

# ZNEČIŠŤOVÁNÍ KONTINENTÁLNÍCH VOD

*Jan Helešic, Martin Rulík, Blahoslav Maršálek*





## ZNEČIŠŤOVÁNÍ KONTINENTÁLNÍCH VOD

Jan Helešic, Martin Rulík, Blahoslav Maršálek

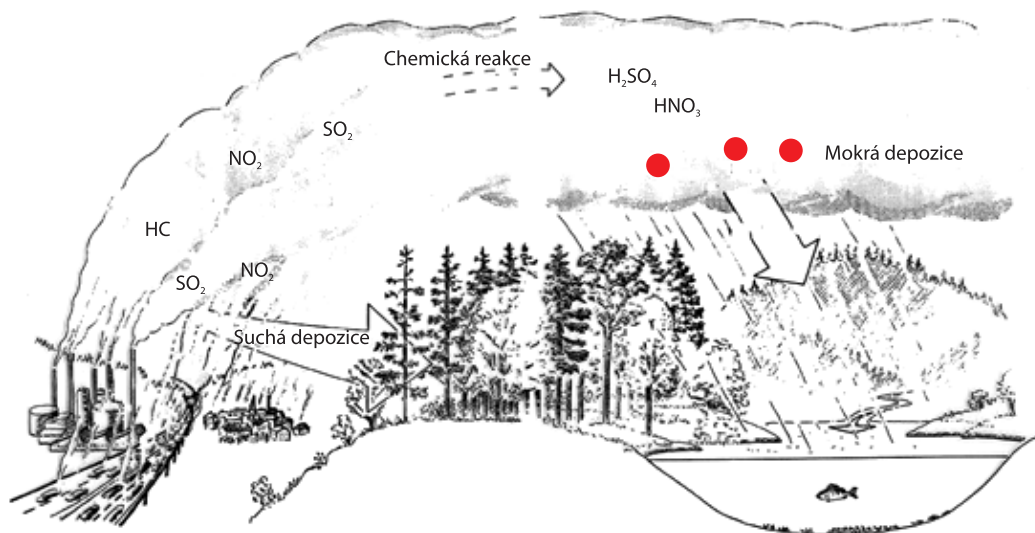
Zdroje znečišťování se v zásadě dělí podle místa vzniku a rozsahu zasažení území a podle účinku. Dle prvního hlediska tedy dělíme znečištění na:

0. plošné – liniové – globální;
1. místní – bodové.

Do první kategorie patří takové typy znečištění, které zasahují velké plochy – celá povodí, případně i celé velké krajinné celky s několika povodími. Patří sem i typy zasahující celý bióm Země. Jedním z nejdéle studovaných znečištění plošného až globálního charakteru je acidifikace kontinentálních vodních ekosystémů. Dalšími jsou zvyšování úživnosti – eutrofizace, globální změny klimatu včetně oteplování a vyšších dávek UV záření a globální znečištění perzistentními organickými polutanty a radionuklidy.

### ACIDIFIKACE POVRCHOVÝCH VOD

Problém acidifikace vody a půdy se začal studovat od poloviny 20. století, i když příčiny a původci jsou známi již z 19. století. Zdrojem jsou imise v suché depozici (prach s velkým množstvím kyselých solí) a plynné (mokrě) depozice. Ty jsou tvořeny reaktivními plyny oxidy síry (především  $\text{SO}_2$ ) a oxidy dusíku ( $\text{NO}_x$  –  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Nedílnou součástí emisí ze spalovacích procesů jsou i uhlovodíky (Obr. 23).



**Obr. 23.** Zdroje acidifikace biómu Země (upraveno dle Thunberg a Hanneberg 1993)

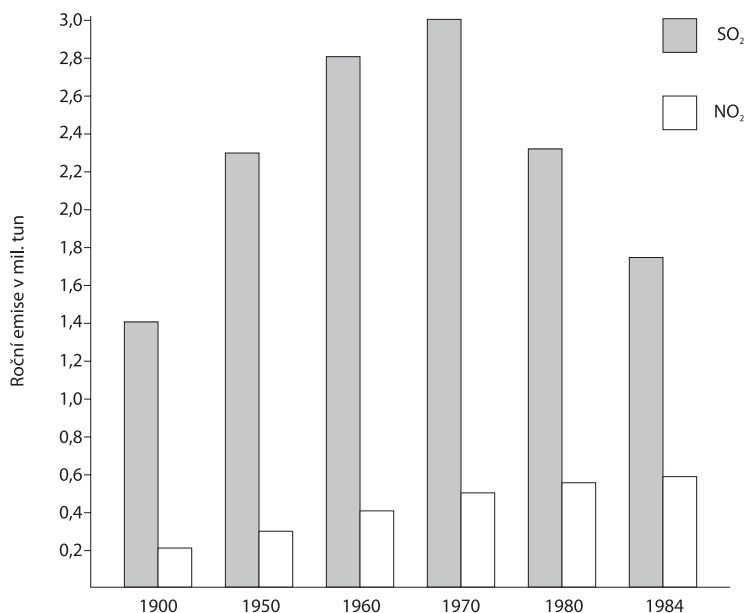
Prakticky od začátku průmyslové revoluce se do ovzduší emitovaly látky způsobující acidifikaci. Jde především o oxid siřičitý, který do dneška převažuje, ale od 70. let 20. století začaly nabývat významu i oxidy dusíku (viz Obr. 24). Emisní inventarizační zpráva Evropského společenství vydaná Evropskou agenturou pro životní prostředí (EEA) uvádí, že v roce 2007 emise oxidů síry ( $\text{SO}_x$ ) poklesly o 72 % oproti roku 1990. Klesající trend v roce 2007 pokračoval i u tří hlavních znečišťujících látek, které způsobují vznik přízemního ozonu: oxid uhelnatý (CO) se snížil o 57 %, těkavé organické látky bez zahrnutí metanu (NMVOC) klesly o 47 % a oxidy dusíku ( $\text{NO}_x$ ) klesly o 36 % oproti roku 1990. V roce 2007 byly emise všech čtyř znečišťujících látek nižší než v roce 2006.

Zařízení na výrobu tepla a elektřiny od roku 1990 výrazně snížila své emise, a to díky zlepšení technologií, přechodem na čistší paliva a zvýšení energetické účinnosti. Nicméně tento sektor zůstává velkým zdrojem znečišťování ovzduší – v zemích EU je zodpovědný za přibližně 60 % všech emisí  $\text{SO}_x$  a za 20 % celkových emisí  $\text{NO}_x$ .

Silniční doprava je i nadále největším zdrojem znečištění ovzduší v EU27. Těžká nákladní vozidla jsou největším zdrojem  $\text{NO}_x$ , přičemž osobní automobily patří mezi 6 hlavních zdrojů znečištění.

Největší členské státy EU – Francie, Německo, Itálie, Polsko, Španělsko a Spojené království jsou obecně největšími znečišťovateli.

Ve srovnání roků 1985 a 1999 došlo v ovzduší nad oblastí střední Evropy ke snížení emisí  $\text{SO}_2$  o cca 10,9 mil. tun (snížení o 76,4 %), u emisí  $\text{NO}_x$  o cca 2,15 mil. tun (snížení o 41 %). Podíl emisí  $\text{SO}_2$  ČR na celkové emisi států střední Evropy dosahoval v roce 1985 16 %, v roce 1999 pak 8 %. Podíl emisí  $\text{NO}_x$  ČR na celkové emisi států střední Evropy dosahoval v roce 1985 15,8 %, v roce 1999 se snížil na 12,6 %. Emisně nejvíce zatížené oblasti v České republice jsou trvale Podkrušnohoří, Praha a Ostravsko.

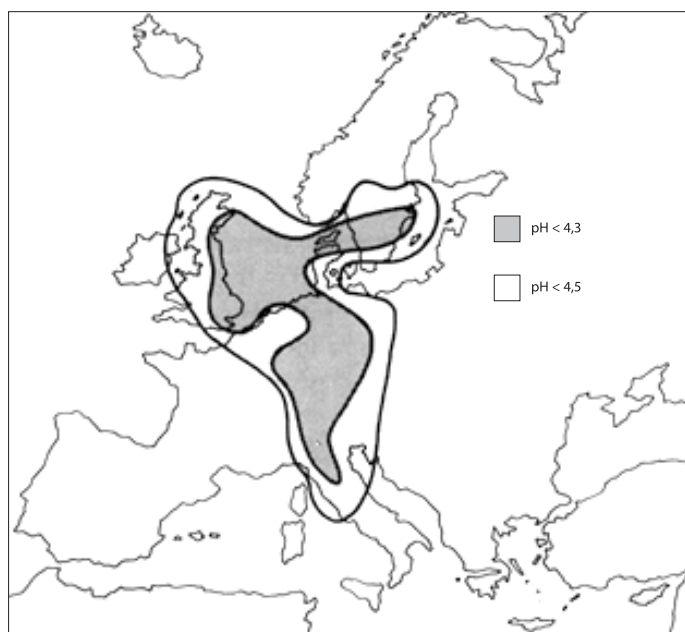


**Obr. 24.** Produkce oxidů síry a oxidů dusíku v letech nejvyšších emisí ve Velké Británii (dle Masona 1991)

V Evropě byly těmito imisemi zasaženy především oblasti překotného rozvoje průmyslu. Z Obr. 25 vyplývá, že nejvyšší imise byly v oblasti tzv. černého trojúhelníku (Drážďany – Sokolov – Wrocław) a oblasti Donbasu, kde byly imise více jak 12 tun síry na hektar za rok. Další místa s imisemi do  $6 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$  byly ve všech významných průmyslových oblastech Evropy (Anglie, Porúří, severní Itálie a jinde).

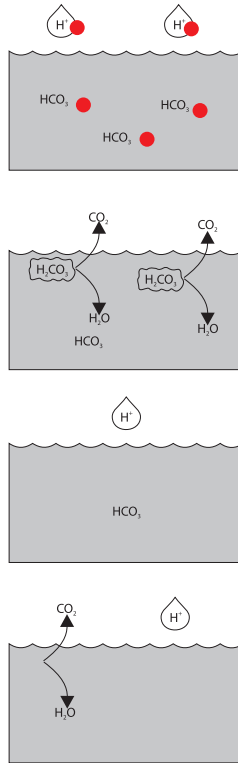


**Obr. 25.** Imisní oblasti v Evropě v  $t \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$  (upraveno dle Masona 1991)

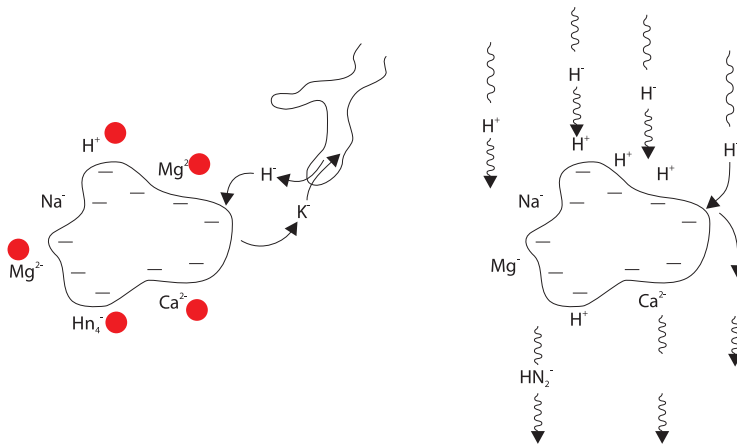


**Obr. 26.** pH srážkové vody v Evropě v 80. letech 20. stol. (upraveno dle Masona 1991)

Reakcí oxidů síry a dusíků ve vodě vznikají silné kyseliny – kyselina siřičitá, kyselina sírová a kyselina dusičná. Tím se významným způsobem snižuje pH vody – ve srážkové vodě a povrchových vodách až na pH 2. Reakce jsou znázorněny na Obr. 27.



**Obr. 27.** Postupné snižování pH vody, rozklad hydrogenuhličitanů a dihydrogenuhličitanů a vznik volného  $\text{CO}_2$  (upraveno dle Thunberg a Hanneberg 1993)



**Obr. 28.** Uvolňování kationtů z hydrogenuhličitanů (vlevo normální stav, vpravo při acidifikaci) (upraveno dle Thunberg a Hanneberg 1993)

Silné kyseliny postupně likvidují přirozený ústojný systém vody založený na hydrogenkarbonátových rovnováhách. Hydrogenuhličitanů vázaných ve sloučeninách s vápníkem a hořčíkem se rozpadají a do vody se uvolňuje oxid uhličitý a reaktivní kationty tvoří sloučeniny typu síran vápenatý – síran hořečnatý (sádry), které jsou ve vodě prakticky nerozpustné. Tím se i vápník a hořčík stávají nedostupnými pro organismy. Celý proces je znázorněn na schématu Obr. 28.

Vzhledem k výše uvedeným chemickým reakcím a stavům je významným indikátorem acidifikace alkalita (alkalita) – kyselinová neutralizační kapacita (KNK<sub>4,5</sub>). Ta se stanovuje jako zjevná a celková a vyjadřuje stav systému vzhledem k elektrochemickým rovnováhám disociovaných forem CO<sub>2</sub> a jeho plynné fáze. Pro silně acidifikované vodní ekosystémy jsou typické hodnoty KNK menší než 0,25 mmol.l<sup>-1</sup> a méně. Při pH 4,5 je KNK rovno 0.

Dalším významným hydrochemickým efektem acidifikace je změna rozpustnosti kovů a jejich speciace (speciace kovu je proces vzniku a přeměny sloučenin podle pH, oxidačního stavu a elektrochemických rovnováh a reakcí v roztoku).

Obecně lze odvodit, že se snižujícím se pH se zvyšuje koncentrace biodostupných sloučenin kovů. Např. u Cu a Zn vznikají velmi dobře rozpustné a toxické sírany – skalice (CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>). Sloučeniny hliníku jsou obecně málo rozpustné v oblasti ústojné kapacity vody, tj. v pH od 6,5 do 9. Při poklesu pod hranici pH 6 se uvolňuje do prostředí toxický kovový hliník.

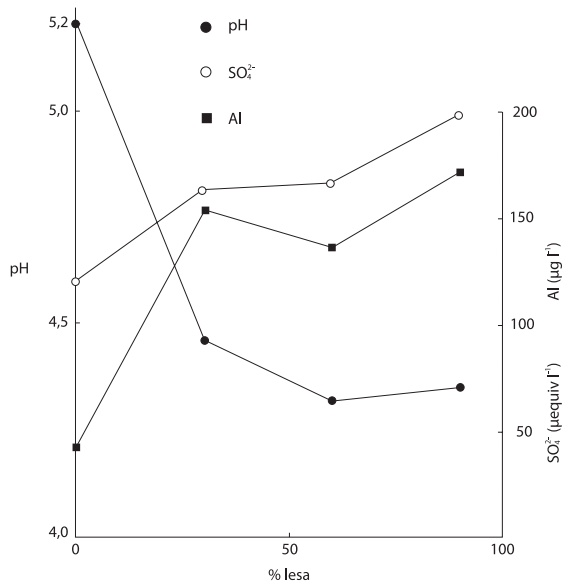
Velký vliv na realizaci snížení pH v půdě a vodě má místní geologická situace. V oblastech s výskytem kyselých hornin (např. granitu a dioritu) je velmi malá schopnost půdy a vody neutralizovat kyselé srážky (Obr. 29). Pokles pH v těchto oblastech je postupný a relativně rychlý a dojde k podstatně nižším hodnotám pH než v oblastech s vyšší neutralizační schopností. Např. v oblastech výskytu vápenců a dolomitů je schopnost neutralizace několikanásobně vyšší. Relativně dlouho se pH vody nemění, ale po vyčerpání neutralizační kapacity dochází ke skokovému snížení pH (i během několika málo vegetačních sezón s poklesem o celé jednotky pH např. z pH 7 na 5,5). Takový proces je pak pro hydrochemické a biologické procesy vysoce destruktivní.



### **Obr. 29.**

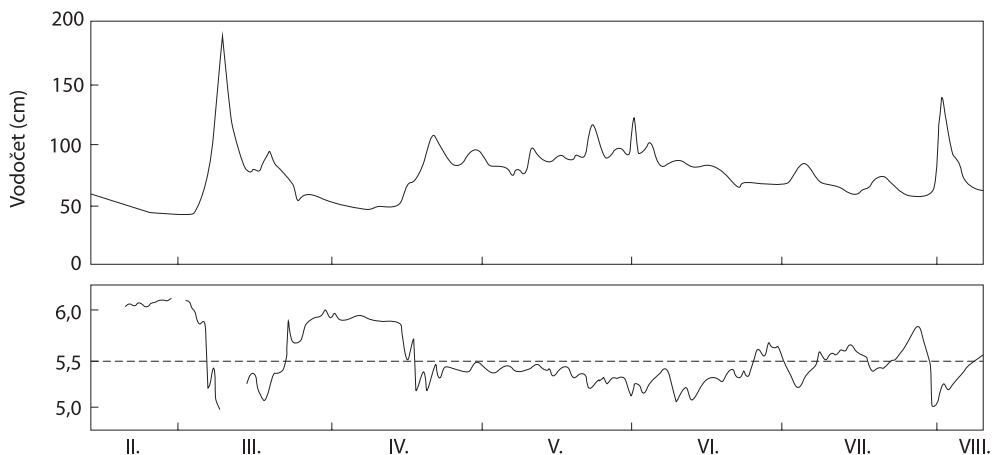
*Výskyt kyselých hornin a oblastí potenciálně silné acidifikace půdy a povrchové vody v Evropě – tmavé zóny (upraveno dle Masona 1991)*

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím výsledné hodnoty pH půdy a odtokové vody je vegetační kryt. Na kyselých horninách rostou acidofilní lesy – především bučiny, kyselé smrčiny a typické jsou louky tvořené acidofilními a acidobiotními rostlinami s podrosty rašeliníků rodu *Sphagnum*. Paradoxně pak vychází, že lesní porosty mají menší ústožnou – neutralizační schopnost než luční porosty (až na rašelinné louky) (Obr. 30). Velmi dobrou schopnost alespoň částečně neutralizovat kyselé srážky mají zapojené travní porosty dobře vyvinutým drnovým patrem.



**Obr. 30.** Vliv lesních porostů na složení odtokové vody v acidifikovaných oblastech (upraveno dle Masona 1991)

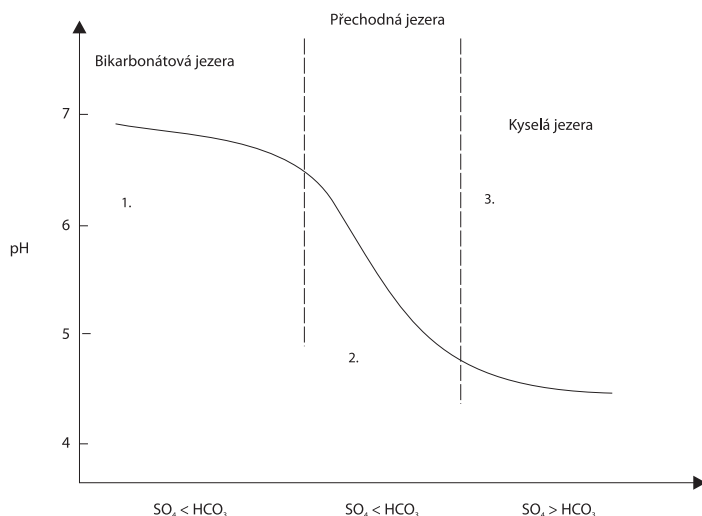
Snížení pH může být trvalé, ale ve většině případů kolísá během roku a mezi roky. Hlavním faktorem tohoto kolísání pH je množství srážek a výše zmíněné faktory jako geologická situace a vegetační kryt. Především v období tání sněhu a zvýšené srážkové činnosti pH zpravidla klesá, a naopak při odtoku převážně podzemní vody pH stoupá a blíží se původním hodnotám (Obr. 31).



