7.6: COR v sedimentu Botiče (13.4.2017)*

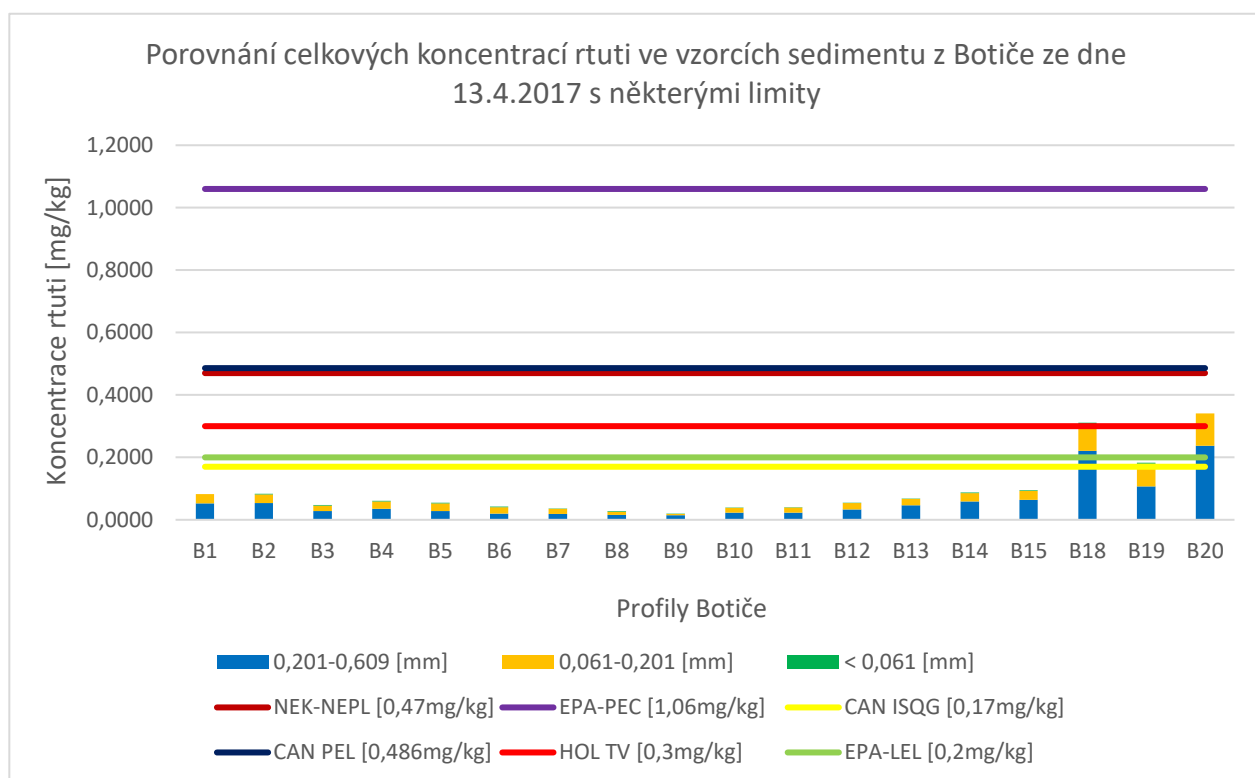
Profil	Frakce - síto	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy	Profil	Prům. kce Hg	Spočtený COR	COR měř.kolegy
[-]	[mm]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[-]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]
B1	0,201-0,609	0,098	0,084	0,066	B10	0,043	0,040	0,035
	0,061-0,201	0,069				0,036		
	< 0,061	0,054				0,031		
B2	0,201-0,609	0,101	0,084	0,071	B11	0,037	0,041	0,043
	0,061-0,201	0,068				0,048		
	< 0,061	0,042				0,037		
B3	0,201-0,609	0,054	0,047	0,040	B12	0,051	0,055	0,048
	0,061-0,201	0,041				0,063		
	< 0,061	0,030				0,063		
B4	0,201-0,609	0,065	0,061	0,064	B13	0,066	0,068	0,331
	0,061-0,201	0,059				0,075		
	< 0,061	0,036				0,049		
B5	0,201-0,609	0,059	0,055	0,050	B14	0,096	0,088	0,059
	0,061-0,201	0,051				0,078		
	< 0,061	0,042				0,054		
B6	0,201-0,609	0,040	0,042	0,050	B15	0,075	0,094	0,097
	0,061-0,201	0,045				0,206		
	< 0,061	0,038				0,215		
B7	0,201-0,609	0,029	0,036	0,033	B18	0,280	0,311	0,271
	0,061-0,201	0,053				0,436		
	< 0,061	0,036				0,321		
B8	0,201-0,609	0,021	0,028	0,033	B19	0,133	0,183	0,150
	0,061-0,201	0,053				0,396		
	< 0,061	0,043				0,402		
B9	0,201-0,609	0,016	0,019	0,024	B20	0,255	0,341	0,170
	0,061-0,201	0,072				1,545		
	< 0,061	0,047						





**Graf 7.12: Výsledky zrnitostní analýzy – Botič 13.4.2017**

Výsledky analýzy koncentrací rtuti jsou vykresleny v grafu 7.13 společně s hodnotícími kritérii využitými i v předešlých případech.