**Obr. 31.** Průtok a kolísání pH na skandinávské řece (upraveno dle Masona 1991)



Míru acidifikace můžeme také posuzovat podle vzájemného poměru mezi sírany a hydrogenuhličitanu. Tento postup používá na klasifikaci míry acidifikace jezer (Obr. 32).



**Obr. 32.** Klasifikace acidifikace jezer (upraveno dle Masona 1991)

### 1. bikarbonátová ( $HCO_3$ ) jezera: alkalinita se snižuje, ale pH neklesá pod 5,5

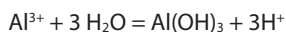
Voda má vysoký obsah hydrogenuhličitanů, které neutralizují vyšší koncentrace  $H^+$  iontů – území má dobrou ústojnou kapacitu. V tomto stádiu nedochází k výraznému trvalému poklesu pH vodního prostředí, ubývá však hydrogenuhličitanů, a v důsledku toho klesá alkalinita a snižuje se ústojná kapacita prostředí. Nedochází ke změnám ve složení biocenóz.

### 2. přechodná jezera: alkalinita je nulová, pH silně kolísá

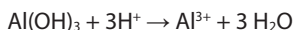
Výrazný pokles bikarbonátů k neutralizaci  $H^+$  iontů nestačí. Hodnota pH je nestabilní, během roku dochází ke značným výkyvům v pH vody a i k masovému hynutí ryb. Čím větší je přísun  $H^+$  iontů, tím delší je kyselé období jezera. Druhé stádium acidifikace nastává, když po určité období roku mají povrchové vrstvy vody pH 5,5.

### 3. kyselá jezera: pH klesá k hodnotě 4,5; koncentrace hliníku a těžkých kovů vzrůstají

Reakce vody je trvale stabilizována na hodnotu okolo pH 4,5, zatímco koncentrace hliníku a těžkých kovů nadále vzrůstají. Huminové látky a ionty hliníku začínají působit jako pufr proti další acidifikaci. Ionty hliníku ( $Al^{3+}$ ) působí v mírně kyselých vodách jako kyselina, protože s vodou vstupují do reakce:



Při další acidifikaci  $Al(OH)_3$  vstupuje do další chemické reakce s  $H^+$  ionty podle reakce:



a tím neutralizuje a brání dalšímu poklesu pH vody. Tímto procesem narůstá v acidifikovaných povrchových vodách obsah hliníkových iontů. Hliník má silný toxický účinek na mnoho organismů a působí masové hynutí rybích společenstev jezer (tzv. hliníková otrava jezer). Tento třetí stupeň acidifikace

výrazně mění charakter ekosystému. V kyselých jezerech zpravidla chybí ichtyofauna a je snížena druhová diverzita a abundance živočichů a rostlin. Průvodním znakem je stav zdánlivě čisté vody s velkou transparentí (průhledností), dominantními rostlinami se obvykle stávají rašeliníky rodu *Sphagnum*.

Domluvená hranice acidifikace povrchových vod je na úrovni pH 5,5, silná acidifikace pod pH 4,5. Z hlediska ekologie vodních ekosystémů je důležitá reakce vodních organismů na snižování pH.

### Organizmy podle afinity k pH lze rozdělit na dvě skupiny:

- Acidosenzitivní organizmy, které můžeme charakterizovat vápenitými vnějšími schránkami a kostrou, vnějšími žábry, nechráněnými vývojovými stádii; zpravidla se jedná permanentní organizmy, tj. organizmy celým svým životem vázané na vodní prostředí. Příkladem jsou např. vodní plži (Lymneidae) a mlži (Unionidae), vodní korýši (Decapoda – Astacidae, Amphipoda – Gammaridae, Copepoda, Cladocera aj.), máloštětinatci aj.
- Acidotolerantní organizmy jsou typické dýcháním celým povrchem těla, plastronovým dýcháním nebo dýcháním přímo vzdušného kyslíku. Jde zpravidla o temporální organizmy, tj. organizmy s vodními vývojovými stádii a suchozemskými dospělci. Příkladem jsou larvy vážek (Odonata), larvy a dospělci vodních brouků (Coleoptera – Dytiscidae aj.), larvy komárů (Diptera – Culicidae) a pakomárů (Diptera – Chironomidae).

Citlivost organismů je výrazně druhově a populačně závislá, tzn. že stejný druh může mít zcela jinou toleranci vůči nízkým hodnotám pH v různých regionech. Z literatury je známo, že organizmy stejného druhu žijící v přirozeně kyselých oblastech (viz výše) mají i vyšší toleranci vůči nižším hodnotám pH než organizmy žijící trvale v např. ve vápencových oblastech.

Pokud jde o ryby, dalo by se očekávat, že ryby horních úseků řek – z pstruhového pásma – budou acidotolerantní. To je do jisté míry pravda pro ryby, které jsou původní v přirozeně kyselých vodách. Jsou to pstruh duhový (*Oncorhynchus mykiss*) a především siven americký (*Salvelinus fontinalis*). Oba druhy jsou typické pro kyselé vody Apalačského pohoří v Severní Americe. Naše původní druhy, jako je pstruh potoční (*Salmo trutta m. fario*) a vranky (*Cottus gobio* a *C. poecilopus*), mají sníženou acidotoleranci, jejich výskyt a rozmnožování je znám do hranice pH 5,5. Z jezerních ryb je acidotolerantní původní evropský druh siven arktický (*Salvelinus alpinus*, do pH 5,0) a ze zatím neznámých důvodů i okoun říční (*Perca fluviatilis*) a štika obecná (*Esox lucius*). U té je známa acidotolerance až do hodnoty pH 4,5 a u některých populací i nižší.

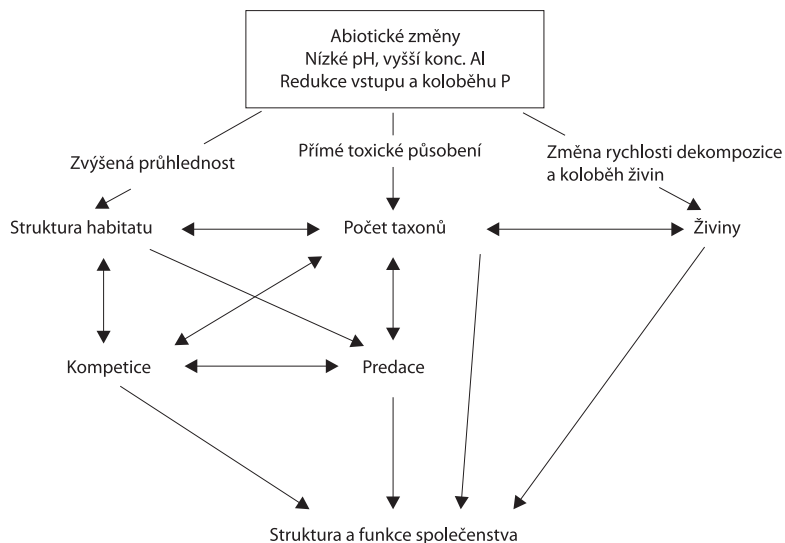
Mechanismus účinku snížené hodnoty pH vody velmi záleží na délce expozice. Krátkodobé snížení pH (tání, dešťová srážka) přežívá většina potočních bezobratlých buď bez poškození, nebo s reverzibilním poškozením. Pokud je působení dlouhodobé, poškození se projevuje masivně a plošně. Jsou zasaženy především jemné struktury a tkáně, především žábry. Na žábřách se vytvářejí nekrózy – celé oblasti jsou nefunkční, čímž se snižuje aktivní plocha žaber a organismus trpí nedostatkem kyslíku. Druhým častým účinkem je intoxikace, způsobená především biodostupnými toxickými kovy. Zde je nejvíce informací o toxickém působení hliníku (viz výše).

Vliv nízkého pH a toxicity kovů se projevuje na fotoautotrofní organizmy (řasy, sinice a makrofyty) a na destruenty (bakterie a vodní hyfomycety). Většina těchto organismů má optimum v rozmezí pH 6,5–9,5 s výjimkami na obě strany. Hodnoty pH pod 5 však působí již inhibičně a nižší hodnoty jsou i letální. Toxicita kovů především Cu, Zn, Al a Fe je již velmi dlouho známa, např. sírany – skalice se již velmi dlouho na základě empirie používaly jako desinfekční prostředky zabírající růstu bakterií, plísní a řas.

Specifickým jevem v acidifikovaných vodách je snížení biodostupnosti fosforu, který se váže na huminové kyseliny anebo vytváří velké molekuly polyfosforečnanů. V kyselých vodách tak nastává významná limitace produkce bakterioflory a autotrofních organismů. Tento jev se týká především plank-

tonních organismů. K tomu se ještě přidává fakt, že fosfor vázaný v mrtvé organické hmotě se díky snížené aktivitě destruentů uvolňuje velmi pomalu a může být v této nedostupné formě velmi dlouho deponován v sedimentech.

Vše výše uvedené musí nutně ovlivnit celý vodní ekosystém. Na Obr. 33 je základní schéma působení acidifikace.



**Obr. 33.** Základní schéma možných vlivů snižování pH na vodní ekosystém

Ovlivnění procesů rozkladu organické hmoty a inhibice růstu, především planktonních řas, způsobuje zvýšenou průhlednost vody. Tento fakt může způsobit při pH kolem 5 lepší podmínky pro přisedlé (epibentické) řasy – rozsivky a vláknité řasy. Tyto jsou však poměrně špatně zpracovatelné jako potrava i pro specialisty škrabače, kterých tak bývá v acidifikovaných vodách méně jak v druhovém spektru, tak v abundanci. Nižší aktivita destruentů naopak způsobuje velkou nabídku hrubé organické hmoty, kterou využívají kouskovači. Ti jsou však ve vodách o nižších hodnotách pH zastoupeni skoro výhradně larvami některých acidotolerantních druhů pošvatek a chrostíků. U sběračů se příliš početnost nemění, ale druhové spektrum je jiné, stejně tak u bezobratlých predátorů (chybí např. ploštěnky a převažují larvy brouků a vážek). Rybí společenstvo je podle míry acidifikace redukováno až na několik málo druhů. Ze Skandinávie jsou známy případy, kdy v jezeře zůstal jen jediný druh ryby – štika obecná. Jsou popsána tzv. „pike lakes“ – štičí jezera.

Vysoká průhlednost vody po celou vegetační sezonu také významně mění podmínky existence organismů – strukturu biotopu (habitatu). Predátoři vidí lépe kořist, ale na druhé straně i kořist vidí predátora, zvyšuje se prostorová kompetice, zvláště pak u teritoriálních živočichů.

## BIOINDIKACE ACIDIFIKACE

Acidifikace ovlivňuje všechny trofické hladiny v ekosystému jezer a řek. Ztráta rybích populací je nejčastějším a nejznámějším pozorovaným jevem. Avšak ve většině případů se jedná o poslední biologickou změnu způsobenou okyselením. Vodní bezobratlí mohou být použiti jako „early warning organisms“ pro indikaci rozdílných úrovní acidifikace.

Jednoduchý model pro výpočet stupně acidifikace řek a jezer založený na přítomnosti/nepřítomnosti senzitivních vodních organismů, konkrétně zoobentosu, uvádí Raddum a kol. (1988). Každá lokalita dostává skóre (rozpětí 0–1) v závislosti na přítomnosti/nepřítomnosti organismů indikujících rozdílný stupeň acidifikace. Pro výpočet čísla acidifikace je použit hierarchický systém. Indikátorové druhy o stejné toleranci k aciditě mají stejné číslo acidifikace. Autoři rozlišují 4 hladiny (stupně) tolerance (Tab. 7):

**Tab. 7.** Stupně tolerance zoobentosu k aciditě (podle Raddum a kol. 1988)

Kategorie	Druhy tolerující pH	Číslo
A	5,5	1
B	5,0	0,5
C	4,7	0,25
D	4,5	0

Acidifikační číslo je vypočteno následovně: Jestliže vzorek obsahuje jeden nebo více druhů kategorie A, lokalita dostane skóre 1 (méně acidifikovaná). Jestliže druhy kategorie A chybí a jsou přítomné druhy kategorie B, indikují krátkodobé přechodné okyselení na pH 5,0. V tomto případě je lokalita považována za středně acidifikovanou a dostává skóre 0,5.

Pokud kyselé epizody neklesnou pod pH 4,7, mohou se již vyskytovat menší mlži (r. *Pisidium*) a lokalita dostává skóre 0,5. Pokud jsou přítomné pouze druhy kategorie D, lokalita je považována za značně acidifikovanou a dostává skóre 0. Do hodnocení je nutné zařadit pouze lokality, u nichž je předpoklad, že jsou ovlivněny pouze acidifikací a ne jiným faktorem (znečištění atd.).

Lze také vypočítat průměrnou hodnotu acidifikace na lokalitě, výpočtem aritmetického nebo kumulativního aritmetického průměru podle zjištěných taxonů a jejich abundance (Tab. 8). Systém je vhodný pro srovnání stupně acidifikace v rozdílných regionech a pro srovnání trendů acidifikace v čase.

**Tab. 8.** Seznam organismů citlivých k acidifikaci používaných při monitorování acidifikovaných povodí v Norsku (podle Raddum a kol. 1988)

Kategorie	Druh / Skupina	Skóre
A	Gastropoda Crustacea: <i>Gammarus lacustris</i> , <i>Lepidurus arcticus</i> Ephemeroptera: <i>Baetis</i> spp.	1
B	Cladocera: <i>Daphnia</i> spp., Ephemeroptera: <i>Siphonurus</i> spp., <i>Ameletus inopinatus</i> Plecoptera: <i>Isoperla</i> spp., <i>Diura</i> spp., <i>Capnia</i> spp., <i>Leuctra fusca</i> , <i>Arcynopteryx compacta</i> , <i>Dinocras cephalotes</i> , Trichoptera: <i>Apatania</i> spp., <i>Hydropsyche</i> spp., <i>Philopotamus montanus</i> , <i>Lepidostoma hirtum</i> , <i>Itytrichia lamellaris</i> , <i>Glossosoma</i> spp.	0,5
C	Sphaeriidae	0,25
D	Žádná přítomnost výše uvedených druhů nebo skupin	0

## EUTROFIZACE – TYPIZACE VOD PODLE JEJICH ÚŽIVNOSTI (TROFIE)

Celosvětově byla v limnologii přijata typizace vod podle jejich úživnosti (**trofie**), tj. obsahu chemických látek a charakteru jejich fyzikálně chemických parametrů. Původně byly zohledňovány jak makro, tak mikronutrienty (např. **siderotrofní** jsou vody s přebytkem sloučenin železa), ale s postupem

času se terminologie ustálila na popisu jevů souvisejících s koncentrací a biodostupností forem dusíku a především fosforu. Odtud pochází také většina termínů souvisejících s touto problematikou (oligotrofie, mezotrofie, eutrofie, hypertrofie atd. – stupně trofie a jejich charakteristiky viz Tab. 9 a 10).

**Tab. 9.** Klasifikace stojatých vod dle úživnosti (OECD 1992)

Úživnost	Celkový P (mg.l <sup>-1</sup> ) prům.	Chlorofyl prům.	(μg.l <sup>-1</sup> ) max	Průhlednost (m) prům.	Průhlednost (m) max
oligotrofie	< 0,010	< 2,5	< 8	> 6	> 3
mezotrofie	0,010–0,035	2,5–8	8–25	3–6	1,5–3
eutrofie	0,035–0,100	8–25	25–75	1,5–3	0,7–1,5
hypertrofie	> 0,100	> 25	> 75	< 1,5	< 0,7

**Tab. 10.** Kategorizace trofie dle různých zdrojů (upraveno)

Úroveň trofie	Abundance řas [10 <sup>6</sup> buněk.l <sup>-1</sup> ]	Chlorofyl-a [μm.l <sup>-1</sup> ]	Primární produkce [mg.C.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> ]	Celkový fosfor [μg.l <sup>-1</sup> ]
1 ultra-oligotrofní	< 0,01	< 1	< 5 β	< 4,3
2 oligotrofní	0,01–0,05	1–3	50–125	7,0–11,6
3 oligo-mesotrofní	0,05–0,1	3–10	125–250	11,6–19,1
4 mesotrofní	0,1–0,5	10–20	250–500	19,1–31,5
5 meso-eutrofní	0,5–1,0	20–50	500–900	31,5–51,9
6 eutrofní	1–10	50–100	900–1500	51,9–85,6
7 eu-polytrofní	10–100	100–200	1500–2500	85,6–141,2
8 polytrofní	100–500	200–800	2500–4000	141,2–383,8
9 hypertrofní	> 500	> 800	> 4000	> 383,8

Nejčastěji používaný termín eutrofizace byl zaveden pro případy, kdy se na oligotrofním jezeře, nádrži či řece začaly projevat procesy charakteristické pro znečištění vody makronutrienty. Zde je označení eutrofizace přijatelné. V současnosti se však nezdá setkáváme s případy, kdy se z typicky eutrofní nádrže stává ekosystém ještě „eutrofnější“, například polytrofní či hypertrofní. Zde už vlastně nejde o eutrofizaci v pravém slova smyslu. Mělo by se mluvit konkrétně – např. o hypertrofizaci. Eutrofizace takového vodního ekosystému by vlastně, přesně vzato, znamenala, že se výchozí stav zlepšil natolik, že je již voda „jen“ eutrofní.

Problematika znečištění povrchových vod živinami je závažná ve vyspělých státech již od roku 1966, kdy se konala pařížská konference o problémech eutrofizace toků, jež dala podnět k zpracování studie R.A. Vollenweidera „Les bases scientifiques de l'eutrophisation des lacs et des eaux courantes sous l'aspect particulier du phosphore et de l'azote comme facteurs d'eutrophisation“ [La Technique de l'Eau, 1971, 292–294]. V užších odborných kruzích se ovšem problematika eutrofizace studovala a diskutovala už nejméně dvě dekády před tímto datem.

Vzhledem k tomu, že se tyto termíny v současnosti používají velmi často neexaktně, bude vhodné si tyto termíny a jejich definice uspořádat.

## **AKTUÁLNÍ TERMINOLOGIE – EUTROFIZACE, ZNEČIŠŤENÍ POVRCHOVÝCH VOD ŽIVINAMI**

Je dobré si uvědomit, že trofie je **stav** a eutrofizace (či hypertrofizace) je **proces**. V aktuální mezinárodní odborné terminologii je termín eutrofizace vnímám jako překonaný, či dokonce zastaralý a je více

a více nahrazován termíny, které exaktněji popisují reálný stav konkrétního vodního ekosystému:

- **(eu)trofizace** – proces znečištění povrchových vod živinami. Teprve když známe konkrétní situaci vodního útvaru nebo mluvíme o konkrétní lokalitě, můžeme se exaktně vyjadřovat termíny hypertrofizace, eutrofizace atd.. Jde o jednoslovný termín, který používají více odborníci, nebo
- „**nutrient pollution**“ toto sousloví v angličtině jasně vystihuje podstatu problému, je daleko čitelnější i pro neoborníky a do češtiny lze překládat jako „znečištění živinami“ – tedy v plné souvislosti jde o proces znečišťování povrchových vod živinami.

Termín eutrofizace nebyl od počátku chápán ani definován všemi vědci ani státy jednoznačně ani jednotně. Všichni uznávají, že termín souvisí s pojmem „trofie“, tedy úživností vody, používaným v limnologii od dvacátých let 20. století, a od něj i přebírá nejednotnost v jeho vymezení. V Tab. 9 a 10 jsou uvedeny kategorie stupňů trofie. Původní kategorie popsané pro OECD (Tab. 9) byly mnoha autory dále rozpracovány na podrobnější členění, ale parametry, které mají charakterizovat jednotlivé kategorie včetně jejich intervalů, nejsou jednotné celosvětově, ani např. v rámci Evropy. Obecně platí, že v severní Evropě jsou kritéria tvrdší (například eutrofie je charakterizovaná koncentrací 35  $\mu\text{g.l}^{-1}$  celkového fosforu, tak koncentrací chlorofylu a), ale jižní Evropa má většinou mírnější kritéria – např. Itálie měla eutrofii od 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$  chlorofylu i celkového fosforu. Tyto parametry se v současné době sjednocují a podrobnější kategorizaci a rozpětí parametrů uvádí Tab. 10.

Proto aby byla akcelerována primární produkce ve vodních ekosystémech, však zvýšená koncentrace živin sama o sobě ještě nestačí. Podmínky k tomu, aby se zvýšený trofický potenciál skutečně realizoval, často vzniknou teprve souběhem dalších faktorů, např. zadržením vody, jejím oteplením, změnou výšky vodního sloupce, biocenotických vztahů atp. Tedy nastolením podmínek, za nichž nežádoucí nárůst rostlinné biomasy teprve může probíhat.

Také představa, že znečištění povrchových vod živinami – tedy eutrofizace (hypertrofizace) vede jednoznačně k nadprodukcí fytoplanktonu (nejčastěji sinic, tvořících tzv. vodní květy) je velmi zjednodušená, protože zvýšená nabídka biodostupných živin může být realizována jak do nadprodukce fytoplanktonu, tak do masivních společenstev fyto-bentosu nebo například makrofyt.

---

## EUTROFIZACE A PRIMÁRNÍ PRODUKCE

---

Možností, jak se zvýšená nabídka živin může projevit v primární produkci společenstev autotrofních organismů ve vodních ekosystémech, je v podstatě několik. Podle povahy vodního ekosystému a dané konfigurace vnějších podmínek (hydrochemických, hydrologických, meteorologických a hydrobiologických atd.) mohou dosáhnout dominantního postavení:

**Drobné planktonní řasy, vytvářející opticky homogenní suspenzi** (ve vžitě české terminologii tzv. **vegetační zbarvení** či vegetační zákal). Produkční strategie těchto druhů staví na vysoké hodnotě maximální specifické růstové rychlosti  $\mu_{\text{max}}$ . i poměrně slabý nárůst biomasy planktonních řas (či rozsivek) se projeví značným snížením průhlednosti vody. K nežádoucím důsledkům patří zejména provozní komplikace provázející využívání vody jako zdroje pro zásobování obyvatelstva pitnou vodou. Je častým jevem na mělkých eutrofních nádržích rybníčního typu, obvykle omezeným jen na jarní období; za určitých podmínek (např. když biomasa fytoplanktonu není zapojena do potravních sítí) však může přetrvávat po celou vegetační sezónu. Tak tomu bývá na eutrofizovaných nížinných tocích nebo v mělkých nádržích s extrémně krátkou dobou zdržení vody (např. horní nádrž vodního díla Nové Mlýny na řece Dyji v prvních letech jejího napuštění). Narůstající vliv predace zooplanktonu (vířníků, perlooček atp., ale i prvoků, jde-li o případy silného rozvoje velmi drobných druhů) se projeví

posunem velikostního spektra ve prospěch větších cenobiálních, koloniálních a vláknitých druhů řas a sinic, což už bývá provázáno jak celkovým snížením koncentrace biomasy i biodiverzity fytoplanktonu, tak i zvýšením průhlednosti vody. Pak společenstva fytoplanktonu přechází více do jiných forem a skupin – koloniálních či vláknitých, včetně sinic.

**Větší koloniální či vláknité sinice** (řidčeji i řasy), vytvářející tzv. **vodní květ**, i když neexistuje ostrá hranice mezi tímto a předešlým typem společenstva, je vhodné popsat a chápat je jako různé kategorie. V literatuře (zejména anglosaské) nebývá často tato kategorie odlišována od předchozí, a ani tam, kde se odlišuje, nebývá jednotně chápána. Termín vodní květ se používá k označení hromadného výskytu těch druhů, které mají schopnost se shromažďovat při hladině a zde se kumulovat, čímž vytvářejí okem patrné shluky (jak je tomu např. u *Microcystis* nebo *Aphanizomenon*). Někdy se však užívání tohoto pojmu rozšiřuje vůbec na všechny planktonní sinice s plynovými měchýřky, jejichž specifická hmotnost biomasy je menší než  $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Zde je nutno odlišovat výše popsané – okem patrné kolonie či vlákna od neustonických povlaků např. krásnooček, které tvoří příhladinové zelené povlaky, např. v návesních rybníčcích s vysokou trofíí. Tyto formy rozeznáme tak, že když nabereme vzorek tohoto společenstva, na stěnách vzorkovnice budou viditelné „šlemy“, většina biomasy po promíchání klesne ke dnu, zatímco kdyby to byly sinice tvořící vodní květ, bude i po promíchání a následném cca 15minutovém ustálení většina biomasy koncentrována u hladiny. Existuje však nemálo výjimek, pro které jednoduché testy neplatí, a proto je potřeba vždy provést mikroskopickou analýzu.

V zásadě lze u koloniálních druhů vodního květu očekávat nižší hodnotu specifické růstové rychlosti  $\mu_{\text{max}}$  (srov. např. Foy 1980, Reynolds 1989) jako důsledek nižšího poměru povrchu k objemu kolonie. Tento handicap daný seskupováním buněk do větších (už makroskopicky dobře patrných) celků si sinice vyrovnávají jinými výhodami: schopností shromažďovat se při hladině, u mnohých zástupců pak i neméně významnou schopností vazby atmosférického dusíku; v neposlední řadě i tím, že v době svého plného rozvoje nemají ve vodním prostředí prakticky konzumenty. Jejich hromadný nástup bývá omezen většinou na letní období. Vodní květy sinic představují ve vodních ekosystémech nežádoucí stavy, které jsou spojovány s potenciální produkcí toxinů a možnostmi vzniku nežádoucích stavů jakosti vody (kyslíkové deficity, úhyny ryb) v době hromadného odumírání vyprodukované biomasy na konci jejího vegetačního období.

**Bentické sinice a rozsivky**, jejichž iničiální vývojová stádia se vyvíjejí na povrchu sedimentů, později však přecházejí do natantních stádií. Vlákňité bentické sinice a rozsivky jako edifikátory těchto společenstev se chovají v jistém slova smyslu obdobně jako sinice vodního květu. Výsledkem hromadného rozvoje zde je vytváření „hladinových koberců“, které velmi ovlivňují výměnu plynů mezi vodou a atmosférou. Rozdíl je ovšem v tom, že bentické sinice, jejichž buňky neobsahují plynové měchýřky, se udržují při hladině díky fotosyntetické produkci bublinek kyslíku, přechodně zachycených mezi vlákny bentického společenstva. Kyslík dříve nebo později uniká do atmosféry, aniž by společenstvo jakkoli pozitivně přispělo k jeho bilanci ve vodním sloupci. Skutečně hromadný rozvoj těchto společenstev mívá většinou sezónní (jarní) charakter a postihuje zejména mělké vodní ekosystémy. Nepříjemné je zejména to, že z místa vzniku dochází k šíření těchto společenstev (větre, proudy) po celé ploše nádrže, a tím i k přemístování jemných sedimentů. Tyto tzv. „bentické koláče“ jsou indikací zvyšující se trofie čistých jezer (příkladem mohou být urbanizované zátoky alpských jezer indikující přechod z mezotrofie do eutrofie) nebo naopak vrcholných stavů polytrofie a hypertrofie, kdy zákal, anoxie a organické znečištění již neumožní přežít ani např. sinicím tvořícím vodní květy.

**Zelené vláknité řasy** narozdíl od předchozích typů často vytrvávají delší období (nicméně v průběhu vegetační sezóny často se střídají s dalšími ekologickými dominantami – například submerzními makrofyty). Masový rozvoj vláknitých řas postihuje především mělké stojaté vody a toky s vyšší

průhledností a rychlostí proudění vody. Hodnocení jejich pozitivních a negativních funkcí ve vodním ekosystému a faktorů, vedoucích k podpoře jejich nadměrného rozvoje, je velmi nejednotné. Je nesporné, že na rozdíl od např. vodních květů sinic netvoří tato společenstva toxiny a mají při svém růstu pozitivní vliv na kyslíkovou bilanci ekosystému. Vlákňité řasy však produkují tzv. alelopatické látky, které jim pravděpodobně pomáhají zajišťovat dominantní postavení například v některých rybníčních ekosystémech. Připomeňme si jen, že v nádržích inklinujících k zarůstání vláknitými řasami bývá úměrně rozvoji těchto řas potlačen rozvoj jak drobného fytoplanktonu, tak i sinic. Rozhodně to však není varianta zvláště hodná nasměrování, protože rozklad biomasy vláknitých řas v srpnu či září je provázen obdobnými problémy (zápach a kyslíkové deficity) jako rozklad přerostlé biomasy vodních květů sinic.

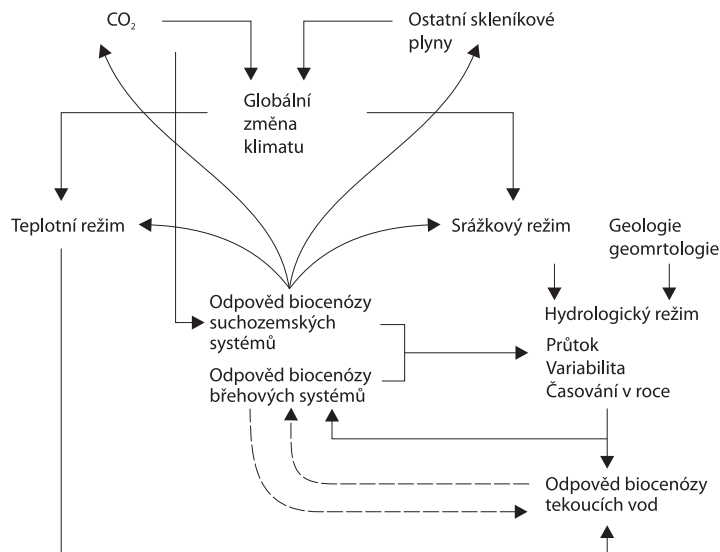
**Vyšší vodní vegetace** (včetně parožnatek), makrofyta rozmanitých ekologických skupin (litorální, submerzní atd.). Probíhá-li rozvoj makrofytních společenstev v únosné míře, jde o jev spíše vítaný. Rozvoj makrofyt redukuje pohyb vodních mas a víření sedimentů způsobených větrem a vodními proudy, stabilizuje břehy a přispívá ke stabilitě vodních ekosystémů. Vodní rostliny mohou indikovat trofii vody – od čistobytné *Marsupella aquatica*, po tolerantní okřehky rodu *Lemna* sp., které jsou technologicky využívané pro svou schopnost dočišťovat vody od živin i organických látek. Masový rozvoj makrofyt však může být pro vodní ekosystém (především stojatých vod) reálný problém – např. omezuje prostor pro pohyb ryb, ztěžuje výměnu plynů mezi vodním prostředím a atmosférou a rozkládající se zbytky biomasy tvoří vrstvy sedimentů, které mají negativní vliv na kyslíkový režim nádrží.

## OTEPLOVÁNÍ VODNÍCH EKOSYSTÉMŮ (GLOBÁLNÍ A MÍSTNÍ VLIV)

K místnímu (bodovému) tepelnému znečišťování vod dochází při vypouštění velkých objemů teplé vody z výrobních provozů a sídel do vodního recipientu. Nejčastějším zdrojem jsou průtočné chladicí okruhy v elektrárnách, teplárnách a podobných energetických systémech a také např. hlubinné důlní vody. Vypouštěním oteplených vod dochází ke zvýšení teploty vody v toku často až o více než 10 °C. Vychlazování oteplených vod probíhá v některých tocích na značně dlouhých úsecích. Např. na řece Laborci pod tepelnou elektrárnou Vojany došlo v úseku cca 10 km k 50% poklesu oteplení dodaného elektrárnou. V současné době je však vypouštění oteplených odpadních vod zásadně regulováno – např. bilančním výpočtem bylo zjištěno, že maximální oteplení vody ve Vltavě v důsledku vypouštění odpadních vod z jaderné elektrárny Temelín bylo o 0,4 °C (Hejzlar a kol. 2009).

K tomu přistupuje v poslední době globální zvyšování teploty vodních ekosystémů (Obr. 34). To je způsobováno dlouhodobým vývojem klimatu Země. Tento jev není pro ekosystémy a biomy Země neznámý. Ve všech geologických dobách docházelo mnohokrát k oteplení a ochlazení klimatu. Podle modelů paleoklimatologů mohl tento jev probíhat i relativně velmi rychle, ke změnám teploty vzduchu až o několik stupňů mohlo docházet během několika let až desítek let, jindy proces probíhal staletí. V 21. století však k oteplení jednoznačně přispívá lidská společnost vytvářením tzv. skleníkového efektu. Lze tedy předpokládat akceleraci procesů, a současná flora, fauna a ekosystémy se nemusí tak rychle přizpůsobit. Lze očekávat vyhynutí studenomilných (oligostenotermních) organizmů a destrukci a vznik nových ekosystémů. Bióm Země má zcela jistě schopnost vyvinout se do dalšího stadia a evoluční mechanismy umožní vznik nových taxonů. V rámci objektivitu musíme konstatovat, že jde o jev známý a i předvídatelný podle analogie vývoje biomu v geologických dobách.





**Obr. 34.** Schéma vlivu globálních změn teploty na vodní ekosystémy (upraveno dle Carpenter a kol. 1992)

Zvýšená teplota vody způsobuje lepší rozpouštění anorganických a organických látek, proto např. i rozklad organických látek probíhá při vyšší teplotě rychleji. Vzrůst teploty vody dále mění některé fyzikální podmínky, např. dochází ke snížení hustoty a viskozity vody. To má velký význam především ve stojatých vodách s výskytem planktonu.

Se vzrůstající teplotou však zejména klesá rozpustnost kyslíku, proto je tepelné znečištění především doprovázeno kyslíkovým deficitem. Se zvyšováním teploty rostou i nároky vodních organismů na koncentraci rozpuštěného kyslíku. Pro běžné druhy ryb lze tuto závislost v rozsahu teplot 5–20 °C popsat vztahem: bezpečná koncentrace kyslíku ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) =  $3,50 + 0,25 \cdot \text{teplota vody (}^\circ\text{C)}$

Podle schopnosti přizpůsobit se přirozeným teplotám můžeme organismy dělit na **stenotermní**, tj. s úzkým optimálním teplotním rozmezím, a **eurytermní**, tj. se širokým optimálním teplotním rozmezím. Eurytermní jsou např. larvy jepic *Cloeon dipterum*, které snášejí vyšší teploty než oligostenotermní larvy pošvatek např. rodu *Brachyptera*. Jsou i organismy polystenotermní, preferující vysoké teploty.

Zvýšení teploty zvyšuje metabolismus a rovněž toxicitu některých látek. Zvýšení teploty má např. za následek zvýšení toxických účinků iontů rtuti  $\text{Hg}^{2+}$  pro některé ryby, v oteplených vodách se rovněž zvýšila citlivost pstruha duhového a slunečnice (*Lepomis* sp.) k vybraným pesticidům.

Zvýšená teplota obecně způsobuje, že druhy intolerantní k oteplené vodě vymizí a druhy tolerantní (euryekní nebo polystenotermní) se pomnoží. Příkladem může být máloštětinatec *Branchiura sowerbyi* (Oligochaeta), který v oteplených vodách tvoří velké populace. Biomasa a produktivita přisedlých řas obvykle vzrůstá v oteplených odpadech, zatímco diverzita klesá. Sinice jsou více tolerantní a stávají se dominantní skupinou, když teplota zůstane delší čas nad 32 °C. Hlavním důsledkem oteplení přírodních vod pro řasy a sinice je prodloužení jejich růstové periody. Průměrná roční biomasa primárních producentů je tak signifikantně vyšší na oteplených místech v recipientu, protože mnohdy perioda růstu byla prodloužena z původních sedmi měsíců na plných dvanáct.

Odolnost živočichů vůči vyšší teplotě klesá s poklesem koncentrace kyslíku. Oteplení recipientu a zvýšené koncentrace biochemicky rozložitelných organických látek je velmi nepříznivý faktor. Při teplotách kolem 18 °C a vyšších dochází následkem urychlení rozkladu organických látek k odčerpávání kyslíku pod hranici 4  $\text{mg.l}^{-1}$ , která je limitní pro výskyt kaprovitých ryb (s výjimkou karasů – *Carassius*

*carassius* a *C. gibelio*). Nepříznivé podmínky jsou schopny snášet pouze nitěnky čeledi Naididae. Absence potravní konkurence (např. s beruškou vodní *Asellus aquaticus*) a tlaku predace pijavek (*Erpobdella*) a ryb vede k jejich masovému pomnožení. Vysoké teploty v letním období mezi 28–30 °C navíc urychlují jejich reprodukci.

Absence některých druhů je způsobována neustálým překračováním tolerovaných hodnot teplot vody. Příkladem jsou larvy pošvatek čeledí Perlidae a Perlodidae, které reagují na snížení koncentrace kyslíku v teplejších vodách zvýšením intenzity dýchacích pohybů. Důsledkem je i změna polohy ze spodní na horní stranu kamenů, kde se mohou stát snadnou kořistí ryb. Oteplení může způsobit i urychlení vývoje, takže dochází k vylétu imág v chladném ročním období, kdy teplota vzduchu inaktivuje sexuální aktivitu nebo v zimě dojde ke zmrznutí imág. V oteplených nádržích dochází k decimování zoobentosu nadměrnou predací rybami vyvolanou zrychlením jejich metabolismu. Může dojít k naprosté likvidaci zoobentosu a přijímání organického detritu hladovějícími rybami. Se vzrůstající teplotou vzrůstá respirace a srdeční činnost, protože ryby musí získat více kyslíku pro vyšší metabolickou činnost. Např. při teplotě 1 °C může kapr přežít při koncentraci kyslíku 0,5 mg.l<sup>-1</sup>, ale aby přežil při teplotě 35 °C, musí voda obsahovat 1,5 mg.l<sup>-1</sup> (Mason 1991).

Jako modelová skupina, na níž lze prognózovat vliv oteplení na biologický režim recipientu, se delší dobu s úspěchem využívá makrozoobentos – vodní bezobratlí. Zástupci makrozoobentosu mají různé dlouhé vývojové cykly, jsou základní potravou velkého počtu ryb a základní determinace nečiní až na výjimky potíže. Pohybuje-li se teplotní přírůstek kolem 10 °C a více, je zoobentos většiny toků vod silně druhově redukován. Snižuje se i abundance a biomasa. Naopak chladící vody oteplené o 0,5–7,2 °C neměly negativní vliv na rozložení a výskyt běžných larev jepic a pošvatek a nebyl ovlivněn ani vylét imág jepic a chrostíků.

Nejcitlivější vůči teplotě jsou ryby i bezobratlí bezprostředně po vylíhnutí. Zvýšené teploty mohou urychlit larvální vývoj, na druhé straně však snižují životaschopnost a produkci vajíček u imág, jejichž larvy se vyvíjely při vysokých teplotách.

Rozpětí tolerance pro různá vývojová stádia se může lišit pro jednotlivé druhy. Proto jakákoliv změna teploty prostředí může způsobit změnu ve složení společenstva dokonce, i když letální teplota v letním období nepřesáhne kritickou hodnotu pro daný druh. Je to proto, že druhy mohou být eliminovány ze společenstva, aniž by se projevila mortalita dospělců. Eliminace konkrétního druhu a jeho nahrazení jiným druhem je pak výsledkem snížené schopnosti ve využití potravního zdroje nebo schopnosti se reprodukovat a konkurovat ostatním druhům v boji o životní prostor.

Ačkoli rozpětí pro přežití dospělců je celkem široké, optimální rozpětí pro růst je obvykle omezeno nižší teplotou. Období reprodukce a čerstvě vylíhlých juvenilních jedinců jsou proto značně kritické pro přežití populace. Postupný posun v dominanci druhů se proto může projevovat jako odezva na sezónní změny průměrné denní teploty od normálu. Mnohé studie prokázaly, že tyto změny jsou patrné již při velmi malých změnách teploty. Mnohem vyšší tolerance je naopak zjevná pro relativně široké diurnální kolísání teploty (během dne a noci). Při zkoumání vlivu teploty na daný organismus je dalším významným faktorem čas. i značně vysoká teplota může být totiž tolerována po krátkou dobu, zatímco dlouhodobé přežití může být zaručeno pouze při mnohem nižších teplotách.