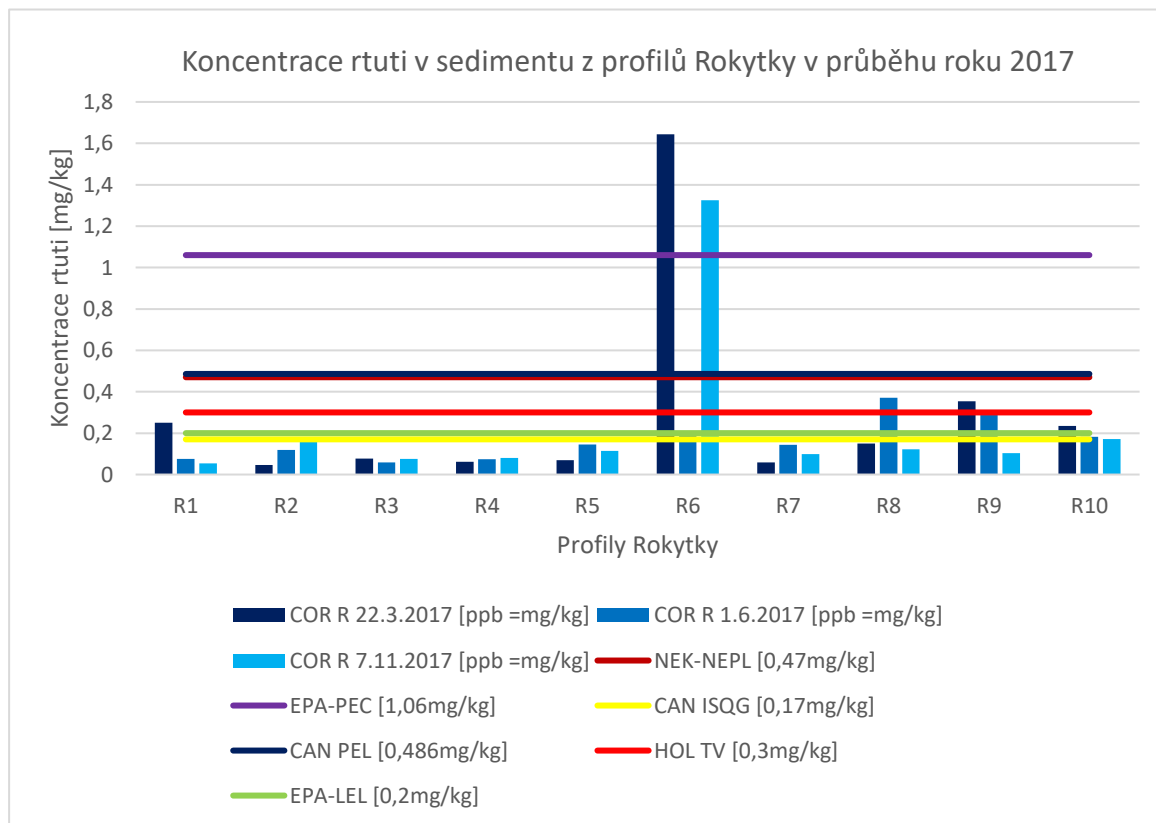
**Graf 7.13: COR v sedimentu Botiče (13.4.2017)**



Sediment prvních 15 profilů Botiče je pro vodní organismy z hlediska rtuti v něm obsažené absolutně neškodný, protože její koncentrace se drží hluboko pod nejnižším limitem ICQG. Sediment z profilu 19 již tento limit lehce překročuje, takže malé riziko ovlivnění organismů těžkým kovem zde již existuje. To je však zanedbatelné v porovnání s profily 18 a 20, u kterých již byl překročen i limit HOL TV, nad nímž jsou již organismy omezovány v běžných životních funkcích. V rámci České republiky by sediment ze všech profilů byl před pár lety, kdy ještě platila NEK, v pořádku. Vyšší koncentrace rtuti v profilu 18 již byla komentována výše (bod c), viz odběr 10.2.2017. Zvýšené hodnoty v sedimentu profilů 19 a 20 by mohly být přičítány faktu, že v uvedených lokalitách je velmi malé množství sedimentu usazujícího se jen v mezerách v jinak vydlážděném korytě. V malém množství pevné fáze se tak polutanty mohou více koncentrovat [53].

## 7.6 Hodnocení zatížení sedimentu Rokytky rtuť z dlouhodobého hlediska

V této práci byly vyhodnoceny vzorky sedimentu Rokytky ze tří různých odběrů (22.3, 1.6. a 7.11.2017). Z výsledků se dá porovnat, jak se měnily koncentrace rtuti v sedimentu v profilech Rokytky v průběhu půl roku. Vše je zaznamenáno v grafu 7.14.