### **Teplotní kritéria – rychlost vzrůstu teploty**

Některé důkazy potvrzují, že bezobratlí mohou tolerovat relativně vysoký poměr  $\Delta T/t$  (tj. přírůstek teploty nad okolní teplotu za jednotku času). Přímá pozorování zooplanktonu prokázala, že rychlost vzrůstu není závažná, dokud finální teplota nedosáhne či nepřekročí akutní letální teplotu. Letální teplota pro zooplankton je tatáž bez ohledu na to, zda byla dosažena náhle či postupně.

### Teplotní kritéria – přírůstek nad okolní teplotu

Celkový přírůstek nad okolní teplotu ( $\Delta T$ ) může být významným faktorem, protože reprodukce bentických živočichů v temperátních oblastech je spouštěna primárně tehdy, když je dosaženo spíše vhodné teplotní úrovně než rychlosti vzrůstu teploty během dne (daily rate of rise). Pro většinu bentických organismů je teplota významnější než fotoperioda. Navíc široké diurnální kolísání teplot může být zjevně tolerováno, zatímco malé změny v denním průměru ne. Jako příklad může posloužit 7leté sledování v anglickém rybníčku, kde dominantní druh jepice vylétával, když jarní teplota dosáhla 10–11 °C, což bylo během 2týdenní periody v dubnu, navzdory značnému kolísání počasí z roku na rok. Pomalá odpověď vodního prostředí na klimatické změny evidentně činí teplotu vody „bezpečnou pojistkou“ pro vodní živočichy ve srovnání s terestrickými živočichy.

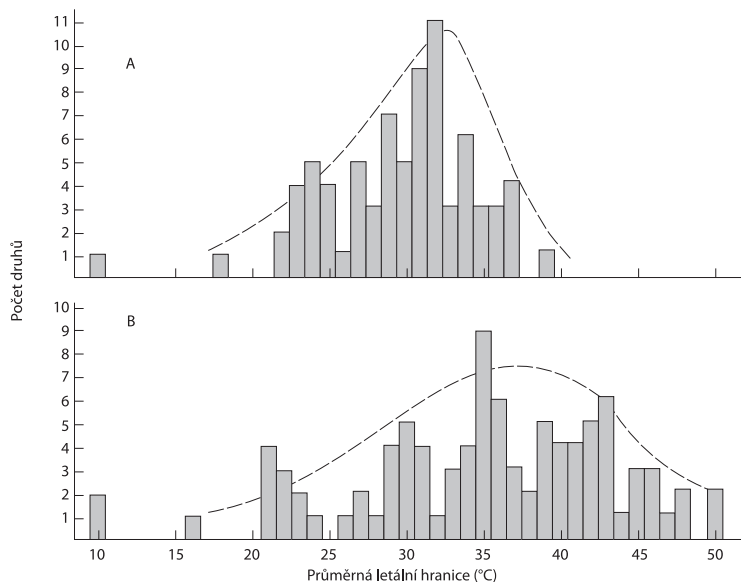
Sezónní změny (nízká teplota v zimě a vysoká v létě) jsou proto významné. Životní cyklus vodních bezobratlých je přizpůsoben k sezónním změnám teplot stejně jako ke světlu. Korýši, např. raci, musí projít obdobím nízké teploty, kdy se nesvlékají, ale spíše svoji energii věnují do reprodukce. Raci držení v chladicím rybníku elektrárny, který byl oteplený po celý rok, se nepřestali svlékat a růst, ale nemnožili se, dokud nebyla snížena zimní teplota. Stejná odpověď byla zjištěna u vodního hmyzu, který reagoval krátkou životností dospělců a málo početným výletem dospělců, pokud byly larvy chovány při konstantní, ale subletální teplotě (Nebeker 1971a,b). V oteplených úsecích toku se však výlet imag vyskytoval dokonce o 5 měsíců dříve – to je samozřejmě nepříznivé pro dospělce zvláště v temperátních oblastech. Podobný vzrůst teploty nad okolní teplotu nemusí mít významný vliv na životní cyklus v tropických oblastech, protože přírodní změny teploty jsou zde relativně malé.

### Teplotní kritéria – denní maximum

Během období vysoké teploty se většina poškození či narušení vývoje vyskytuje tehdy, jestliže dosažené maximum přesahuje tolerovanou hladinu bez ohledu na přírůstek nad okolní teplotu (tzn. přírůstek přidaný k normální teplotě říční vody = příčinek). Příklad teplé vody do Temže v Anglii způsobil nárůst o 12 °C nad okolní průměrnou teplotu s maximem 28 °C. Nebyla zjištěna žádná změna v počtu přítomných druhů, ale abundance pijavek, blešivců (*Gammarus*) a pakomárů poklesla, zatímco abundance plžů a mlžů vzrostla (Mann 1965 ex Welch & Jakoby 2004). Ten samý přírůstek v řece Delaware v USA (12 °C), ale s maximem 32–35 °C, způsobil rozsáhlé snížení v počtu druhů a v celkové abundanci (Tremblay 1960 ex Welch & Jakoby 2004). Ačkoliv byla dotčená oblast rekolonizována v zimě, vysoké teploty během léta byly přesto poškozujícím faktorem.

### Posun ve společenstvu versus teplotní úroveň

Některé důkazy naznačují, že průměrná tolerance sladkovodních bezobratlých existuje všeobecně okolo teploty 30 °C, letální teplota pro velkou většinu bezobratlých druhů se vyskytuje při teplotách ~ 35–40 °C. Lze očekávat, že pokud se teplota bude zvyšovat do 30 °C, v některých prostředích by se druhová diverzita mohla zvýšit, ale pokud by teplota dále vzrostla nad 30 °C, druhová diverzita by pravděpodobně poklesla (Obr. 35).



**Obr. 35.** Distribuce sladkovodních ryb (A) a bezobratlých podle jejich tolerance k teplotě okolní vody; přerušovaná čára ukazuje přibližné rozdělení (upraveno z Welch a Jacoby 2004)

Tento trend je podpořen některými pozorováními, uvedenými v Tab. 11. Obecně více tolerantní druhy pocházely z lentických habitatů řeky Delaware, což indikuje adaptaci k teplejším podmínkám.

**Tab. 11.** Pozorovaná tolerance makrobezobratlých (podle různých autorů upraveno z Welch a Jacoby 2004)

Úroveň trofie	Limit normální diversity a abundance (°C)	Horní limit pro vysoce tolerantní formy (°C)
Delaware River	32	37
Chironomidae	28	34
Trichoptera	28	35

Výše uvedené omezené údaje naznačují, že pro udržení normální diversity a abundance většiny vodních bezobratlých by průměrná denní teplota neměla překročit 30 °C. To však neznamená, že ty samé druhy by měly být nezbytně přítomné při teplotách do 30 °C. Další důkazy pro podporu „limitní hranice“ 30 °C jsou uvedené v následující Tab. 12, která sumarizuje teplotní tolerance 13 bezobratlých a obratlovců v Chesapeake Bay, USA. Také v tomto případě by redukce druhové diversity nastala při teplotách > 30 °C.

**Tab. 12.** Predikce počtu druhů v suboptimálních podmínkách a jejich ztráty (redukce druhů) se vzrůstající teplotou v Chesapeake Bay (upraveno dle Welch a Jacoby 2004)

Teplota (°C)	Počet druhů v suboptimálním stavu (%)	Druhová redukce (%)
26,7	0	0
29,4	8	0
32,2	61	8
35,0	16	69
37,8	15	85

V mořském prostředí je maximální tolerovaná hodnota průměrné denní teploty bezpochyby nižší než ve sladkých vodách, protože teplota oceánu je stabilnější a teploty mořského prostředí nedosahují tak vysokých hodnot, minimálně v temperátních zónách, jaké se vyskytují ve sladkovodních prostředích. Avšak dostupných studií tepelného vlivu je velice málo. Welch a Jacoby (2004) citují výsledky práce Adamse, který studoval vliv oteplených vod z elektrárny v Morrow Bay v Kalifornii. Autor zjistil predikovatelný posun ve složení bezobratlých od druhů preferujících chladnou vodu směrem k druhům preferujícím teplou vodu se vzrůstající teplotou vody. Význam takovýchto posunů v druhovém složení závisí mimo jiné na vlivu indikujících druhů a ekonomickém významu ovlivněných druhů. Posun směrem k druhům preferujícím teplou vodu může být někdy nežádoucí, protože tyto organismy obecně rostou rychleji a dospívají dříve, ale žijí kratce. Naopak organismy z chladných vod rostou relativně pomalu a dospívají později a také déle žijí. Např. Nebeker (1971a) ukázal pro některé druhy vodního hmyzu, že ačkoliv žrácí aktivita byla vysoká v širokém rozpětí teplot (15–30 °C), výlet imág byl zjevně méně úspěšný a dlouhověkost dospělců byla zkrácená při teplotách nad 15 °C. Očekává se proto, že živočiškové adaptování na nízké teploty dosáhne větší velikosti, protože žijí déle. Ačkoliv produktivita by měla být vyšší pro druhy z teplých vod, účinnost přenosu energie v systému by měla být pravděpodobně snížena a všeobecná stabilita narušena.

Možný vliv globálního oteplování na změny ve složení společenstva zoobentosu sledovali Hogg a Williams (1996) v experimentálních korytech v Kanadě. Autoři mimo jiné ve srovnání s kontrolou zjistili pokles denzit bezobratlých, zvýšené růstové rychlosti a dřívější nástup výletu adultních jedinců v korytu se zvýšenou teplotou. Závěrem se autoři domnívají, že charakter životních historií bezobratlých je pravděpodobně více senzitivním indikátorem malých a postupných změn v teplotě vody, než jsou běžně používané metriky, jako složení společenstva, biomasa a druhová bohatost. Predikce důsledků zvýšené teploty na vodní bezobratlé je obtížná zejména proto, že nám málo rozumíme genotypové a fenotypové variabilitě mezi druhy, které jim umožňují adaptovat se na měnící se podmínky (Sweeney a kol. 1992).

Letální, popř. tolerované teploty zjištěné v laboratorních podmínkách (Tab. 13) nejsou v plné míře přenositelné do přírodních podmínek. Aklimatizace mimo jiné např. silně závisí na ročním období. Nejodolnějšími organismy vůči teplotě jsou máloštětinatci (Oligochaeta), především čedř Naididae a některé larvy pakomárů (Chironomidae).

**Tab. 13.** Letální ( $LT_{50}$ ) a maximální tolerované teploty (MTT)\* zoobentosu různých saprobních stupňů (podle Obrdlíka 1980)

Druh	Saprobní stupeň	LT <sub>50</sub> (°C)			MTT (°C)
		24 h	48 h	96 h	
<i>Gammarus fossarum</i>					
chladné období – podzim		28,2	25,8	24,3	9,7
chladné období – jaro	o	25,3	23,5	21,4	< 5
<i>Gammarus roeseli</i>					
chladné období – jaro	bm	26,0	24,6	22,7	9,5
<i>Asellus aquaticus</i>					
chladné období	am	31,7	30,6	29,5	13,0
teplé období		30,5	29,4	28,1	19,0
<i>Erpobdella octoculata</i>					
teplé období	am	34,2	34,1	33,6	21,3
<i>Chironomus sk. thummi</i>					
teplé období	am-p	<b>34,3</b>	<b>32,9</b>	<b>30,6</b>	<b>21,2</b>

Druh	Saprobní stupeň	LT <sub>50</sub> (°C)			
		24 h	48 h	96 h	MTT (°C)
<i>Tubifex tubifex</i>					
teplé období	p	34,5	32,1	30,5	–

\*Maximální tolerovaná teplota = teplota, která umožňuje reprodukci sledovaného druhu

Ovlivnění biocenóz je úměrné nejen míře oteplení, ale jak bylo řečeno výše, ale i organickému znečištění recipientu. To znamená, že v čistých tocích je tolerance ke zvýšení teploty větší než v tocích znečištěných. Doporučené teplotní limity pro jednotlivá saprobní pásma (viz Tab. 14) mohou sloužit jako vodítko pro stanovení a povolování teploty vody v tocích ovlivněných tepelnými elektrárnami, popř. dalšími zdroji chladících vod.

**Tab. 14.** Návrh teplotních limitů zoobentosu tekoucích vod (upraveno dle Obrdlíka 1980)

Saprobní stupeň Tř. jakosti ČSN	Rybí pásmo	Teplota vody °C	
		Chladné období	Teplé období
Oligosaprobita (I-II)	pstruhové	10	20–21
Betamesosaprobita (III)	lípanové	15–20	28–30
Alfamesosaprobita (IV)	parmové	20–25	30–32
Polysaprobita (V)	konec cejnového	teploty vyšší než cca 20 °C eliminují rozvoj zoobentosu s výjimkou nitěnek	

## VYUŽITÍ OTEPLENÝCH VOD

Většina odpadního tepla vznikajícího v provozech elektráren je vázána v chladících vodách, které bývají vypouštěny do toků a nádrží. Vznikají tím kvalitativní i kvantitativní změny základních podmínek prostředí i vodních biocenóz v porovnání s původním stavem. Tento vliv oteplených vod na vodní ekosystémy je v posledních dvou desetiletích chápán jako činitel, který nemusí mít jednoznačně negativní charakter.

Zvýšené teploty vody výrazně ovlivňují život a výskyt ryb. Rozhodujícími činiteli tu jsou absolutní hodnota zvýšení teploty, její vyrovnanost a výkyvy, její vztah k roční době a především k životním cyklům ryb, zvláště pak reprodukčnímu procesu. Všechny jednotlivé články reprodukce, tj. dosažení pohlavní dospělosti a výtěrové zralosti gonád, realizace vlastního výtěru a oplození jiker, nenarušený embryonální i postembryonální vývoj a vznik dostatečně početného další reprodukce schopného potomstva, mohou být negativně ovlivněny zvýšenými nebo kolísavými teplotami vody, podmíněnými vypouštěními oteplených odpadních vod. Existence ryb v oteplovacích podmínkách je pak určována především letálními teplotami. Ty závisejí na druhu ryby, na její fyziologické a zdravotní kondici, především však na předchozí zóně tepelné adaptace. Z dosavadních výsledků vyplývá, že při výši tepelné adaptace v rozsahu cca 26–30 °C činí letální teplota kaprovitých druhů 36–39 °C, u štiky, okouna a candáta 35–37 °C. Při poklesu adaptační teploty cca o 10–12 °C se snižuje letální teplota o cca 6 °C. Významné je zjištění, že v oblasti subletálních teplot i jen malé zvýšení teploty vyvolává značné zvýšení mortality. V úseku řeky Oslavy dosahovaly maximální teploty výtoků odpadních vod 37 °C, v řece pod výtokem 35,4 °C o 700 m níže po proudu nejvíce 32,2 °C a o 3 km níže maximálně 29 °C. Bylo zjištěno, že ryby dávají těmto zvýšeným teplotám přednost a stahují se do otepleného úseku ve velkém množství. Oteplené vody jsou však vypouštěny do toku rovněž s přestávkami, takže dochází k náhlým výkyvům teplot o 10–15 °C právě v době výtěru produkčně rozhodujících druhů ryb. V počátečním vývojovém období působí tyto výkyvy značnou mortalitu a anomálie vývoje.

Specifika teplotních změn v oteplováných vodách ovlivňuje i vývoj gonád. Jejich stav je před nástupem zimního období opožděný, naopak v jarním období urychlený, takže dochází k ranějšímu výtěru, v podmínkách řeky Oslavy o 4–6 týdnů. U jelce tlouště bylo rovněž zjištěno ranější pohlavní dospívání o 2–3 roky a u všech druhů ryb rychlejší růst. U nejvíce adaptabilního druhu jelce tlouště byla konstatována zvýšená plodnost a pravidelnost výskytu plůdku. U parmy a ostroretky byl v silně otepleném úseku zjištěn plůdek s několikaletými přestávkami, zřejmě v důsledku výše uvedených nepříznivých vlivů teplotních výkyvů. Konečný výsledek přirozené reprodukce v oteplováném toku je tudíž závislý na konkrétních poměrech v době výtěru jednotlivých druhů ryb a v době embryonálního a raně postembryonálního vývoje. Významný činitelem je přitom vyvolaná teplotní tolerance a adaptace jednotlivých druhů, a to nejen na zvýšení teploty, ale především na náhlé výkyvy teploty.

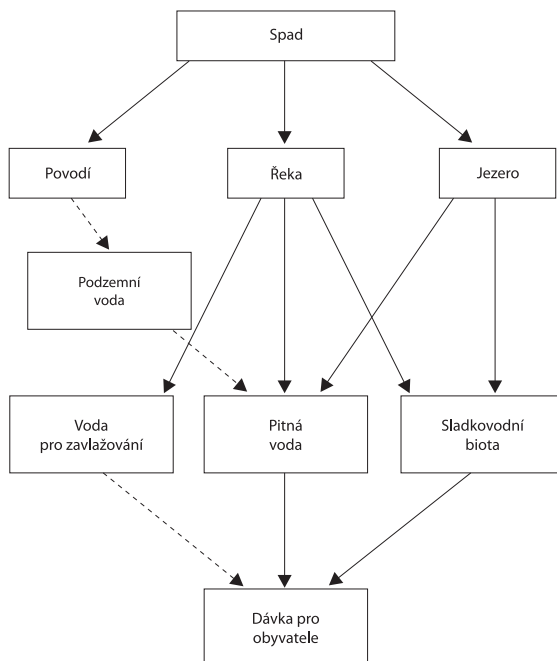
V důsledku všech uvedených vlivů se populace ryb v silněji oteplováných úsecích pozměňuje především kvalitativně. Snižuje se, až mizí zastoupení druhů, které jsou v některém článku svého vývoje či existence nezpůsobilé k adaptaci na změněné teplotní podmínky, zvyšuje se zastoupení adaptabilnějších druhů. Biomasa ryb je ve středně oteplených podmínkách vyšší než v normálních a silně oteplených, v řece Oslavě činila 450–582 kg.ha<sup>-1</sup> v otepleném úseku oproti 381 kg.ha<sup>-1</sup> v normálním úseku a 209 kg.ha<sup>-1</sup> v silně otepleném úseku.

## **ZNEČIŠTĚNÍ RADIONUKLIDY, TĚŽKÝMI KOVY A PERZISTENTNÍMI ORGANICKÝMI POLUTANTY**

### **RADIONUKLIDY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ (GLOBÁLNÍ A BODOVÉ ZDROJE)**

Radionuklidy (radioaktivní izotopy) jsou produktem rozpadu těžkých jader prvků, jako např. uranu či plutonia, nebo vznikají reakcí neutronů se stabilními jádry. Každý radionuklid je charakterizován počtem přeměny (rozpadu), druhem záření a jeho energií. Na rozdíl od přírodních radionuklidů, které emitují alfa záření, patří umělé radionuklidy výhradně mezi beta nebo beta a gama zářiče.

Radionuklidy jsou ve větší míře obsaženy v odpadních vodách (chladicí vody) z jaderných elektráren, ve vodách z průmyslu a zdravotnictví, kde jsou nejčastěji používány jako tzv. stopovače („tracers“). Kromě toho se radionuklidy do vodního prostředí dostávají z přírodních zdrojů. Možné cesty kontaminace lidské populace radionuklidy jsou znázorněny v příloženém schématu na Obr. 36 a Tab. 15.



**Obr. 36.** Možné cesty kontaminace lidské populace prostřednictvím sladkých vod; přerušované čáry označují potenciálně méně významné cesty (podle Smith a kol. 2001)

**Tab. 15.** Proporce radiace z různých zdrojů obdržených průměrným obyvatelem Británie (podle Mason 1991)

Zdroj	%
kosmické záření z prostoru	10,0
terestrické gamma záření ze skal a půdy	14,0
radon a thorium jako plyny uvnitř staveb	52,0
potrava a nápoje akumulované v tkáních	12,0
medicína, zejména x paprsky	11,4
různé	0,6
jaderný průmysl	0,004

Radionuklidy se liší od ostatních nuklidů tím, že emitují (vyzařují) ionizační záření – alfa částice, beta částice a gama paprsky. Nejtěžší jsou alfa částice, heliové jádro o atomové hmotnosti 4, které se skládá ze dvou neutronů a dvou protonů (viz např. Hála 1998). Symbol pro alfa částice je  ${}^4_2\alpha$ . Příkladem produkce alfa částic může být radioaktivní rozpad uranu-238:



Beta záření se skládá z vysoce energetických, negativních elektronů značených  ${}^0_{-1}\beta$  nebo pozitivních elektronů, zvaných pozitrony ( ${}^0_{+1}\beta$ ).

**Záření alfa** – malá schopnost pronikat materiály. Hlavní nebezpečí představuje možnost vnitřní kontaminace (zamoření) organismu zářiči alfa.



**Záření beta** – emitováno při jaderných přeměnách nestabilních produktů štěpení ve stabilní. Jeho nebezpečí spočívá rovněž v možnosti vnitřní kontaminace zářiči beta. Má sice větší dolet ve vzduchu než záření alfa, ale schopnost pronikat materiály je rovněž malá. Energie částic beta je nižší než energie částic alfa.

**Záření gama** – velká schopnost pronikat materiály a ionizovat jejich atomy. Fotony, kvanta záření gama jsou emitovány jádru atomů při jejich přeměnách. Nejvýznamnější druh záření jaderného výbuchu.

Základní pojmy a veličiny, které slouží k posouzení radioaktivního znečištění:

- 1) **Aktivita radioaktivního nuklidu** – měří se jako počet přeměn, k nimž došlo v určitém časovém intervalu. Její jednotkou je **becquerel** (Bq). Jeden becquerel je aktivita tělesa z radioaktivního nuklidu, v němž nastává 1 jaderný rozpad za 1 sekundu ( $1 \text{ Bq} = 1^{-1}$ ). Starší jednotka 1 curie =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq neodpovídá soustavě SI, a proto se již nepoužívá. Aktivitu vztahujeme na objem vzorku a udáváme ji jako objemovou aktivitu v  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  nebo na hmotnost vzorku jako měrnou aktivitu v  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ .  
Radioaktivní nuklid charakterizujeme poločasem rozpadu, druhem záření, které uvolňuje, a jeho energií měřenou v elektronvoltech. Poločas rozpadu  $T_{0,5}$  je definován jako střední doba, za kterou se z počátečního množství radionuklidů samovolně přemění právě jeho polovina.
- 2) **Radioaktivní dávka** – jednotkou dávky je **gray** (Gy). Gray je dávka absorbovaná tělesem o hmotnosti 1 kilogramu, odpovídající absorbované energii ionizujícího záření rovné 1 joulu. V odvozených jednotkách je tedy rozměr  $1 \text{ Gy} \cdot \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- 3) **Dávkový ekvivalent** – jednotkou dávkového ekvivalentu je **sievert** (Sv), rozměrem shodný s jednotkou dávky, tj.  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## Radioaktivní znečištění vod

Ve vodách jsou radionuklidy přítomné ve formě jednoduchých nebo komplexních sloučenin s různou rozpustností. Poškození zdraví radioaktivními látkami je spojeno zejména s účinky ionizujícího záření a toxickými účinky na úrovni biochemických reakcí. Radioaktivitou jsou nebezpečné tyto prvky a jejich sloučeniny:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{132}\text{I}$  (viz Tab. 16).

**Tab. 16.** Radionuklidy ve vodách (podle Manahan 1983)

Radionuklid	Poločas rozpadu	Nukleární reakce, zdroj
přírodně se vyskytující a z kosmického záření		
$^{14}\text{C}$	5730 roků	$^{14}\text{N}$ (n,p) $^{14}\text{C}$ , reakce neutronů z kosmického záření nebo jaderných zbraní s $\text{N}_2$
$^{32}\text{Si}$	≈ 300 roků	$^{40}\text{Ar}$ (p,x) $^{32}\text{Si}$ , jaderný rozpad atmosférického argonu kosmickými protony
$^{40}\text{K}$	≈ $1,4 \times 10^9$ roků	0,0119 % přírodního K
přirozeně se vyskytující z rozpadové série $^{238}\text{U}$		
$^{226}\text{Ra}$	1620 roků	difúze ze sedimentů, atmosféra
$^{210}\text{Pb}$	21 roků	$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$
$^{230}\text{Th}$	75 200 roků	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th}$
$^{234}\text{Th}$	24 dní	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$

Radionuklid	Poločas rozpadu	Nukleární reakce, zdroj
z reaktorů a atomových zbraní		
<sup>90</sup> Sr	28 roků	radioizotopy štěpných reakcí, které mají velký význam z hlediska jejich výtěžnosti a biologické aktivity
<sup>131</sup> I	8 dní	
<sup>137</sup> Cs	30 roků	
<sup>140</sup> Ba	13 dní	
<sup>95</sup> Zr	65 dní	
<sup>141</sup> Ce	33 dní	
<sup>89</sup> Sr	51 dní	
<sup>103</sup> Ru	40 dní	
<sup>85</sup> Kr	10,3 roků	
<sup>60</sup> Co	5,25 roků	
<sup>54</sup> Mn	310 dní	z nerozpadových reakcí neutronů v reaktorech
<sup>55</sup> Fe	2,7 roků	<sup>56</sup> Fe (n, 2n) <sup>55</sup> Fe, z neutronů s vysokou energií působících na železný obal zbraní
<sup>239</sup> Pu	24 300 roků	<sup>238</sup> U (n, γ) <sup>239</sup> Pu, neutronový záchyt uranem

Radioaktivní znečištění vody působí radioaktivní nuklidy, které podléhají jaderným přeměnám. Tyto nuklidy mohou být přítomny ve vodě jako rozpuštěný plyn, soli, komplexní ionty nebo nerozpuštěné částice. Při jaderných přeměnách se uvolňují fotony (záření gama), elektrony (záření beta), jádra helia (záření alfa), štěpné fragmenty jader. Přirozenou radioaktivitu vody působí přítomnost nízkých koncentrací přirozených radionuklidů. V běžných vodách převládá <sup>40</sup>K. K radioaktivnímu znečištění vody dochází při kontaminaci umělými radionuklidy, které vznikají při štěpných jaderných reakcích (jaderné výbuchy, jaderné reaktory).

Detekce jednotlivých radionuklidů je poměrně náročná, ve vodách se stanovuje především **celková objemová aktivita α (tzv. CAA)** a **celková objemová aktivita β (tzv. CAB)**, které do určité míry vystihují celkovou koncentraci radionuklidů. Celková objemová aktivita alfa ( $a_\alpha$ ) je ukazatelem možného obsahu radionuklidů s přeměnou alfa. Vzhledem k tomu, že umělé radionuklidy nejsou α-zářiči, je objemová aktivita alfa způsobena přírodními radionuklidy. Celková objemová aktivita beta ( $a_\beta$ ) je ukazatelem možného obsahu radionuklidů s přeměnou beta. Vyjadřuje se součinem objemové aktivity izotopu <sup>40</sup>K přírodního draslíku a zastoupením jeho přeměny beta s emisí elektronů, který poskytuje stejnou odezvu jako měřený vzorek v Bq.l<sup>-1</sup> (Pitter 1999).

Hlavním zdrojem radioaktivního znečištění vod jsou vody z těžby a úpravy uranové rudy a odpadní vody z jaderných elektráren. V souvislosti s rozvojem jaderně-energetických zařízení se v posledních letech věnuje zvýšená pozornost vlivu radionuklidů z odpadů jaderných elektráren na vodní organizmy. Radioaktivní odpadní vody z jaderných elektráren lze rozdělit na tritiové odpadní vody z primárního okruhu, splaškové vody z prádely a hygienických smyček a odpadní vody z dezaktivace odluhů z parogenerátorů.

Chování některých radionuklidů v oblastech bezprostředně zasažených havárií Černobylské JE v roce 1986 se věnoval podrobně Smith a kol. (2001). Většina radionuklidů v řece Pripjat' během týdnu po havárii poklesla na nevýznamnou hladinu jako výsledek fyzikálního rozpadu a inkorporace do půd v povodí. Protože <sup>131</sup>I mělo relativně vysokou počáteční koncentraci aktivity (2100 Bq.l<sup>-1</sup>) a <sup>137</sup>Cs a <sup>90</sup>Sr mají dlouhý poločas rozpadu, bylo doporučeno věnovat jim zvýšenou pozornost. Navzdory dlouhému poločasu rozpadu plutonium (Pu) v důsledku nízké rozpustnosti pokleslo z původních 0,4 Bq.l<sup>-1</sup> v květnu 1986 na hodnoty 0,0074 Bq.l<sup>-1</sup> v srpnu 1986.

V Kyjevské vodní nádrži, která leží na Pripjati, <sup>131</sup>I s počáteční koncentrací 500 Bq.l<sup>-1</sup> klesla po 37 dnech na 20 Bq.l<sup>-1</sup>. Pokles aktivity <sup>131</sup>I v řece Pripjat' byl pravděpodobně rychlejší než v Kyjevské vodní nádrži, protože zde není prakticky žádné zdržení vody. Navzdory vyšší počáteční koncentraci aktivity v řece,

vypočtené dávky ozáření tak byly pravděpodobně stejné v řece i v nádrži, která je zdrojem pitné vody. Nuklidy s dlouhým poločasem rozpadu –  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  představovaly potenciálně dlouhodobý problém kontaminace pitné vody. Avšak v důsledku sorpcí na půdy v povodí, hladiny aktivit v Pripjati rychle poklesly z  $250 \text{ Bq.l}^{-1}$  na hodnoty  $1,8 \text{ Bq.l}^{-1}$  v následujícím roce v případě cesia a z  $30 \text{ Bq.l}^{-1}$  na  $1,5 \text{ Bq.l}^{-1}$  v případě stroncia. Aktivity stroncia pak dále pomalu klesaly až na hodnoty  $0,2 \text{ Bq.l}^{-1}$  v roce 1991, ale aktivita stroncia zůstala trvale relativně vysoká – okolo  $1 \text{ Bq.l}^{-1}$ . V kyjevské vodní nádrži byly v roce 1987 a následujících letech průměrné aktivity obou prvků pod  $1 \text{ Bq.l}^{-1}$ .

Radioaktivní dávky  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  z kontaminovaných vod (zejména konzumace ryb a zavlažování) pro obyvatelstvo Kyjeva byly relativně nízké a představovaly cca 5–10 % dávky, kterou obyvatelstvo obdrželo suchozemskou cestou (prostřednictvím potravin). Kritickou skupinou mezi 30 miliony uživatelů vody z Dněpru byli především komerční rybáři v kyjevské vodní nádrži, kteří v roce 1986 obdrželi dávku  $5 \text{ mSv}$  z ryb kontaminovaných  $^{137}\text{Cs}$ . U těchto rybářů se předpokládá konzumace až  $360 \text{ kg}$  ryb za rok. Pro populaci žijící podél Dněpru výpočty předpokládaly mnohem nižší konzumaci, okolo 5–7 kg za rok.

### $^{137}\text{Cs}$ ve sladkovodních rybách

V období po černobylské havárii se objevila celá řada publikací věnovaných kontaminaci sladkovodních ryb radiocesiem. Výsledky ukázaly, že v důsledku vysokého koncentračního faktoru radiocesia (CF) ( $10^2$ – $10^4 \text{ kg}^{-1}$ ) zůstaly ryby kontaminovány navzdory relativně nízkým hladinám radiocesia v evodě. V mnoha případech koncentrace aktivit převýšily intervenční hladiny EU pro aktivity radiocesia v rybách ( $1250 \text{ Bq.kg}^{-1}$  vlhké hmotnosti).

Procesy, které určují akumulaci radiocesia v rybách, jsou komplexní a mohou způsobovat velké rozdíly v úrovni kontaminace u různých druhů ryb, jejich velikosti a potravních zvyklostí. Nejvýznamnější cestou příjmu radiocesia rybami je příjem prostřednictvím potravy a zjištěné vysoké koncentrační faktory jsou výsledkem akumulace radiocesia v potravním řetězci. Všeobecně dravé ryby, jako je např. štika či okoun, vykazují vyšší koncentrační faktor než druhy herbivorní. Akumulace radiocesia (na jednotku hmotnosti ryby) také vzrůstá se zvyšující se velikostí rybiho těla.

V černobylské chladicí nádrži se hladiny  $^{137}\text{Cs}$  u kapra, okouna, cejnka malého a štiky pohybovaly v řádu stovek  $\text{kBq kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti v roce 1986 a poklesly na hodnoty několika desítek  $\text{kBq kg}^{-1}$ . Tyto ryby však nebyly po havárii konzumovány. V Kyjevské nádrži koncentrace aktivit u dospělých ne-dravých ryb byly v rozmezí  $0,6$ – $1,6 \text{ kBq kg}^{-1}$  vlhké hmotnosti (1987) a  $0,2 \text{ kBq kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti v letech 1990–1995. Pro dravé ryby byly zjištěny hodnoty  $1$ – $7 \text{ kBq kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti (1987) a  $0,2$ – $1,2 \text{ kBq kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti (1990–1995).

V jezerech Brjanské oblasti, zhruba  $400 \text{ km}$  od Černobylu, kolísaly aktivity v rybách v období 1990–1992 mezi  $0,215$ – $18,9 \text{ kBq kg}^{-1}$  vlhké hmotnosti. Ve skandinávských jezerech byly u pstruha zjištěny koncentrace aktivit v rozpětí  $2$ – $13 \text{ kBq kg}^{-1}$  krátce po havárii, v roce 1989 pak poklesly na  $0,5$ – $5 \text{ kBq kg}^{-1}$ . V některých alpských jezerech v Německu dosahovaly hladiny aktivit u štik krátce po havárii až  $5 \text{ kBq kg}^{-1}$ . V Devoke Water v English Lake District obsahovali okouni a pstruzi okolo  $1 \text{ kBq kg}^{-1}$  v roce 1988, poté hodnoty pomalu klesly na několik stovek  $\text{Bq}$  v roce 1993. Hladiny radiocesia v rybách poklesly relativně rychle mezi lety 1986 a 1989 s ekologickým poločasem rozpadu cca 3 roky, ale jsou zde důkazy, že mezi lety 1990 a 1992 se hladiny stabilizovaly, takže rychlost rozpadu se snížila a přiblížila fyzikálnímu poločasem rozpadu  $^{137}\text{Cs}$ , tj.  $30,2$  roků.

Protože EU doporučená intervenční hladina radiocesia v potravinách je okolo  $1 \text{ kBq kg}^{-1}$  čerstvé hmotnosti, bylo zřejmé, že kontaminace ryb po černobylské havárii byla v centru pozornosti nejen v oblastech postižených havárií nejvíce (Ukrajina, Bělorusko, Rusko a část Skandinávie – Tab. 17), ale i v oblastech kontaminovaných méně (část Velké Británie a Německo). Ve venkovských oblastech postižených havárií Černobylu bylo v letech 1994–1995 zjištěno, že obsah radiocesia v houbách, lesních

plodech, sladkovodních rybách a lovné zvěři jsou o řád vyšší než v zemědělských produktech (tj. mléko či maso). Před havárií Černobyli, 17 % populace brjanské oblasti konzumovalo ryby z místních jezer. Monitoring lidí žijících v blízkosti jezera Kožanovskoje (Brjansk) ukázal, že příjem  $^{137}\text{Cs}$  populací byl silně korelován s úrovní konzumace ryb. V Norsku, kde byl spád radioaktivních látek z Černobyli zhruba o řád vyšší než v západní Evropě, poklesla po havárii Černobyli konzumpce ryb v kontaminovaných oblastech o 50 % a prodej rybářských lístků o 25 % (Brittain a kol. 1991).

### $^{131}\text{I}$ a $^{90}\text{Sr}$ ve sladkovodních rybách

Výsledky měření  $^{131}\text{I}$  ve sladkovodních rybách z Kyjevské vodní nádrže krátce po havárii Černobyli ukázalo, že koncentrační faktor ryba-voda je cca 10 a aktivity v rybím svalstvu poklesly zhruba ze 6000 Bq.kg<sup>-1</sup> v květnu 1986 na 50 Bq.kg<sup>-1</sup> v červnu 1986. Relativně nízký CF pro  $^{90}\text{Sr}$  (10–100 Bq.kg<sup>-1</sup>) a nižší únik stroncia z reaktoru vedly k tomu, že hodnoty  $^{90}\text{Sr}$  v rybách byly mnohem nižší než hodnoty  $^{137}\text{Cs}$ . V nádrži s chladicí vodou pro Černobyl byly aktivity  $^{90}\text{Sr}$  v rybách okolo 2 kBq.kg<sup>-1</sup> v roce 1986 ve srovnání s aktivitami  $^{137}\text{Cs}$  cca 100 kBq.kg<sup>-1</sup> (Kryshev 1995).

**Tab. 17.** Maximální množství  $^{137}\text{Cs}$  zaznamenané ve vodních živočiších ve Švédsku v prvních třech měsících po havárii v Černobyli (podle Mason 1991)

Zdroj	$^{137}\text{Cs}$ (Bq.kg <sup>-1</sup> )
<b>Ryby</b>	
pstruh obecný ( <i>Salmo trutta</i> )	18 700
okoun říční ( <i>Perca fluviatilis</i> )	14 240
lipan podhorní ( <i>Thymallus thymallus</i> )	10 590
siven arktický ( <i>Salvelinus alpinus</i> )	9890
pstruh duhový ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	6280
štika obecná ( <i>Esox lucius</i> )	4690
cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	3840
síh severní ( <i>Coregonus lavaretus</i> )	3130
jelec jesen ( <i>Leuciscus idus</i> )	2840
karas obecný ( <i>Carassius carassius</i> )	1870
plotice obecná ( <i>Rutilus rutilus</i> )	980
síh malý ( <i>Coregonus albula</i> )	81
sleď obecný ( <i>Clupea harengus</i> )	23
treska obecná ( <i>Gadus morhua</i> )	2
candát obecný ( <i>Stizostedion lucioperca</i> )	2
<b>Vodní ptáci</b>	
berneška velká ( <i>Branta canadensis</i> )	3840
kachna divoká ( <i>Anas platyrhynchos</i> )	1290
hvízdák euroasijský ( <i>Anas penelope</i> )	1190
morčák prostřední ( <i>Mergus serrator</i> )	110
potáplice ( <i>Gavia</i> sp.)	107
husa velká ( <i>Anser anser</i> )	64
<b>Koryši</b>	
rak signální ( <i>Pacifastacus leniusculus</i> )	2280
rak říční ( <i>Astacus astacus</i> )	1180

Oblast Černobylské JE je charakterizována vysokou heterogenitou kontaminace radionuklidy. Tato různorodost je primárně důsledkem složení a dynamiky emisí radionuklidů během havárie v roce 1986 a dále následných procesů zahrnujících transformace a biogeochemickou migraci radionuklidů v půdách

povodí a sedimentech jezer (Gudkov a kol. 2005). Relativně nízké obsahy radioaktivních látek byly zjištěny v říčních ekosystémech, především proto, že v důsledku vysoké výměnné rychlosti byly říční sedimenty vystaveny dekontaminačním procesům (zejména v období povodní a velké vody). Hlavním zdrojem radionuklidů v řekách jsou v současnosti splachy z povodí, přítoky z více kontaminovaných vodních těles a rovněž podzemní voda. Na druhou stranu uzavřené nádrže a zejména jezera, měly značně vyšší hodnoty radioaktivní kontaminace způsobené omezenou výměnou vody a relativně vysokou koncentrací radionuklidů obsažených v sedimentech. Pro většinu nádrží byla hladina obsahu radionuklidů determinována poměrem rychlosti, s jakou se vyměňují mobilní radionuklidy mezi volnou vodou a sedimentem a dále externími splachy z okolí (Gudkov a kol. 2005).