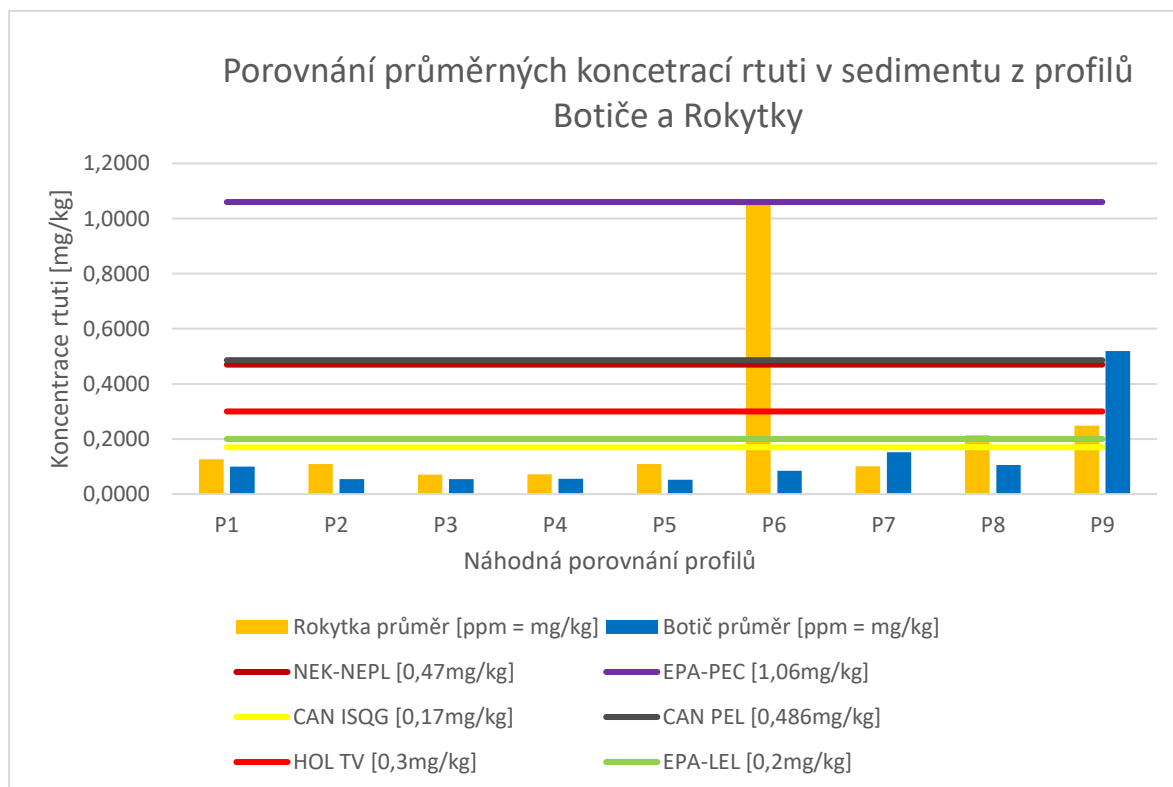
Graf 7.14: COR v sedimentu Rokytky z dlouhodobého hlediska



Sediment se z dlouhodobého hlediska vyhodnocuje složitě, protože změny podmínek v tocích (týkající se pH, teploty, zvýšených vodní stavů, ...) mohou mít na svědomí jeho translaci nebo uvolňování těžkých kovů. Z grafu nelze vyvodit žádný trend, který by měly všechny profily Rokytky společný, protože u každého z nich se mění koncentrace v sedimentu během měsíců jinak. Jisté logické spojitosti se však dají najít u konkrétních profilů. Například u profilu 1, lokalitě v polích, byly na jaře (kdy se používají chemické prostředky pro zemědělství nejvíce) naměřeny vyšší koncentrace rtuti než na podzim. U profilů 9 a 10 (za výpustmi odlehčovacích komor) se pak dá vypořádat klesající obsah rtuti v sedimentu během změny ročních období (na jaře je srážek více než v létě a na podzim). Nejkritičtější hodnoty ze všech profilů vykazuje profil 6, u kterého však nastávají extrémy pouze na jaře a na podzim (možná spojitost s největším vytížením autoservisů). Rozkolísanost koncentrací u některých profilů může značit i nedodržení přesných odběrných míst v nich.

### 7.7 Porovnání sedimentu Rokytky s jinými toky

Opět se nabízí srovnání množství rtuti v Rokytkce se zahraničním tokem. V britské řece Lee, hodnocené v již zmíněné studii kanadskými limity ISQG, PEL a holandským limitem TV, byly zjištěny průměrné koncentrace rtuti v sedimentu různých profilů např. 0,19; 0,53; 0,40; 0,58 nebo 1,07 mg/kg. V tomto případě tedy představuje Rokytkka lepší prostředí pro bentické organismy než řeka Lee [30].



Graf 7.15: Srovnání COR v sedimentu Botiče a Rokytky



Větší vypovídající hodnotu má však určitě porovnání kvality sedimentu s podobným tokem jako je Botič. K tomu bylo vybráno devět profilů z obou toků s přibližně stejnou vzdáleností od pramene, u kterých byly porovnány průměrné hodnoty koncentrací rtuti vždy ze tří odběrů z jiných ročních období. Tyto hodnoty jsou vykresleny v grafu 7.15 se stejnými limity jako v předchozích případech (i když zde mají jen orientační charakter) a obsaženy tabulce, která je součástí Přílohy č.12.

Když pomíneme extrémní hodnoty, můžeme konstatovat, že sediment v Rokytkce je zatížen rtutí více než sediment Botiče, avšak rozdíly nejsou markantní. Oba toky jsou totiž vystaveny podobným zdrojům znečištění. Z výsledků předešlých podkapitol vyplývá, že zvýšené koncentrace rtuti se nacházejí spíše ojediněle u bodových zdrojů jako jsou odlehčovací komory nebo splachy z polí [53].

### 7.8 Vliv lyofilizace na ztrátu analytu

Tabulka 7.7 popisuje, jaké procentuální podíly celkových vzorků zastupují voda a pevná fáze u sedimentu Rokytky z profilů 4 a 8 (odebraných 7.11.2017).

Tab.7.7: Podíl pevné fáze a vody ve vybraném sedimentu z Rokytky

Profil	Hm.celk.vzorku	Hm. pevné fáze	Hm.vody	Proc. zast.pevné fáze	Proc.zast. vody
[-]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
4	327,5	152,3	175,2	46,50	53,50
8	395,7	178,2	217,5	45,03	54,97

V tabulce 7.8 je uveden přepočtení koncentrací rtuti v mokřích vzorcích na hmotnosti pevných fází, průměrné hodnoty přepočtených koncentrací pro každý vzorek a porovnání s vypočtenými hodnotami z podkapitoly 7.2.