Některé radioaktivní látky introdukované do vodního prostředí mohou být akumulovány organismy. Velikost akumulace kolísá v rozmezí několika řádů v závislosti na druhu izotopu a mnoha fyzikálně-chemických a biologických faktorech. Obecně lze konstatovat, že vodní živočichové menších rozměrů, kteří mají poměrně větší tělesný povrch, hromadí radioaktivní látky rychleji než organismy větších objemových rozměrů. Radioizotopy biogenních prvků jsou asimilovány mnohem rychleji než jiné prvky. Vyskytující se stabilní izotopy téhož prvku nebo přítomného chemicky podobného prvku mohou silně ovlivnit efekt kumulace. Např. běžný biogenní prvek vápník je svými vlastnostmi blízký oligobiogennímu stronciu. Zvýšení koncentrace neradioaktivního vápníku ve vodě vede ke snížení kumulace  $^{90}\text{Sr}$  nebo  $^{45}\text{Ca}$  vodními živočichy (Justýn 1973) (viz Tab. 18.).

**Tab. 18.** Radionuklidy mající biologický význam

Nuklid	Poločas rozpadu	
$^3\text{H}$	12,4 roků	asimilován do těl ve vodě
$^{14}\text{C}$	5730 roků	prochází potravním řetězcem
$^{32}\text{P}$	14,3 dní	koncentrován v kostech
$^{40}\text{K}$	$1,3 \times 10^9$ roků	koncentrován v různých částech těla
$^{90}\text{Sr}$	28,9 roků	koncentrován v kostech
$^{131}\text{I}$	8,1 dní	koncentrován ve štítné žláze
$^{137}\text{Cs}$	30,2 roků	koncentrován v různých částech těla
$^{226}\text{Ra}$	1622 roků	koncentrován v kostech
$^{238}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$ roků	koncentrován v plicích a ledvinách

Doba zdržení radionuklidů v tocích a jejich akumulace v biotě je značně ovlivněná jejich vztahy se suspendovanými partikulovanými látkami. Rozdělení radionuklidů mezi vodou a suspendovanými látkami je pak obvykle popisováno distribučními koeficienty ( $K_d$ s) vyjadřujícími koncentrační poměr mezi partikulovanou fází a rozpuštěnou fází za podmínek ekvilibria. Mezi radionuklidy, které zůstávají výlučně v rozpustné formě a mají proto nízké hodnoty  $K_d$ , patří Sr, I, Ba, Sb a Ra. Cs, Ru, Be a Co vykazují víceméně rovnoměrnou distribuci mezi oběma fázemi a Mn a Ag jsou spíše více vázány na částice než předchozí radionuklidy. Pu, Th Am a Ce jsou obecně nejvíce vázané na suspendované látky, což ukazují jejich vysoké  $K_d$  hodnoty (Ciffroy a kol. 2009).

Biologickým poločasem je charakterizována doba, po kterou jsou radioizotopy zadržovány v tělech organismů metabolickými procesy. Maximální kumulační faktory některých radionuklidů mohou u vodních živočichů dosahovat za vhodných podmínek někdy až hodnot  $10^4$ . Při přemístění vodních živočichů kontaminovaných radionuklidy do neaktivní vody dochází k jejich dekontaminaci. V důsledku bioakumulace vodními živočichy působí radionuklidy jako tzv. **vnitřní zářiče**. Proto je biologický účinek působení radionuklidu ovlivňován nejen jeho fyzikálními charakteristikami, ale o jeho toxicitě rozhoduje ještě řada dalších faktorů.

## Vliv radioaktivních odpadních vod na vodní organizmy

Účinky radiačního záření na vodní živočichy v zásadě rozdělujeme na **somatické** a **genetické**. V literatuře je dosud málo informací o stimulačním působení malých dávek na metabolickou aktivitu vodních živočichů a rovněž o jejich radiosensitivitě a možné adaptaci na nízké dlouhodobě působící dávky radiace. Tyto dávky nepůsobí škodu celé populaci, ale pouze její části. Přežívající část díky menší konkurenci uhynulých jedinců zvyšuje svoji biomasu. Radiosenzitivnost se zvětšuje od vývojově nižších forem vodních živočichů k vývojově vyšším a zmenšuje se od mladších jedinců ke starším. Raná embryogenetická stadia jsou vždy citlivější než pozdější (Tab. 19).

**Tab. 19.** Vliv  $^{90}\text{Sr}$  na vodní mikroorganismy (Žogovová 1964 ex Justýn a kol. 1979)

Koncentrace $^{90}\text{Sr}$ (MBq.l <sup>-1</sup> )	Biologický účinek
3700–18 500	výrazné baktericidní působení
37–3700	urychlené odumírání bakterií
3,7–37	zjevný biologický účinek nebyl zjištěn

Zvýšená pozornost byla věnována vlivu štěpných produktů vytvářených jadernými reaktory na vodní organismy. Zjistilo se, že dávka radiace z těchto zdrojů je pro vodní organismy podstatně nižší než dávka, kterou působí na tyto organismy přirozené radionuklidy z odpadních vod vznikajících při těžbě a úpravě uranové rudy. Je nutné rovněž nepodceňovat nebezpečí kumulace, protože vodní organismy mohou koncentrovat radionuklidy ve svých tkáních na vyšší úroveň, než je koncentrace radionuklidů v okolní vodě, bude pro organismy rozhodující podíl dávky z vnitřních zářičů. Blaylock a Witherspoon (1975) vypočetli celkové radiační dávky působící na vodní organismy v povrchových vodách, ovlivněných odpadními vodami z jaderných zařízení nebo z těžby a úpravy uranové rudy. Význam přisuzují zejména interním dávkám. Předpokládali, že koncentrace radionuklidů ve vodě zůstává konstantní a jejich koncentrace ve vodních organismech dosáhne ustáleného rovnovážného stavu (Tab. 20)

**Tab. 20.** Příklady radiačních dávek působících na vodní organismy v kontaminovaných povrchových vodách (Blaylock a Witherspoon 1975 ex Justýn a kol. 1979)

Radionuklid	Voda	Vodní rostliny	Bezobratlí	Ryby
	Bq/l		Gy/rok	
$^{226}\text{Ra}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$^{210}\text{Pb}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$^{210}\text{Po}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
$^{137}\text{Cs}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
$^{90}\text{Sr}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$

Z umělých radionuklidů se pro vodní živočichy jeví jako nejtoxičtější **radioaktivní stroncium  $^{90}\text{Sr}$** , které se vyskytuje v rovnováze se svým dceřinným produktem  $^{90}\text{Y}$ . Stroncium je metabolický analog vápníku, rychle se absorbuje trávicí soustavou a plicemi, poškozuje především kostní dřev a vyvolává leukémii.

**Radium** je rovněž metabolický analog vápníku, ukládá se do kostí a stává se tak trvalým zářičem  $\alpha$ -záření a indukuje steosarkomy.

Radionuklidem, který je významně kumulován vodními živočichy, má dlouhý poločas rozpadu a může se významně podílet na kontaminaci hydrosféry pod jaderně energetickými zařízeními, je **cesium**  $^{137}\text{Cs}$ . Cesium je metabolickým analogem draslíku. Rychle se vstřebává do krve a roznáší po celém těle. Indukuje tvorbu nádorů.

**Přirozené radionuklidy**  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{210}\text{Po}$  se uplatňují především jako zářiče alfa, a proto působí na vodní živočichy neúčinněji při jejich vnitřní kontaminaci.

**Polonium** je karcinogen a vyvolává poškození ledvin.

**Uran** a jeho sloučeniny jsou nebezpečné svými biochemickými účinky. Význam mají především sloučeniny čtyřmocného a šestimocného uranu. Pro organizmus je nebezpečný zejména uranyl ( $\text{UO}^{2+}$ ), protože je schopný vytvářet komplex s fosforečnany, což se projevuje pravděpodobně rušivým zásahem do metabolismu cukrů. Komplexy s fosforem vznikají zejména v kyselém prostředí (kanálky ledvin) a způsobují tak poškození ledvin.

**Tritium**  $^3\text{H}$  je v odpadní vodě ze sovětských tlako-vodních reaktorů VVER obsaženo v poměrně vysokých objemových aktivitách. Tritium je však poměrně méně toxické než ostatní zářiče beta. Genetická nebezpečnost radiační dávky  $^3\text{H}$  není o moc větší než nebezpečnost dávky rentgenového nebo gama záření.

Hlavními zdroji tritia byly pokusné výbuchy jaderných zbraní. Na základě dohody o zastavení zkoušek jaderných zbraní z roku 1963 došlo k trvalému poklesu zásob tritia z jaderných výbuchů v důsledku jeho radioaktivního rozpadu. V roce 1963 představovala produkce tritia ze zkoušek jaderných zbraní cca  $114,7 \times 10^{18}$  Bq. V roce 1994 se na celosvětových zásobách tritia ( $^3\text{H}$ ) podílelo tritium vznikající přírodními procesy aktivitou  $2,6 \times 10^{18}$  Bq, tritium z jaderných výbuchů ještě  $19,6 \times 10^{18}$  Bq a jaderná energetika  $1,3 \times 10^{18}$  Bq.

Tritium uvolňované do prostředí se přeměňuje na tritiovanou vodu a stává se součástí normálního koloběhu vody v přírodě. Fyzikální poločas rozpadu je 4518 dnů. Tritium je převažující složkou radioaktivních látek ve vyčištěných kapalných odpadech z jaderných elektráren. Úniky tritia jsou různé u jednotlivých typů reaktorů a zároveň jsou pro tyto typy charakteristické poměry mezi jeho plynnými úniky do atmosféry a kapalnými odpady do povrchových vod. Průměrné objemové aktivity tritia v povrchových vodách u nás v současné době jsou kolem  $2 \text{ Bq.l}^{-1}$ . Lze konstatovat trvalý pokles koncentrací tritia od maximálních hodnot v době kulminace vlivu zkoušek jaderných zbraní po současnost. Na základě doporučené limitní dávky pro obyvatelstvo 1 mSv je přípustná koncentrace tritia v pitné vodě doporučována  $3750 \text{ Bq.l}^{-1}$ .

Při akumulaci radionuklidů hrají roli některé procesy, které je potřeba znát (Davis a Foster 1958): (1) způsob příjmu – adsorpce, absorpce a asimilace; (2) retence, která je funkcí biochemie částic, místo depozice, doba obratu a poločas rozpadu; (3) způsob eliminace – iontová výměna, difúze a defekace.

ad 1) je to primární způsob, jak se anorganický materiál dostává do vodních rostlin, které jsou potravním zdrojem pro živočichy. Adsorpce je téměř okamžitá, zatímco ekvilibrium absorpcí se u řasových buněk a cévnatých rostlin dosahuje v několika hodinách. Vlivem rychlého příjmu radioizotopů těmito mechanismy, plankton řeky Columbia River, tvořený téměř zcela rozsivkami, dosahoval ekvilibria cca po 1 hodině od vplutí do zóny s radioaktivními odpady JE Hanford. Naopak u ryb z řeky Columbia sorpce měla mnohem menší význam pro příjem radioaktivního materiálu než ingesce potravy. Asimilace přijatého materiálu je hlavní cestou, kterou se většina radioaktivního materiálu kumuluje v organismech. Význam potravy při akumulaci radioizotopů ve vodních organismech byl zjevný u vzorků z řeky Columbia krátce po spuštění JE Hanford. Ryby odchycené v řece pod výpustí z reaktorů byly cca 100x radioaktivnější než ryby chované v laboratoři při stejné koncentraci radionuklid, tyto ryby ale byly krmené nekontaminovanou potravou. Bentické organismy, zejména herbivorní larvy hmyzu byly někdy více radioaktivní než ryby.



Procesy adsorpce a absorpce jsou hlavními faktory příjmu radioizotopů u rostlin, ale mají menší význam než potravní řetězec v příjmu vodních živočichů. Koncentrace radioaktivních látek kolísá podle druhu a tkáně a bude fluktuovat podle potravních zvyklostí, životních cyklů a sezónních změn. Nejvíce radioaktivních látek bude v organismech primární trofické úrovně a v tekoucích vodách se bude specifická aktivita radioizotopů snižovat podél trofického řetězce.

Protože většina vodních živočichů je poikilotermních, **jejich metabolická rychlost, a tedy jejich žrací rychlost se mění s kolísáním teploty vody – a tedy sezónně**. U těch organismů, které kumulují radioaktivní látky principiálně ingescí, koncentrace akumulovaných radiozotopů kolísá s rychlostí metabolismu. Z hlediska sezónního kolísání v radioaktivitě fytoplanktonu (rozsívky) a ryby (*Richardsonius balteatus*) v řece Columbia River byla fluktuace u planktonu podobná jako v řece, protože radioizotopy jsou přijímány přímou absorpcí a adsorpcí. Naopak fluktuace v radioaktivitě ryb byla v relaci s teplotou.

Na základě studií s vybranými radionuklidy dospěli Kumblad a kol. (2006) k následujícím závěrům, které mají obecnou platnost pro chování radionuklidů ve vodách:

- 1) rychlost výměny vody v dané oblasti má velký vliv na expozici organismů radionuklidům – nahrazením či nahrazením planktonu nekontaminovanými organismy.
- 2) Biomagnifikace radionuklidů rybami nebo jinými skupinami organismů je nízká, pravděpodobně ne vyšší než faktor 4.
- 3) Pro většinu organismů je mechanismus povrchové adsorpce významnější než mechanismus příjmu rostlinné potravy (ingescence). Pro ryby ale jsou oba dva mechanismy stejně významné.
- 4) Ingesce je velmi významným mechanismem pro radionuklidy mající nízký biokoncentrační faktor (BCF), protože interní tělesné obsahy většiny radionuklidů pocházely z požití radionuklidů asociovaných s povrchy.

Při akumulaci radionuklidů hrají roli biologické, biochemické a chemické procesy:

- 1) způsob příjmu – adsorpce, absorpce a asimilace;
- 2) retence, která je funkcí biochemie částic, místo depozice, doba obratu a poločas rozpadu;
- 3) způsob eliminace – iontová výměna, difúze a defekace.

Ad 1) Primární způsob, jakým se anorganický materiál dostává do vodních rostlin, které mohou být následně potravním zdrojem pro živočichy. Adsorpce je téměř okamžitá, zatímco absorpcí se rovnovážný stav mezi prostředím a organismem řasových buněk a cévnatých rostlin dosahuje v několika hodinách. Asimilace přijatého materiálu je hlavní cestou, kterou se většina radioaktivního materiálu kumuluje v organismech. Význam potravy při akumulaci radioizotopů ve vodních organismech byl zjevný u vzorků z řeky Columbia krátce po spuštění jaderné elektrárny Hanford (USA). Ryby odchycené v řece pod výpustí z reaktorů byly cca 100x „radioaktivnější“ než ryby chované v laboratoři při stejné koncentraci radionuklidů, ale krmených nekontaminovanou potravou. Bentické organismy, zejména herbivorní larvy hmyzu byly někdy více „radioaktivní“ než ryby.

## TĚŽKÉ KOVY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ

Za těžké kovy jsou na základě konvence považovány ty kovy, jejichž specifická hmotnost (hustota) je vyšší než 5,0 g.cm<sup>-3</sup>. Představují skupinu asi 40 prvků, v podstatě se jedná o většinu kovů, s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Do této skupiny látek se z důvodu analogického toxického působení zařazují i některé amfoterní prvky – selen a arsen.

Většina těžkých kovů je v nízkých koncentracích nezbytná pro životní pochody organismů (tzv. stopové prvky). Ve vyšších koncentracích se však projevuje jejich toxicita. Toxické působení těžkých kovů



se projevuje především poškozováním buněk, dochází k denaturaci enzymů, bílkovin a k ovlivnění propustnosti buněčných membrán.

Jako prvky se těžké kovy vyskytují poměrně zřídka, častěji jsou přítomné v různých sloučeninách, které se biotransformací mohou měnit na organokovové sloučeniny, obvykle mnohem toxičtější (např. methylrtuť).

Většina těžkých kovů má schopnost postupně se akumulovat z vodního prostředí do sedimentů a do živých organismů. Nejvyšší akumulací koeficient mají Cd, Hg a Pb, podle druhu vod a sedimentů 5000 až 50 000 (Hyánek a kol. 1991) (Tab. 21).

**Tab. 21.** Distribuční koeficienty ( $K_d$  = koncentrace v sedimentech/koncentrace ve vodě) vybraných kovů v jezerech (dle různých autorů)

Látka	$K_d$
$^{60}\text{Co}$	$10^4$
$^{65}\text{Zn}$	$10^3$
$^{239}\text{Pu}$	$10^5$ – $10^6$
$^{137}\text{Cs}$	$10^4$ – $10^6$
$^{90}\text{Sr}$	$10^4$
Cr	$10^4$
Ni	$10^5$
Pb	$> 10^5$

Těžké kovy tvoří přirozenou součást zemské kůry, většina z nich existuje ve formě více či méně rozpustných sloučenin, čímž je umožněn jejich pohyb v hydrosféře. Koncentrační rovnováha těžkých kovů, která se za dlouhá období ustavila v povrchových a podzemních vodách, tvoří tzv. **přirozené pozadí** dané lokality. Tyto hodnoty se samozřejmě liší v závislosti na geologickém podloží, klimatických podmínkách atd. Dříve se nevěnovala stanovení přirozeného pozadí pozornost, resp. analytická instrumentace neumožňovala stanovení stopových koncentrací. Dnes je však možné pozadové koncentrace stanovit již pouze v oblastech s minimální antropogenním zatížením (v geochemii se používá termín fón). Vlivem antropogenní činnosti došlo v poměrně velmi krátké době k narušení přirozené rovnováhy a ke značnému nárůstu koncentrací těžkých kovů v hydrosféře.

Hlavními zdroji těžkých kovů v hydrosféře jsou metalurgické závody, tepelné elektrárny (spalování nekvalitního uhlí s vysokým obsahem kadmia, vanadu, arsenu), doprava (olovo aj.), zemědělství (aplikace hnojiv s vysokým obsahem kadmia, moření osiva sloučeninami obsahujícími rtuť). Problémem je také znečišťování povrchových toků odpadními vodami obsahujícími zvýšené množství toxických kovů. Jsou to zejména některé důlní vody, vody kontaminované průsakem hlusinovými haldami, odpadní vody z některých složišť popílku, odpadní vody strojírenských závodů (galvanizovny), koželužen aj. (Bencko a kol. 1995). Přehled průmyslových procesů, produkujících odpadní vody a odpady s obsahem sloučenin těžkých kovů je uveden v Tab. 22.

**Tab. 22.** Zdroje těžkých kovů v prostředí (podle Hyánek a kol. 1991)

Výroba	Výskyt sloučenin prvků
těžba a zpracování rud	Fe, Zn, Hg, As, Se, Mn, Cu
hutní průmysl	Al, Cr, Mo, Ni, Pb
těžba uhlí	Fe, Al, Mn, Ni, Cu, Zn
strojírenství, povrchová úprava kovů	Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Al, Fe, Al, W, Mo, Zn, Pb, Cu, Hg

Výroba	Výskyt sloučenin prvků
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
korozní potrubí, inhibitory	Cd, Mn, As
automobilová doprava	Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Pb

V hydrosféře pak dochází k hromadění těchto kovů. Jako příklad antropogenního vlivu lze uvést obsah olova, který stoupl za posledních sto let cca 20x. V Tab. 23 je uvedeno srovnání koncentrace některých těžkých kovů v toku Labe s přibližnými hodnotami jeho přirozeného pozadí. Z tabulky je patrný nárůst koncentrace prakticky u všech uvedených těžkých kovů.