Tab.7.8: COR z vlhkých vzorků sedimentu přepočtené na pevnou fázi

Vzorek	Hmotnost Hg V	Koncentrace Hg V	Hm. pevné fáze V	Kce Hg pevné fáze V	Prům. Kce Hg pevné fáze V	Spočtený COR (viz. podk.7.2)	R.sm.odch.
[-]	[ng]	[ppm = mg/kg]	[mg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[ppm = mg/kg]	[%]
R4-1	6,5289	0,033	92,543	0,071	0,075	0,080	5,13
R4-2	8,4304	0,045	87,892	0,096			
R4-3	5,3013	0,027	92,078	0,058			
R8-1	8,23	0,044	84,214	0,098	0,128	0,121	3,60
R8-2	13,242	0,064	93,671	0,141			
R8-3	12,7251	0,065	88,717	0,143			

Z relativní směrodatné odchylky přepočtených průměrných koncentrací rtuti na pevnou fázi a spočtených COR z dřívější podkapitoly vyplývá, že výsledky jsou velmi dobře porovnatelné. Ani u jednoho vzorku se porovnávané koncentrace dramaticky neliší, pouze v řádech jednotek procent relativní směrodatné odchylky.





rtuť zakonzervovala a podobně jako ve výsledcích analýzy z podkapitoly 6.4. vykazovala větší koncentrace v sušším sedimentu. Aktuálně nižší koncentrace rtuti v sedimentu z profilu 9 než z analýzy Ing. Soukupové z roku 2015 [53] by se dala odůvodnit výpočtem, který nebyl přesný kvůli nezapočítání nejmenší frakce < 0,061 mm vzhledem k jejímu nedostatečnému množství pro analýzu. Tento experiment tedy potvrdil, že v laboratorním prostředí nedochází k vypařování rtuti z uskladněných vzorků sedimentu. Její koncentrace naopak může vzrůst v důsledku vypařování zbylé vlhkosti matrice.

### 7.10 Preference vazby rtuti do konkrétních frakcí

Do tabulky 7.10 bylo po vyhodnocení koncentrací rtuti ve frakcích všech vzorků zapsáno, kolikrát která frakce obsahovala největší množství rtuti ze všech tří, aby se dalo vyhodnotit, do které frakce se rtuť váže nejvíce.

Tab.7.10: Nejvyšší koncentrace rtuti vztažené na frakce sedimentu

Frakce	Profil					Σ
	R 22.3.17	R 1.6.17	R 7.11.17	B 10.2.17	B 13.4.17	
[mm]	[poč.vz.]	[poč.vz.]	[poč.vz.]	[poč.vz.]	[poč.vz.]	
0,201-0,609	2	2	1	3	7	15
0,061-0,201	5	6	6	3	9	29
< 0,061	3	2	3	3	2	13

O těžkých kovech je obecně známo, že se váží do nejjemnější frakce sedimentu [27]. V případě rtuti však tento trend evidentně neplatí, protože nejvíce rtuti bylo naměřeno v prostřední frakci 0,061 – 0,201 mm, a to v celé polovině případů. Zbylá rtuť pak byla rozdělena napůl ve vyšší (0,201-0,609 mm) a nižší (< 0,061 mm) frakci.



## 8 ZÁVĚR

Rtuť je těžkým kovem, který je specifický nejen pro své neobvyklé fyzikálně chemické vlastnosti, ale i toxicitu, která je závislá na mnoha podmínkách. Svých nejnebezpečnějších forem rtuť nabývá v podobě organokovových sloučenin, které se bioakumulují v tělech organismů a komplikují tím jejich funkčnost. Tato látka se dostává z přírodních i antropogenních zdrojů do různých složek životního prostředí jako jsou i povrchové vody, kde se často váže na zrna sedimentu. Organismům žijícím v tomto prostředí se pak může dostat do těla, posouvat se tak výše potravním řetězcem a způsobovat různé problémy jedincům na jeho vrcholu. Proto je velmi důležité sledovat obsahy rtuti (i jiných těžkých kovů) ve vodě i sedimentu povrchových vod.

Cílem této práce bylo zhodnotit zatížení vody a sedimentu pražských potoků Rokytka a Botiče rtuť a přitom zodpovědět s tím související otázky.

Z aktuální analýzy vody Rokytka vyplynulo, že NEK pro rtuť z *Nařízení vlády č.401/2015 Sb.* nebyla splněna ani v jednom z 11 profilů tohoto toku. Méně přísné limity US EPA byly až na jednu výjimku splněny vždy. Zvýšené koncentrace rtuti ve vodě byly naměřeny v lokalitě umístěné mezi poli v horní části toku, kde se zemědělské plodiny pravděpodobně ošetřovaly chemickými prostředky. Vyšší obsah rtuti ve vodě byl po dešti obsažen i v lokalitě pod odlehčovací komorou 33E, takže vliv městského odvodnění je nezpochybnitelný. Ze sezónního hlediska bývají nejnižší hodnoty rtuti ve vodě na jaře, zatímco během léta a podzimu se koncentrace přibližně ztrojnásobí. Svůj podíl na tom má nejspíš kolísání vodních stavů. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny v teplých měsících. Při srovnání obsahu rtuti ve vodě v Rokytce a Botiči vyšlo najevo, že jsou na tom oba toky velmi podobně. U obou najdeme zvýšené koncentrace v horních částech toků (zemědělské oblasti) a u ani jednoho toku není splněn limit daný českou legislativou. Ve srovnání s Rokytkou dopadl zahraniční tok (řeka Lee v Anglii) o něco lépe, i když ani v tomto případě nebyla česká NEK (využívaná i ve Velké Británii) splněna.

Aktuální stav sedimentu Rokytka, z hlediska rtuti v něm obsažené, je ve většině profilů v pořádku. Hodnocení proběhlo hlavně na základě zahraničních limitů, protože ČR aktuálně žádným kritériem vycházejícím z legislativy v této oblasti nedisponuje. V některých profilech byl obsah rtuti oproti jiným zvýšený vlivem vysokého podílu organické hmoty. Alarmující hodnoty, rizikové pro vodní organismy, však byly naměřeny v profilu před Kyjským rybníkem (pravděpodobná souvislost s nedaleko stojícím autoservisem). Z dlouhodobého hlediska se rtuť v sedimentu Rokytka většinou drží v přijatelných mezích, které nejsou škodlivé pro vodní organismy. V některých případech (v horní části toku = zemědělství, dolní část toku = městské odvodnění) je již mírně zvýšená pravděpodobnost škodlivých účinků, místy i omezení v běžném fungování bentosu. Extrémní případ, kdy byl sediment absolutně nevyhovující pro život organismů, se opakovaně vyskytl pouze v jednom profilu. V některých lokalitách se daly najít souvislosti koncentrací rtuti s roční období (použití chemikálií v zemědělství na jaře, větší množství srážek na jaře u odlehčovacích komor). Z hlediska koncentrací rtuti je více zatížen sediment Rokytka než Botiče, ačkoliv rozdíl nejsou vzhledem k podobné povaze



toků i zdrojů znečištění markantní. V porovnání sedimentu dosáhla naopak Rokytka lepších výsledků než zahraniční tok (řeka Lee v Anglii).

U Botiče je sediment ve střední části toku naprosto v pořádku. Škodlivé působení rtuti zde nehrozí, což je podloženo splněním nejpřísnějších limitů. Vyšší koncentrace, i když stále vyhovující, byly naměřeny v profilech horní části toku, kde se nachází zvýšený podíl organické hmoty. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v posledních třech profilech před zaústěním do Vltavy. U tohoto sedimentu je výskyt škodlivých účinků velmi pravděpodobný. Vyšší koncentrace rtuti mohou souviset s omezeným množstvím sedimentu, kde se škodliviny zakonzcentrovávají.

V konečném důsledku jsou hodnocené pražské potoky ve většině případů z hlediska rtuti v sedimentu vhodné pro život bentických organismů. Je však potřeba sledovat konkrétní zdroje znečištění (chemické prostředky v zemědělství, městské odvodnění a jiné), kvůli kterým se tento těžký kov do vody dostává. V některých lokalitách totiž může organismy nepřiměřeně zatěžovat a ohrožovat tím na zdraví nejen je, ale v návaznosti i člověka. Český limit NEK, vymezující koncentraci rtuti v povrchových vodách, je pravděpodobně nastaven takto přísně, aby se rtuť obsažená ve vodě neukládala do sedimentu, avšak v ČR i v zahraničí je téměř nemožné jej splnit.

Jedním z cílů diplomové práce bylo ověřit, zda se rtuť, známá pro svou těkavost, neodpařuje během procesu předúpravy (mražení, sušení vakuovým vymrazováním) a nedochází-li tak k podhodnocování skutečných celkových koncentrací rtuti. Z laboratorního měření bylo zjištěno, že k žádné ztrátě těkavých složek během předúpravy nedošlo.

Z těkavosti rtuti vycházela i další úloha. Bylo potřeba ověřit, zda se rtuť obsažená v sedimentu uskladněném v laboratorních podmínkách postupně neztrácí (např. netěká do ovzduší). Z výsledků analýz vyplynulo, že koncentrace rtuti se v čase nejenže nesnižuje, ale dokonce mírně zvyšuje. Vysvětlení tohoto jevu pravděpodobně tkví v postupném odpaření malého zbytku vody, který v sedimentu zůstává po lyofilizaci.

Poslední úkol spočíval v zjištění preference vazby rtuti do konkrétních frakcí, protože těžké kovy se obecně váží do nejjemnější frakce. Ze všech proběhlých analýz vyplynulo, že největší množství rtuti (celá polovina měření) se navázalo na prostřední frakci (0,061 – 0,201 mm), což jen potvrdilo, jak specifickým a jedinečným prvkem rtuť je.





České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

## Použité zdroje

[1] Pitter P (2015). *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-928-0. Praha

[2] Neznámý autor (neznámý rok). *Interpretace parametrů podzemních a povrchových vod* [online]. Ústav chemie ochrany prostředí. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Dostupné z: [http://uchop.vscht.cz/files/uzel/0037768/0004~~88wrSS0qKEotSUxOVShILErMTS0pOrpeoSA\\_pSo1N-\\_w2uQMhUQgr6woOSO\\_7PBelLcsPwUA.pdf?redirected](http://uchop.vscht.cz/files/uzel/0037768/0004~~88wrSS0qKEotSUxOVShILErMTS0pOrpeoSA_pSo1N-_w2uQMhUQgr6woOSO_7PBelLcsPwUA.pdf?redirected)

[3] Strnadová N (neznámý rok). *Úprava podzemních vod* [online prezentace]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~strnadon/VOD%C3%81RENTV%C3%8D/PODZEMN%C3%8D%20VODY.pdf>

[4] Houserová P, Janák K, Kubáň J a kol. (2006). *Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení*. Ústav chemie a biochemie. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. In: Chemické listy 100, 862-876

[5] Man M (2011). *Methylrtuť, jak vzniká a proč je nebezpečnější než kovová rtuť?* [online]. Server arnika.org. Dostupné z: <http://arnika.org/methylrtut-jak-vznika-a-proc-je-nebezpecnejsi-nez-kovova-rtut>