**Tab. 23.** Srovnání koncentrace některých těžkých kovů v toku Labe s přibližnými hodnotami jeho přirozeného pozadí (Lochovský 1993)

Prvek	Současná koncentrace ve vodě ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Přirozené pozadí
rtuť	0,1–5	0,07
kadmium	0,05–2	0,1
olovo	1–20	0,3
zinek	5–150	7
měď	5–50	2
chrom	1–15	1
nikl	0,5–5	0,3
arzén	0,5–25	1,5
mangan	5–100	5

Sedimenty dna jsou významným indikátorem znečištění povrchových vod toxickými kovy (Hg, Pb, Cd). Kontaminace říčních sedimentů je zhruba z poloviny způsobena současnou průmyslovou činností a z druhé poloviny výtoky důlních vod a splachy a výluhy z hald a důlních odvalů. Překvapivá je četnost nálezů značně vysokých koncentrací stříbra. Nejvyšší koncentrace ( $20\text{--}40 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) zjištěné v sedimentech Labe pod Hradcem Králové naznačují, že příčinou je především použití sloučenin stříbra při výrobě filmových a fotografických materiálů. Vliv pokovování (galvanizace) a starých hornických a hutnických prací na obsahy stříbra v současných aktivních sedimentech řek je méně významný. Četnost silného znečištění řek kadmii byla o málo nižší než u stříbra. Nejvyšší obsahy kadmia byly nalezeny v řekách znečištěných starými hornickými pracemi (dolní tok Litavky v západní části Krušných hor) a odpady z pokovovacích lázní (Lužická Nisa). Koncentrace kadmia v sedimentech menších toků mohou být až desetitisíckrát vyšší než koncentrace přirozené (viz Vínorský potok na severovýchodním okraji Prahy). Znečištění řek rtuť je způsobeno především odpady z průmyslových závodů. Např. Labe

pod Pardubicemi nebo Bílina před ústím byly takto silně znečišťovány odpady z chemických závodů. Průmyslová výroba (z Německa) byla příčinou známé kontaminace nádrže Skalka a Ohře nad Nechranickou přehradou rtuť.

Silná znečištění řek olovem a arzenem byla pozorována většinou na shodných lokalitách, a to pouze v Čechách. Jde především o následky starých hornických a hutnických aktivit. Např. úsek Ohře mezi soutokem se Svatavou a Nechranickou přehradou je takto silně znečišťován nejen olovem a arzenem, ale např. i mědí, zinkem, beryliem, uranem, cínem, kobaltem, selenem, antimonem a wolframem. Koncentrace olova a arzenu v sedimentech řek výrazně zvyšuje též výroba a opracování olovnatého skla, např. v Sázavě ve Světlé nad Sázavou nebo v Labi pod Poděbrady. Vypouštění výluhů elektrárenského popílku z průtočných odkališť do Úpy v Poříčí u Trutnova nebo do Labe u Opatovic nad Labem působí relativně méně intenzivní znečištění sedimentů arzenem.

Příčinou vysokých koncentrací chrómu v Oslavě pod Velkým Meziříčím, Úpě a Labi pod Jaroměří je kožedělný průmysl. Území ČR je plošně znečištěno především arzenem, kadmiiem, zinkem a olovem (Veselý 1994).

Z hlediska negativních účinků těžkých kovů na živé organizmy má vedle jejich celkového obsahu značný význam i samotná forma jejich výskytu. Z fyzikálního i chemického hlediska je rozdíl již v tom, zda se kov nalézá ve vodě ve formě nerozpustné sloučeniny, ve formě koloidní nebo jako rozpuštěná látka. V posledním případě je pak podstatné, zda se kov nachází ve formě labilních hydratovaných iontů nebo je vázán do více či méně stabilního komplexu. Těžké kovy, které jsou vázány do velmi stabilních komplexů, které nepodléhají v zaživacím traktu rozkladu, nemusí působit na živočichy toxicky, i když samotný volný kovový ion může být značně toxický. Významnou roli z hlediska toxicity hraje v řadě případů i oxidační stupeň příslušného těžkého kovu. Šestimocná forma chrómu je např. výrazně toxickejší ve srovnání s formou trojmocnou. Vedle anorganických forem se těžké kovy nacházejí ve vodách i ve formě organokovových sloučenin, které mohou vedle antropogenního původu vznikat vlivem některých mikroorganizmů z forem anorganických. Řada z nich přitom vykazuje mnohem vyšší toxicitu než forma anorganická. Jako příklad lze uvést vznik metyl-, dimetyl- a fenylrtuť, butylderivátů cínu nebo fenyl- či ethylarzénu. Nebezpečnost těchto sloučenin spočívá v jejich vysoké těkavosti, která usnadňuje jejich pohyb v přírodě (přechod z vody do atmosféry a naopak). Za mimořádně nebezpečné je třeba považovat zejména ty kovy, které blokují činnost enzymů obsahujících SH skupiny (Hg, Pb, Cd, As, Se, Cu, v atd.). Tyto kovy tak působí jako enzymové jedy a mohou vyvolávat akutní nemoci, avšak nejčastěji se jejich toxické účinky projevují indukci chronických onemocnění, resp. genetických, jako je vznik nádorových chorob ( $As^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ , Cd, Ni, Be) nebo poškození plodu (teratogeny Hg, Pb) (Tölgýessy a kol. 1989).

Další nebezpečnou vlastností některých těžkých kovů je jejich schopnost koncentrovat se v živých organizmech. Typickým příkladem je rtuť, dále pak kadmium, olovo, arzén a některé další. Obzvláště vysokého koeficientu obohacení (= akumulační koeficient, tj. poměr koncentrace kovu v organismu a ve vodě) se dosáhne za přítomnosti výše zmíněných organokovových forem těžkých kovů v důsledku jejich rozpustnosti v tucích, a tím usnadněného pronikání biologickými membránami a ukládání v buňkách. U rtuť dosahuje koeficient obohacení  $10^4$ – $10^6$ . Ve směsi se toxické účinky jednotlivých kovů mohou vzájemně zesilovat (synergismus Cd + Zn, Ni + Zn, Hg + Cu), nebo zeslabovat (Se + Cd, Se + Hg).

Těžké kovy, které se dostanou do vodního toku, se snadno sorbují na povrchu drobných částic zřejmě organického původu, postupně se ukládajících na dně toku v podobě sedimentů. Tyto sedimenty pak obsahují významně vyšší koncentrace těžkých kovů ve srovnání s vodou. Koeficient obohacení se většinou pohybuje v rozmezí  $10^3$ – $10^5$ . Pro sorpci toxických kovů v labských říčních sedimentech mají prioritní význam metastabilní oxidy a hydratované oxidy železa a manganu, neboť jsou schopny vázat značné množství toxických prvků. O málo nižší adsorpční kapacitu má organická hmota.

Říční dno se takto stává značnou zásobárnou těžkých kovů, které se mohou působením některých komplexotvorných látek uvolňovat zpět do vody (tzv. remobilizace těžkých kovů). Mezi průmyslově významné, silně komplexotvorné látky, které se mohou dostávat do vodního toku, patří zejména EDTA (etylendiamintetraoctová kyselina), NTA (nitylotrioctová kyselina), polyfosfáty, kyselina vinná, trietanolamin a řada dalších látek.

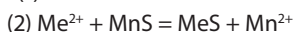
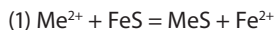
V intersticiální vodě dnových sedimentů jsou koncentrace rozpuštěných složek 100 až 1000násobně vyšší než v říční vodě. V důsledku anoxického redukčního prostředí, které v intersticiálním prostředí zpravidla převládá, není většina minerálních složek stabilní a rozpouští se (Borovec 1994).

Těžké kovy se mohou uvolnit do roztoku:

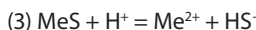
- 1) iontovou výměnou;
- 2) desorpcí z organické hmoty;
- 3) destrukcí redukovatelných složek jako jsou např. oxidy železa a manganu;
- 4) oxidací organické hmoty a sulfidů;
- 5) destrukcí struktury minerálů.

V přírodním prostředí se prvky vázané velmi slabými fyzikálními vazbami na kationtových výměných centrech povrchu minerálů uvolní do říční vody po zvýšení koncentrace amonných, vápenatých, hořečnatých a jiných iontů schopných výměny v intersticiálním roztoku.

Při vazbě kovů v sedimentech hrají největší roli sulfidy a partikulovaný organický uhlík. Sulfidy jsou v sedimentech nejvíce zastoupeny ve formě FeS, MnS, FeS<sub>2</sub> (pyrit) nebo jako organický sulfid, přičemž FeS a MnS jsou nejvíce labilní frakce a jsou nazývány operativně jako „acid-volatile sulfide“ (AVS). Protože FeS a MnS mají nejvyšší rozpustnost ve srovnání s jinými sulfidy kovů (MeS, z angl. metal sulphide), kovy vytěsňují Fe a Mn a vytvářejí nerozpustné sulfidy:



Pokud veškerý kov v sedimentech bude ve formě MeS, aktivita volného kovového iontu v intersticiální vodě bude kontrolována rozpouštěním MeS:



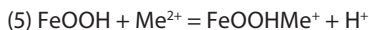
Protože rozpustnost produktů sulfidů kovů, majících význam pro životní prostředí, je daleko nižší ve srovnání s FeS, aktivita těchto kovů bude velmi nízká v přebytku AVS. Tedy v důsledku, když bude AVS vysoká, kovy nebudou pravděpodobně toxické.

Partikulovaný organický uhlík (POC) v sedimentech má vysokou vazební afinitu pro kovy. Jeho příspěvek je významný zejména jak v aerobních sedimentech, kde chybí nebo je nízký AVS, tak v anaerobních sedimentech, kde je koncentrace kovů vyšší než AVS (tzn. veškerá vazebná kapacita AVS je vyčerpána). Protože nehumínové látky, jako uhlovodíky, proteiny, aminokyseliny, tuky a reziny mají relativně krátkou dobu zdržení (jsou rychle degradovány mikroorganismy), největší složkou POC v sedimentech jsou humínové látky.



Oxy-hydroxidy železa a manganu (FeOOH a MnOOH) v aerobních sedimentech jsou, podobně jako POC, dominantní vazebnou fází kovů. Adsorpce kovů na oxidy železa a manganu byla dobře

popsána jako povrchová kompleťace.



Mobilizaci kovů značně zvyšuje komplexace kovů rozpustnými anorganickými či organickými ligandy. Výsledkem je mnohem vyšší koncentrace rozpuštěného kovu v intersticiální vodě, než bychom očekávali na základě rozdělení mezi kovy vázícími fázemi v sedimentu a intersticiální vodou. Podobně ligandy ovlivňují biodostupnost. Dobře byla zdokumentována komplexace kovů skupinami  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^-$ .

Obecně lze z výše uvedeného textu shrnout, že:

- 1) komplexace ligandy může zvýšit mobilitu,
- 2) komplexace může potenciálně redukovat biodostupnost.

---

## OXIDACE ZPŮSOBENÁ FYZIKÁLNÍMI, BIOLOGICKÝMI A LIDSKÝMI AKTIVITAMI

---

Horní vrstvy sedimentu jsou dynamickým chemickým a biologickým systémem senzitivním na redox-potenciál. i malý vzrůst redox potenciálu může znamenat oxidaci MeS a sulfidu a zvýšení vyplavení kovů ze sedimentů do intersticiální vody a rovněž i zvýšenou biodostupnost kovů. To je důležité zejména proto, že nejsvrchnější část sedimentů podstatně přispívá k expozici bentických organismů ke kontaminantům. Zvýšení redox-potenciálu může být způsobeno několika procesy:

- časovými a prostorovými změnami v rychlosti depozice částic a mikrobiální redukce sulfátů, jejímž výsledkem je sezónní a prostorové kolísání AVS,
- bioturbacemi a bioirigacemi hrabáním, požíráním, vrtáním, vylučováním, respirací a dalšími lokomočními aktivitami bentických organismů,
- resuspenzací sedimentů zvýšenými průtoky, povodněmi, střídáním přílivu a odlivu nebo změnou proudu, bagrováním, vlečením sítí apod.

Jak rozpuštěné sulfidy, tak FeS (AVS) v sedimentech jsou oxidovány velmi rychle (několik hodin), pokud jsou vystaveny expozici  $\text{O}_2$ . Na rozdíl od poznatků o oxidaci FeS (obecně AVS) není o oxidaci ostatních MeS (např. CdS, ZnS) dostatek informací, i když se obecně na základě znalostí o jejich stabilitě předpokládá, že jejich oxidace bude mnohem pomalejší ve srovnání s AVS.

Resuspenzace sedimentu v důsledku zvýšených průtoků nebo bagrování vystavuje sediment i intersticiální vodu působení povrchové vody (vodního sloupce). To může vést ke vzrůstu celkové koncentrace kovu a potenciálně i koncentrace rozpuštěného kovu ve vodním sloupci. Avšak pouze malá část kovů obsažených v sedimentu je vyplavena. To může být výsledek zachycení vyplavených kovů (např. oxidací FeS nově vzniklého  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), ale také výsledek pomalé oxidační kinetiky většiny MeS.

POC v sedimentech je rovněž oxidována buď v aerobní vrstvě (kyslík) nebo v anaerobní vrstvě (redukce sulfátu). Protože oxidace organické hmoty za využití sulfátu jako elektronového akceptoru je jeden ze zdrojů produkce AVS v sedimentu, jakákoliv změna v rychlosti oxidace POC může ovlivnit koncentraci AVS a rozpustných kovů v sedimentech a intersticiální vodě.

---

## TĚŽKÉ KOVY A MIKROORGANIZMY

---

Ačkoliv průmyslové a městské emise těžkých kovů byly podstatně redukovány, obrovské množství těžkých kovů bylo akumulováno ve sladkovodních a estuariních sedimentech. Potenciální vliv kovů vázaných v sedimentech na život ve vodách závisí na jejich biologické dostupnosti. Ačkoliv základní fyzikálně-chemické mechanismy regulující sorpci, mobilizaci a speciaci byly do určité míry objasněny,

biologické mechanismy týkající se biodostupnosti („bioavailability“), tj. příjem, metabolismus a eliminace zůstávají stále ještě neobjasněny, zejména u organismů žijících na rozhraní voda-sediment. Mikroorganismy vykazují různé mechanismy aklimatizace a rezistence k toxickému působení kovů. Organismy disponují několika různými biochemickými mechanismy, kterými detoxikují kovy v jejich bezprostřední blízkosti. Tyto mechanismy zahrnují (Chapelle 1993):

- (1) vazbu kovu na buněčný povrch s cílem zabránit transportu kovu do buňky,
- (2) biotransformaci kovu na méně toxickou formu,
- (3) depozici kovu v nerozpustné formě.

---

## VAZBA KOVŮ

---

Vnější vrstvy bakteriálních buněk jsou charakterizovány množstvím anionických míst, které jsou schopny vázat pozitivně nabitě ionty kovů, které mají metabolický význam. Jedná se např. o  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$  a  $K^+$ . Toto navázání, které je často prvním krokem v aktivním transportu do buňky, je především výsledkem interakcí s anionickými místy v buněčné stěně, jako jsou fosfodiester, karboxylové skupiny peptidoglykanů a hydroxylové skupiny uhlovodíků. Speciálně účinným ve vazbě kovů je peptidoglykan. Těžké kovy jako  $Hg^{2+}$  a  $Pb^{2+}$  jsou rovněž vázány anionickými vazebnými místy buněčné stěny. Buněčná stěna však vykazuje nižší afinitu pro těžké kovy než pro lehčí kovy, jako např.  $Mg^{2+}$ . Jednou navázaný na povrch buňky je potenciálně toxický kov imobilizován a je mu efektivně zabráněno v proniknutí do buňky, kde by mohl interferovat s metabolickými funkcemi.

---

## BIOTRANSFORMACE

---

Jsou významnou formou rezistence mikroorganismů ke kovům. Biotransformace zahrnují oxidačně-redukční reakce a organicko-anorganické konverze. V obou případech je značně ovlivněna mobilita nebo volatilita kovů. Např. redukce  $Hg^{2+}$  na  $Hg^0$  značně zvyšuje volatilitu rtuti a může přispět k jejímu transportu pryč z okolního prostředí organismu. Podobně připojení alkylové skupiny ke kovu může značně změnit jeho rozpustnost a volatilitu. Například některé methylované kovy jsou vysoce volatilní a skutečně nerozpustné ve vodném roztoku. Proto mohou daleko jednodušeji unikat z vodního prostředí. Je evidentní, že alkylace kovů slouží jako primární mechanismus rezistence ke kovům. Naopak substituce alkylovou skupinou značně zvyšuje afinitu kovových komplexů k lipidům. Tato zvýšená lipofilita je významným faktorem v toxicitě kovů v mikroorganizmech a vyšších organizmech. Bylo zjištěno, že některé organismy mají indukovanou schopnost dealkylovat kovy. V případě methylovaných sloučenin rtuti je prvním krokem v tomto procesu dimethylace, následovaná redukcí  $Hg^{2+}$  na  $Hg^0$ . Genetický základ redukce rtuti je jeden z nejlépe zdokumentovaných všech rezistentních mechanismů ke kovům.

---

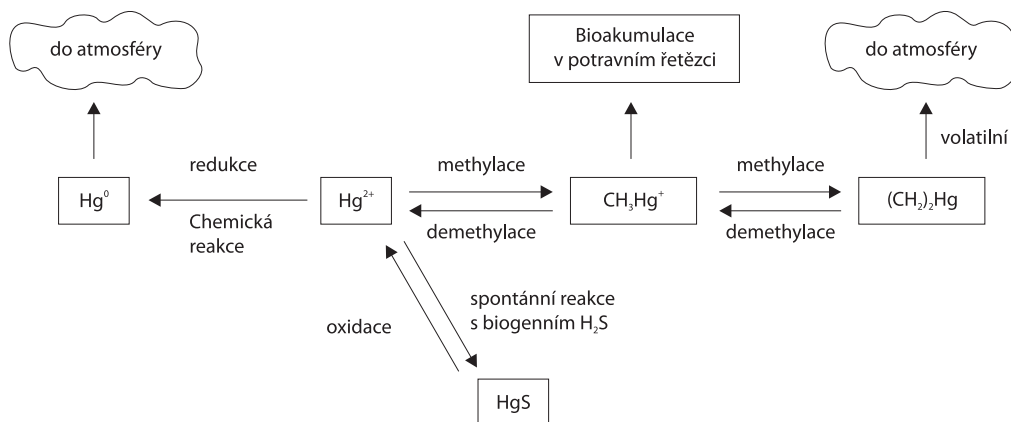
## DEPOZICE KOVŮ

---

Schopnost srážet kovy do nerozpustných forem je běžným mechanismem rezistence mikroorganismů ke kovům. Většina sloučenin sulfidů kovů je vysoce nerozpustná a depozice kovu v této formě efektivně zabraňuje jejímu transportu do buňky. V některých případech, jako u rodu *Desulfovibrio*, produkce sulfidu a imobilizace kovu je spontánní a je vedlejším produktem normálního metabolismu mikroorganismu. V jiných případech, např. u rodu *Clostridium*, je produkce sulfidu indukovaná a je využita jako mechanismus rezistence ke kovu. Schopnost některých mikroorganismů srážet kovy má aplikace v biotechnologii. Organismy srážející kovy jsou využívány k odstraňování kovů z průmyslových odpadních vod. Naopak mechanismus mikrobiálního rozpouštění kovů je používán k vyloučení a odstranění kovů z rud.

## BIOMETYLACE KOVŮ

Bioalkylace je biologicky zprostředkované napojení alkylové skupiny, např.  $\text{CH}_3$  na kov či polokov za vzniku organokovu (organopolokovu). Dosud známé kovy, které podléhají v přírodě metylaci, jsou nikl (Ni), cín (Sn), antimon (Sb), rtuť (Hg), olovo (Pb), arsen (As), selen (Se) a germanium (Ge). Methylace, napojení metylové skupiny na kov, se vyskytuje běžně v přírodě, mezi nejstudovanější patří proces metylace rtuť (Obr. 37).



**Obr. 37.** Mikrobiálně zprostředkované reakce rtuť ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ve vodním prostředí (upraveno dle různých autorů)

Bioalkylace značně ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti kovů a má rovněž významný vliv na jejich osud a biologický dopad na prostředí. Methylace rovněž ovlivňuje toxicitu prvku, protože metylované formy jsou více těkavé a více rozpustné v tucích. Důsledkem zvýšené rozpustnosti v tucích je, že metylované kovy jsou hůře vylučovány, a proto se kumulují v živých organismech. Bylo zjištěno, že těžké kovy Hg, Pb, Cd se v orgánech a tkáních ryb nacházejí ve formě anorganických, ale především organických sloučenin. Např. ve svalovině ryb je prakticky veškerá rtuť ve formě toxické organické sloučeniny – metylrtuť (Cibulka a kol. 1991).