[6] Kabelková I (neznámý rok). *Zdroje znečištění vod* [Výuková prezentace]. Fakulta stavební. České vysoké učení technické. Dostupné z: [http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/CIV\\_pr\\_04.pdf](http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/CIV_pr_04.pdf)

[7] Rohrerová L (2017). *Limity využití území* [online]. Ústav územního rozvoje. Brno. Dostupné z: <http://www.uur.cz/default.asp?ID=2591>

[8] Kabelková I (neznámý rok). *Kontrola jakosti povrchových vod ČR* [Výuková prezentace]. Fakulta stavební. České vysoké učení technické. Dostupné z: [http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/CIV\\_pr\\_8.pdf](http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/CIV_pr_8.pdf)

[9] *National recommended water quality criteria – Aquatic life criteria table* (2004). United states Environmental protection agency [online]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table#b>

[10] Mičaník T, Hanslík E, Němejcová D (2017). *Klasifikace kvality povrchových vod* [online]. Server VTEI.cz (Vodohospodářské technicko-ekonomické informace). Dostupné z: <http://www.vtei.cz/2017/12/klasifikace-kvality-povrchovych-vod/>

[11] Kopp R (neznámý rok). *Těžké kovy ve vodních ekosystémech (zdroje, kumulace, detekce)* [online]. Server rybarstvi.eu. Dostupné z: <http://www.rybarstvi.eu/dok%20rybari/ekotoxikologie/kovy.pdf>

[12] Ulbrichová I (neznámý rok). *Těžké kovy* [online]. Česká zemědělská univerzita. Dostupné z: [http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta\\_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm](http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm)



- [13] Lim W Y, Aris A Z, Zakaria M P (2012). *Spatial variability of metals in surface water and sediment in the Langat river and geochemical factors that influence their water- sediment interactions*. In: The scientific world journal, Volume 2012, ID 652150
- [14] Wu B, Wang G, Wu J a kol. (2014) *Sources of Heavy Metals in Surface Sediments and an Ecological Risk Assessment from Two Adjacent Plateau Reservoirs*. PLoS ONE 9(7): e102101. doi:10.1371/journal.pone.0102101
- [15] Benešová L, Tonika J (2010). *Sediment – hnojivo či odpad?* [online]. Server tretiruka.cz. Ústav pro životní prostředí PŘF UK. Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/news/sediment-hnojivo-ci-odpad/>
- [16] Straka J (neznámý rok). *Rtuť* [online]. Server tabulka.cz. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=80>
- [17] Štefan J, Hladík J a kol. (2012). *Soudní lékařství a jeho moderní trendy*. Grada Publishing, a.s..1.vydání. ISBN 978-80-3594-8. Praha
- [18] Petrlík J (neznámý rok). *Chemické látky – rtuť* [online]. Server arnika.org. Dostupné z: <http://arnika.org/mercury>
- [19] Pelcová P (2012). *Výskyt a transformace chemických forem rtuti v životním prostředí* [online prezentace]. Mendelova univerzita v Brně. Ústav chemie a biochemie. Dostupné z: [http://ipm.af.mendelu.cz/cz/veda\\_a\\_vyzkum/habilitacni\\_prednasky](http://ipm.af.mendelu.cz/cz/veda_a_vyzkum/habilitacni_prednasky)
- [20] Neznámý autor (neznámý rok). *Periodická tabulka – Rtuť* [online]. Server prvky.com. Dostupné z: <http://www.prvky.com/80.html>
- [21] Kratochvíl B, Švorčík V, Vojtěch D (2005). *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-568-4. Vydavatelství VŠCHT. Praha
- [22] *Mercury cycle drawing* [online]. Server marsbiomed.com. Dostupné z: <http://www.marsbiomed.com/find-a-dentist/mercury-cycle-drawing/>
- [23] Nařízení vlády č.401/2015 (2015). *Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. Tiskárna ministerstva vnitra. Praha
- [24] Vyhláška č.257/2009 (2009) *Vyhláška o používání sedimentu na zemědělské půdě* [online]. Server eagri.cz. Dostupné z: [http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe\\_uplna-zneni\\_Vyhlaska-2009-257-rostlinnekomodity.html](http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_Vyhlaska-2009-257-rostlinnekomodity.html)
- [25] Nařízení vlády č.23/2011 Sb. (2011) *Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č.61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č.229/2007 Sb.* [online]. Server zakonyprolidi.cz. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2011-23>



České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

[26] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES (2008). *Směrnice o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnic Rady 82/176/EHS, ...*. Úřední věstník Evropské unie.

[27] Nábělková J (2011). *Těžké kovy v sedimentech drobných městských toků*. Habilitační práce. Stavební fakulta ČVUT v Praze

[28] Ingersoll Ch G, MacDonald D D, Wang N (2000). *Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines*. USGS final report for the USEPA. EPA 905/R-00/007

[29] Rimondi V, Gray J E, Costagliola a kol. (2011). *Concentration, distribution, and translocation of mercury and methylmercury in mine-waste, sediment, soil, water, and fish collected near the Abbadia San Salvatore mercury mine, Monte Amiata district, Italy*. Science of the Total Environment 414, 318-327. Elsevier. Firenze

[30] Lundy L, Alves L, Revitt M a kol. (2017). *Metal water-sediment interactions and impacts on an urban ecosystem*. International journal of Environmental research and public health. Middlesex university. London

[31] Canadian council of Ministers of environment (1999). *Canadian Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. ISBN-1-896997-34-1. Winnipeg

[32] MacDonald D D, Ingersoll C G, Smorong D E (2003). *Development and evaluation of numerical sediment quality assesment guidelines for Florida inland waters – Technical report*. MacDonald environmental sciences Ltd.. United States Geological Survey. British Columbia

[33] Lavoie R A, Jardine T D, Chumchal M M a kol. (2013). *Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide meta-analysis*. Environmental science and technology, 47 (23), pp 13385-13394. DOI: 10.1021/es/403103t

[34] Nařízení komise (ES) č.1881/2006 (2006). *Nařízení komise, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách*. Úřední věstník Evropské unie

[35] Neznámý autor (neznámý rok). *Historie otrav rtuťí* [online]. Server arnika.org. Dostupné z: <http://arnika.org/historie-otrav-rtuti>

[36] *Verghese Sasha* (2016). *The mercurial mishap at Minamata* [online]. Server thehansindia.com. Dostupné z: <http://www.thehansindia.com/posts/index/Hans/2016-11-30/The-mercurial-mishap-at-Minamata/266272>

[37] Altec Ltd. (2012). *AMA 254 – Advanced mercury analyser – návod na obsluhu*. Altec s.r.o., Praha

[38] Komínková J (2010) *Atomová absorpční spektrometrie – stanovení rtuti pomocí analyzátoru AMA 254*. Ústav analytické chemie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha

[39] Neznámý autor (neznámý rok). *Rokytká* [online]. Server praha-priroda.cz. Dostupné z: <http://www.praha-priroda.cz/vodni-plochy-a-potoky/vodni-toky/rokytk/>



České vysoké učení technické

Fakulta stavební

Katedra zdravotního a ekologického inženýrství

- [40] Karnecki J (2016). Revitalizace potoka Rokytka. Odbor ochrany prostředí Magistrátu hlavního města Prahy. Praha
- [41] Povodí Vltavy, státní podnik (2015). List hodnocení útvary povrchových vod – Rokytka od pramene po ústí do toku Vltava [online]. Server pvl.cz. Dostupné z: [http://www.pvl.cz/PDP/maps/pdf/LH/DVL\\_0750.pdf](http://www.pvl.cz/PDP/maps/pdf/LH/DVL_0750.pdf)
- [42] Povodí Vltavy, státní podnik (2015). *Plán dílčího povodí Dolní Vltavy 2015*. 1. aktualizace Plánu oblastí povodí Dolní Vltavy. Server pvl.cz. Praha
- [43] Hydroprojekt (2005). *Výčet hlavních znečišťovatelů*. Generel toku Rokytka II. etapa. Krajině ekologické posouzení. Strany 80-82
- [44] Neznámý autor (neznámý rok). *Botič* [online]. Server praha-priroda.cz. Dostupné z: <http://www.praha-priroda.cz/vodni-plochy-a-potoky/vodni-toky/botic/>
- [45] Neznámý autor (neznámý rok). *Botič* [online]. Server lhmp.cz. Dostupné z: <http://lhmp.cz/vt/prazske-potoky-2/botic/>
- [46] *Mapa potoků* [online]. Server lhmp.cz. Dostupné z: [http://lhmp.cz/vt/wp-content/gallery/uvodni-obrazky\\_1/mapa-potoku.jpg](http://lhmp.cz/vt/wp-content/gallery/uvodni-obrazky_1/mapa-potoku.jpg)
- [47] Povodí Vltavy, státní podnik (2015). *List hodnocení útvary povrchových vod – Botič od pramene po ústí do toku Vltava* [online]. Server pvl.cz. Dostupné z: [http://www.pvl.cz/PDP/maps/pdf/LH/DVL\\_0740.pdf](http://www.pvl.cz/PDP/maps/pdf/LH/DVL_0740.pdf)
- [48] Soukupová K (2015). *Monitoring vlivu bodových a nebodových zdrojů znečištění na vodní tok Botič* [online]. Server vodovod.info. Dostupné z: <http://www.vodovod.info/index.php/kanalizace-a-cov/306-monitoring-vlivu-bodovych-a-nebodovych-zdroju-znecisteni-na-vodni-tok-botic#.Wky8JTciGM8>
- [49] Hanika J (2014). *Lyofilizace* [online]. Ústav organické technologie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Server tresen.vscht.cz. Dostupné z: [http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/2010/01/Lyofilizace\\_2014-podklady-3x2.pdf](http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/2010/01/Lyofilizace_2014-podklady-3x2.pdf)
- [50] Unsworth J (2010). *Residue analytical methods* [online]. International union of pure and applied chemistry. Server agrochemicals.iupac.org. Dostupné z: [http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com\\_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=7&sobi2Id=13](http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=7&sobi2Id=13)
- [51] Piselli L (2015). *Master thesis in environmental engineering - Mercury concentrations in water and sediments of the Botič creek, Czech Rep.*. Czech technical university in Prague. Department of sanitary and ecological engineering
- [52] Neznámý autor (2012). *Ztráta žíháním podle ČSN 72 1110 (1959)* [studijní materiál online]. Masarykova univerzita. Server muni.cz. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/Z0086/um/31835053/Navody\\_cviceni.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/Z0086/um/31835053/Navody_cviceni.pdf).
- [53] Soukupová K, Nábělková J (2017). *Mercury distribution in the environment of a small urban stream, the Botič creek (Prague)*. In: Conference Proceedings - 14th IWA/IAHR ICUD. 14th IWA/IAHR International Conference on Urban Drainage. Praha, 10.09.2017 - 15.09.2017. Praha: C-IN. 2017, s. 617-619.)



## Seznam obrázků

<b>Obr.3.1</b> – Bio-geochemický cyklus rtuti.....	26
<b>Obr.3.2</b> – Souvislost bioakumulace methylrtuti a potravního řetězce.....	30
<b>Obr.3.3</b> – Účinky kontaminace methylrtutí v japonském zálivu Minamata.....	33
<b>Obr.4.1</b> – Funkční schéma přístroje AMA 254.....	36
<b>Obr.6.1</b> – Trasy Rokytky a Botiče .....	42
<b>Obr.6.2</b> – Odběr sedimentu v profilu 10 Rokytky.....	44
<b>Obr.6.3</b> – Lyofilizátor Christ Alpha 1-4.....	45
<b>Obr.6.4</b> – Pracovní plocha v průběhu zrnitostní analýzy.....	46
<b>Obr.6.5</b> – Laboratorní váha KERN ARJ 220-AM.....	47
<b>Obr.6.6</b> – Žihání měřicí lodičky nad plamenem.....	49

## Seznam tabulek

<b>Tab.1.1:</b> Nařízení vlády č.401/2015 – Emisní standardy pro koncentrace rtuti.....	14
<b>Tab.1.2:</b> Nařízení vlády č.401/2015 – NEK-NPK pro koncentrace rtuti .....	15
<b>Tab.1.3:</b> Mezní hodnoty tříd kvality pro rtuť dle ČSN 75 7221 .....	16
<b>Tab.2.1:</b> Zdroje těžkých kovů .....	17
<b>Tab.3.1:</b> Přehled chemických forem rtuti .....	25
<b>Tab.5.1:</b> Přehled analyzovaného materiálu .....	38
<b>Tab.6.1:</b> Seznam odběrných profilů na Rokytce.....	41
<b>Tab.7.1:</b> Celkové obsahy rtuti (COR) ve vodě Rokytky (7.11.2017).....	52
<b>Tab.7.2:</b> COR v sedimentu Rokytky (7.11.2017) .....	56
<b>Tab.7.3:</b> COR v sedimentu Rokytky (22.3.2017) .....	58
<b>Tab.7.4:</b> COR v sedimentu Rokytky (1.6.2017) .....	60
<b>Tab.7.5:</b> COR v sedimentu Botiče (10.2.2017) .....	62
<b>Tab.7.6:</b> COR v sedimentu Botiče (13.4.2017) .....	64
<b>Tab.7.7:</b> Podíl pevné fáze a vody ve vybraném sedimentu z Rokytky.....	68
<b>Tab.7.8:</b> COR z vlhkých vzorků sedimentu přepočtené na pevnou fázi.....	68
<b>Tab.7.9:</b> Porovnání stability vzorků sedimentu .....	69
<b>Tab.7.10:</b> Nejvyšší koncentrace rtuti vztažené na frakce sedimentu.....	70



## Seznam grafů

<b>Graf 7.1:</b> COR ve vodě Rokytky (7.11.2017) .....	52
<b>Graf 7.2:</b> COR ve vodě Rokytky z dlouhodobého hlediska.....	54
<b>Graf 7.3:</b> Srovnání COR ve vodě Botiče a Rokytky.....	55
<b>Graf 7.4:</b> Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytky 7.11.2017.....	55
<b>Graf 7.5:</b> COR v sedimentu Rokytky (7.11.2017) .....	57
<b>Graf 7.6:</b> Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytky 22.3.2017.....	58
<b>Graf 7.7:</b> COR v sedimentu Rokytky (22.3.2017) .....	59
<b>Graf 7.8:</b> Výsledky zrnitostní analýzy – Rokytky 1.6.2017.....	60
<b>Graf 7.9:</b> COR v sedimentu Rokytky (1.6.2017) .....	61
<b>Graf 7.10:</b> Výsledky zrnitostní analýzy – Botič 10.2.2017.....	62
<b>Graf 7.11:</b> COR v sedimentu Botiče (10.2.2017) .....	63
<b>Graf 7.12:</b> Výsledky zrnitostní analýzy – Botič 13.4.2017 .....	65
<b>Graf 7.13:</b> COR v sedimentu Botiče (13.4.2017) .....	65
<b>Graf 7.14:</b> COR v sedimentu Rokytky z dlouhodobého hlediska .....	66
<b>Graf 7.15:</b> Srovnání COR v sedimentu Botiče a Rokytky.....	67



## Seznam zkratk:

AMA	Advanced mercury analyser (Pokročilý analyzátor rtuti)
BSK <sub>5</sub>	Biochemická spotřeba kyslíku
CCC	Criterion continuous concentration (chronická koncentrace)
CMC	Criterion maximum concentration (akutní koncentrace)
COR	Celkový obsah rtuti
ČOV	Čistírna / čistírny odpadních vod
ČSN	Česká státní norma
DOC	Dissolved organic carbon (rozpuštěný organický uhlík )
EPA	Environmental protection agency (Agentura pro ochranu ŽP)
IQGS	Interim sediment quality guidelines
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LEL	Lowest effect level (nejmenší úroveň = koncentrace účinku)
MS	Mass spektrometry (hmotnostní spektrometrie)
NEK	Norma / normy environmentální kvality
NL	Nerozpuštěné látky
NPK	Nejvyšší přípustná koncentrace
OK	Odlehčovací komora
OV	Odpadní voda / odpadní vody
PEC	Probable effect concentration (koncentrace pravděpodobného účinku)
PEL	Probable effect level (úroveň = koncentrace pravděpodobného účinku)
PIXE	Částicemi indukované záření X
POH	Podíl organické hmoty
PTFE	Polytetrafluorethylen
RP	Roční průměr
RSD	Relative standard deviation (Relativní směrodatná odchylka)
TK	Těžký kov / těžké kovy
TPV	Tekoucí povrchové vody
TV	Target value (cílová hodnota)
UV	Ultraviolet (ultrafialový)
ŽP	Životní prostředí