Převod těchto kovů do organickometalických sloučenin není možný bez přímé účasti biologických cyklů. Byl studován vztah mezi zvýšením koncentrace sulfidů a nízkou metylační aktivitou. Pokles sulfidů v sedimentu znamená vzrůst metylace. Sulfátoví reducenti jsou odpovědní za Hg metylaci v anoxických sedimentech ústí řek; redukce pH sedimentu snižuje rychlost metylace. Methylace byla nedekovatelná při pH pod 5,0. Naopak kladný vliv na metylaci má zvýšená letní teplota.

## ZNEČIŠŤENÍ ROPNÝMI LÁTKAMI A UHLOVODÍKY

Hlavním zdrojem uhlovodíků jsou produkty získávané z ropy: benzíny, petrolej, motorová nafta, topné a mazací oleje, mazut a asfalt. Hovoří se o ropných látkách. Znečištění ropou je notoricky spojené obvykle s haváriemi ropných tankerů v moři, ve sladkých vodách jsou zdrojem ropných látek nejčastěji splachy nafty a olejů ze silnic, lodní doprava, v menší míře pak úniky ropy v důsledku různých nehod.

## ROPNÉ LÁTKY

Ropné látky se definují jako uhlovodíky a jejich směsi, které jsou tekuté při teplotách + 40 °C a nižších. Patří mezi ně motorová paliva, mazací a topné oleje, benzín, nafta, petrolej, ropa a podobné látky.

**Surový petrolej (ropa)** se skládá z různých organických molekul, s dominancí uhlovodíků se 4 až 26 atomy v molekule (Tab. 24). Ropné látky jsou tvořeny především ropnými uhlovodíky n-alkany, isoalkany a cykloalifatickými a aromatickými uhlovodíky (mono- a polycyklickými), nesubstituovanými i substituovanými. V ropných uhlovodících chybějí alkeny a alkiny. Benzíny jsou směsí uhlovodíků od cca C<sub>4</sub> do C<sub>12</sub>, od asi C<sub>12</sub> do C<sub>18</sub> petroleje, asi od C<sub>16</sub> do C<sub>24</sub> topné oleje a od C<sub>24</sub> do C<sub>40</sub> mazací oleje.

Samostatnou skupinu tvoří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Z nich přicházejí v úvahu např. naftalen C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (2 = počet kondenzovaných jader), anthracen C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (3), fenantren C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (3), acenaftylen C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (3), fluoranthen C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> (4), pyren C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> (4), chrysen C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> (4), benzo(a)pyren C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> (5), benzo(k)fluoranthen C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> (5) aj.

Jsou zde přítomné rovněž sřné a dusíkaté složky, z kovů např. vanad. Ropa z různých zdrojů má různé složky. Tři hlavní složky uhlovodíků jsou alkyany (např. etan, propan, butan), cyklohexany (naften) a aromáty (např. benzen, toluen, naftalen). Surový petrolej je zpracováván v procesu destilace, kde separujeme rozdílné frakce při různé teplotě varu. Olejové produkty obsahují PAU, PCB a kovy, zejména olovo.

**Tab. 24.** Hlavní skupiny ropných uhlovodíků (podle Beeby 1993)

Třída	Příklad	Molekulová hmotnost	Biodegradabilita	Vlastnosti ve vodě
nasycené	alkany	nejnižší	nejvyšší	volatilní – rychlá ztráta z vody
aromatické	areny (benzen, naftalen)	↓	↑	tvorba emulzí a pěny
asfalteny	fenoly, mastné kyseliny, ketony, estery, porfyriny	↓	↑	
pryskyřice	pyridiny, chinoliny	nejvyšší	nejnižší	tvoří ropné kuličky

Ve vodě se ropné látky vyskytují jako rozpuštěné, emulgované nebo jako odloučená volná fáze, často sorbovaná na nerozpuštěné látky. Rozpustnost ropných látek ve vodě se značně liší. Rozpustnost alifatických uhlovodíků rychle klesá s rostoucí délkou řetězce. Cyklické uhlovodíky jsou o něco rozpustnější. Nejvíce rozpustné jsou aromatické uhlovodíky. Rozpustnost některých uhlovodíků je uvedena v Tab. 25 (Hyánek a kol. 1991).

**Tab. 25.** Rozpustnost uhlovodíků ve vodě při 25 °C (podle Hyánek a kol. 1991)

Uhlovodíky (skupiny)	Uhlovodík	Rozpustnost (mg.l <sup>-1</sup> )
alkany (parafiny)	pentan	45
	hexan	10,5
	heptan	3,3
	oktan	0,9
cyklany a cykleny	cyklopentan	170
	cyklohexan	60
	cykloheptan	25
	cyklooktan	8
	cyklopenten	535
	cyklohexen	213



Uhlovodíky (skupiny)	Uhlovodík	Rozpustnost (mg.l <sup>-1</sup> )
alkeny a alkiny	1-penten	148
	1-hexen	50
	1-okten	2,7
	1-pentin	1570
	1-hexin	360
	1-oktin	24
aromáty	benzen	1730
	toluen	500
	ethylbenzen	140
	o-xylen	165
	naftalen	32
	1-ethylnaftalen	10,7
	difenyl	7

Uhlovodíky (včetně polycyklických aromatických uhlovodíků – PAU) mohou však v přírodě vznikat i přírodními biologickými procesy – biosyntézou řas, vodních rostlin a bakterií, jako produkty metabolismu některých bakterií a fytoplanktonu (rozklad). Uhlovodíky vznikající v přírodě mají některé typické znaky:

- Alkany netvoří souvislou homologickou řadu.
- Významně jsou zastoupeny např. tetradekan, hexadekan, oktadekan, pentakosan, heptakosan, nonakosan, pristan, fytan aj.

Důsledky kontaminace vod ropnými látkami jsou dlouhodobé a odstranění následků je obvykle obtížné a nákladné. Z Tab. 26 je patrné, že nehody tankerů a úniky ropy z tankerů představují minoritní zdroj ropného znečištění mořských ekosystémů – cca 6 %. Avšak havárie tankerů způsobí zpravidla rychlý únik velkého množství ropy v malé oblasti s následným riskem ekologických vlivů. Cca 28 % celosvětového přísunu ropných uhlovodíků do oceánu je zprostředkováno řekami (Mason 1991).

**Tab. 26.** Zdroje a vypočtené množství ropy a jejích produktů vypuštěných do mořského prostředí (v kilotunách)

Zdroj	Množství (kilotuny)
<i>transport ropy</i>	
vymývání tankerů	158
čištění tankerů v suchých docích	4
vypuštění v přístavech během manipulace	30
voda v podpalubí a pohonný olej	252
nehody tankerů	121
jiné nehody	20
<b>celkem</b>	<b>585</b>
<i>těžební plošiny</i>	50
<i>pobřežní rafinerie</i>	100
<i>atmosféra (včetně úniků pohonných hmot)</i>	300
<i>městské a průmyslové odpady, povrchový odtok</i>	1060
<i>uložení vytěžené zeminy do oceánu</i>	20
<i>přírodní výrony/eroze</i>	250
<b>suma</b>	<b>2365</b>

Pro srovnání: roční produkce surové ropy je okolo  $3 \times 10^6$  kilotun, z čehož je polovina transportována po moři

## Chování vylité ropy

Bezprostředně po vylití podléhá ropné skvrna řadě fyzikálně-chemických změn, které zahrnují šíření, emulzifikaci, rozpouštění, evaporaci, sedimentaci a adsorpci. Ropa je všeobecně těmito procesy odvětrávána. Odstranění ropy závisí na množství a na podmínkách prostředí. Ropné uhlovodíky mají velmi omezenou rozpustnost ve vodě. Proto většina ropných úniků vytváří povrchovou olejovou skvrnu, která se může pohybovat vlivem větru, vln a proudů. Povrchová olejová skvrna se začíná šířit, zpočátku vzhledem na gravitační síly, výsledkem je tenká vrstva oleje pokrývající velké území. Viskozita vylité ropy bude do určité míry ovlivňovat rychlost šíření, a protože je teplotně závislá, teplota vody bude mít rovněž vliv na plochu pokrytou skvrnou. Volatilní uhlovodíky začínají bezprostředně evaporovat. Jak se ropná skvrna rozšiřuje a vrstva ztenčuje, rychlost evaporace vzrůstá. Evaporace lehkých uhlovodíků zvyšuje hustotu a viskozitu ropné skvrny. Zvyšující se viskozita snižuje rychlost dalšího šíření skvrny. Zvýšená hustota ropy má za následek, že se ropa stává těžší nežli voda, a způsobuje její klesání do hloubky. Rozpouštění se rovněž podílí na odstraňování lehkých uhlovodíků a některých polárních složek z olejové skvrny. Podobně jako evaporace, procesy rozpouštění vedou k tvorbě hustší, více viskóznější ropné skvrny. Ropné látky podléhají dále emulzifikačním procesům za vzniku emulzí, které mohou klesat do hloubky, mohou se rozpouštět, být inkorporovány do sedimentů nebo se hromadit na pobřeží. Emulze mohou rovněž velmi dlouhou dobu perzistovat ve vodě.

Při vniknutí ropné látky do podzemních nebo povrchových vod probíhá současně několik dějů, jejichž intenzita závisí na množství a vlastnostech ropné látky, charakteru prostředí, teplotě, rychlosti proudění vody a na jejím oživení. Ropná látka se částečně rozpouští ve vodě, větší část se odlučuje jako film nebo vrstva volné fáze. Dochází k emulgaci a deemulgaci ropných látek. Z odloučené vrstvy se odpařují těkavé složky. Část ropných látek se adsorbuje na nerozpuštěné látky. Za vhodných podmínek začíná také probíhat biologický rozklad, někdy urychlovaný fotooxidací.

Film ropných látek zpomaluje nebo znemožňuje přestup kyslíku ze vzduchu do vody. Toxicita ropných látek se projevuje v jednotkách až desítkách  $\text{mg.l}^{-1}$ , podle druhu organismu a ropné látky. Mnohem dříve však dochází ke znehodnocení senzorických vlastností vody – voda je nepoživatelná již od koncentrací  $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$  některých ropných látek. Pro pitnou vodu a ve vodárenských tocích je proto předepsána taková limitní koncentrace ropných látek, která nezpůsobuje pach a příchuť, tj. max.  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ . V ostatních tocích se připouští max.  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Partikulované látky ve vodním sloupci mohou adsorbovat ropu. Adsorbovaný materiál, těžší než voda, potom klesá a stává se součástí sedimentů. Emulgovaná ropa může být rovněž adsorbována na partikulované látky a klesat. Ropa, která následkem adsorpce klesla, se může později desorbovat a dostat zpět na povrch, kde vytvoří novou ropnou skvrnu.

Výsledkem výše popsaných zvětrávacích procesů, spojených s částečnou oxidací ropy, může být vznik hustých ropných kuliček („tar balls“), které mají tendenci akumulovat se v sedimentech podél pobřeží. Ropné kuličky se mohou nacházet podél mnoha pláží a ropné krusty jsou pozorovány přisedlé na povrchu skal. Velké množství pelagických kuliček ropy bylo nalezeno v mnoha částech světového oceánu. Jejich největší množství bývá v blízkosti hlavních lodních cest. Biomasa ropných kuliček v severozápadním Atlantiku byla vypočtena na minimálně 86 000 tun a nejvyšší koncentrace ( $2\text{--}40 \text{ mg.m}^{-2}$ ) byla zjištěna v Sargassovém moři. „Doba života“ plujících ropných kuliček byla vypočtena na 1 a více roků. Kuličky podléhají dále oxidaci a zvětrávacím procesům, výsledkem je jejich konečná sedimentace (Bartha a Atlas 1977)

## Vliv ropných látek na organizmy

Vodní organizmy mohou být ropou ovlivněny dvěma způsoby: **přímou toxicitou** nebo **fyzikálním udušením**. Plovoucí olej – brání respiraci, fotosyntéze, tělní pokryv vyšších obratlovců ztrácí izolaci a vznášivost, požití ropy je toxické (celá řada ve vodě rozpustných složek ropy a rafinovaných produktů je pro vodní organizmy toxická).

Řasy jsou méně citlivé na přímé vlivy ropy než jiné organizmy, ale jsou citlivé zejména k sekundárním vlivům – vzrůst primární produkce v důsledku úmrtí, dekompozice a uvolnění živin ze senzitivních druhů. Pokrytí vyšších rostlin olejem redukuje rychlost fotosyntézy – důvodem je buď interference s permeabilitou buněčných membrán, nebo absorpce světla nutného pro chlorofyl. Rostliny reagují na ropu druhově specificky – roli hraje zejména tloušťka kutikuly a permeabilita listů.

Ryby rychle přijímají uhlovodíky, ale po přemístění do čisté vody tyto složky rychle zmizí – rychlá metabolická schopnost odstraňovat uhlovodíky byla prokázána zvláště pro některé PAU.

Emulzátory a disperzanty, používané k odstranění ropy, jsou sami o sobě často vysoce toxické. Většina na disperzantů je toxická pro ryby a smíchání disperzantů a ropou je toxicitější než ropa samotná.

## VLIV ROPNÝCH UHLOVODÍKŮ NA MIKROORGANIZMY

Ropné látky (uhlovodíky), které se dostanou do ekosystému, mohou selektivně zvýšit nebo snížit velikost mikrobiálních populací. Vliv těchto uhlovodíků na velikost mikrobiálních populací závisí na chemickém složení kontaminujících uhlovodíků a druhovém složení mikroorganismů přítomných v mikrobiálním společenstvu.

Experimentálně i *in situ* bylo zjištěno, že dodání ropných uhlovodíků do prostředí stimulovalo primárně mikroorganismy schopné využít uhlovodíky a sekundárně mikroorganismy schopné využít metabolity produkované první skupinou. Toto obohacení a stimulační vedou obecně ke zvýšení abundance mikroorganismů v daném ekosystému. Většina popsanych stimulací je však spojována s chronickými přísunými ropných uhlovodíků, nárůsty počtu mikroorganismů degradujících uhlovodíky následně po katastrofických únicích ropy zatím nebyly podrobně dokumentovány (Bartha a Atlas 1977). Různé frakce téže ropy mohou stimulovat různé skupiny mikroorganismů.

Podrobně byla studována suprese mikrobiálních společenstev exponovaných určitým složkám ropy. Látky, jako toluen a fenol, které jsou součástí ropy, jsou dlouhou dobu používány jako dezinfekční prostředky. Inhibiční působení složek ropy může být buď baktericidní, nebo bakteriostatické. Určité druhy ropy obsahují volatilní toxické látky, které jsou bakteriostatické a brzdí degradaci uhlovodíků. Ve chvíli, kdy tyto látky vytékají, degradace uhlovodíků začne vzrůstat. Inhibiční vliv ropných složek je často silně závislý na jejich rozpustnosti a koncentraci. Uhlovodíky jako toluen mohou stimulovat růst mikroorganismů při nízkých koncentracích, ale působí baktericidně při vysokých koncentracích. Podobným příkladem je fenol.

Bylo rovněž zjištěno, že kromě přímé toxicity ropných uhlovodíků mohou být pro mikrobiální společenstva toxické i produkty mikrobiální degradace uhlovodíků. Např. C5–C9 alkyly nebyly toxické pro populaci bakterií, ale alkoholy těchto uhlovodíků vykazovaly inhibiční vlivy. Oxidační produkty aromatických uhlovodíků byly mnohem toxicitější než původní uhlovodíky.

Inhibiční vlivy ropných uhlovodíků nezávisí pouze na chemickém složení uhlovodíků, ale také částečně na mikrobiální populaci. Bakteriální populace ze znečištěné oblasti v přítomnosti uhlovodíků vzrůstala, zatímco populace z neznečištěné oblasti po přidání stejných uhlovodíků se snížila.

Obecně shrnují vliv ropných uhlovodíků na mikroorganismy Bartha a Atlas (1977):

- 1) n-alkany jsou nejběžnější a snadno využívané uhlovodíky, n-alkany mezi C10 a C25 jsou nejvhodnějšími substráty pro mikroorganismy;

- 2) iso-alkany jsou všeobecně horšími růstovými substráty ve srovnání s n-alkany, zejména pokud mají rozsáhlé větvení nebo vytváří kvartérní uhlíkové atomy;
- 3) olefiny jsou více toxické a jsou méně snadno využívány než odpovídající alkany;
- 4) nízkomolekulární aromatické uhlovodíky jsou značně toxické pro mikroorganismy, ale mohou být metabolizovány, pokud jsou přítomné v nízkých koncentracích. Kondenzované polyaromatické uhlovodíky jsou méně toxické pro mikroorganismy, ale jsou metabolizovány velmi vzácně a pomalu;
- 5) cykloalkany jsou vysoce toxické a slouží jako substrát pro izolované organismy pouze ve vyjíměčných případech. Některé jsou snadno degradovány, avšak ko-metabolickou činností smíšeného mikrobiálního společenstva.

## DEGRADACE UHLOVODÍKŮ A ROPNÝCH LÁTEK

Různé druhy mikroorganismů dokáží rozkládat uhlovodíky a jejich deriváty. Nejčastěji jde o bakterie, avšak patří sem i kvasinky a vláknité houby. Polycyklické aromatické uhlovodíky dokáží štěpit vedle bakterií i dřevokazné houby způsobující bílou hnilobu dřeva. Doposud bylo zjištěno, že cca 21 rodů bakterií, 10 rodů hub a 5 rodů kvasinek má schopnost degradovat uhlovodíky (viz Tab. 27). Smíšená populace mikroorganismů může degradovat až 97 % ropy. Preference substrátů je obecně v řadě alifatické > heterocyklické > asfaltiny. Rozklad uhlovodíků a jejich derivátů probíhá za aerobních i anaerobních podmínek (Šťastný a Matějů 1993).

**Tab. 27.** Mikroorganismy izolované z vodního prostředí – schopné degradovat uhlovodíky (podle Bartha a Atlas 1977)

Baktérie	Houby	Řasy
<i>Achromobacter</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Prototheca</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Aureobasidium</i>	
<i>Actinomyces</i>	<i>Candida</i>	
<i>Aeromonas</i>	<i>Cephalosporium</i>	
<i>Alcaligenes</i>	<i>Cladosporium</i>	
<i>Arthrobacter</i>	<i>Cunninghamella</i>	
<i>Bacillus</i>	<i>Hansenula</i>	
<i>Bacterium</i>	<i>Penicillium</i>	
<i>Beneckea</i>	<i>Rhodospiridium</i>	
<i>Brevibacterium</i>	<i>Rhodotorula</i>	
<i>Corynebacterium</i>	<i>Saccharomyces</i>	
<i>Flavobacterium</i>	<i>Sporobolomyces</i>	
<i>Micrococcus</i>	<i>Torulopsis</i>	
<i>Micromonospora</i>	<i>Trichosporon</i>	
<i>Mycobacterium</i>		
<i>Nocardia</i>		
<i>Proactinomyces</i>		
<i>Pseudobacterium</i>		
<i>Pseudomonas</i>		
<i>Sarcina</i>		
<i>Spirillum</i>		
<i>Vibrio</i>		

## PERZISTENTNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY (PTBs)

Závažné problémy ve vodním prostředí působí skupina organických sloučenin obsahujících látky, které jsou perzistentní, s tendencí k bioakumulaci a toxické, (tzv. PBTs, **Persistent, Bioaccumulative, Toxic**) (Holoubek 1999). Jsou definovány jako skupina organických sloučenin, jejichž dominantními fyzikálně-chemickými a environmentálně-chemickými vlastnostmi jsou odolnost vůči různým degračním procesům, malá rozpustnost ve vodě, lipofilní charakter a z toho plynoucí výrazná tendence k bioakumulaci a polotěkavost umožňující globální atmosférický transport. Patří sem chlorované pesticidy, polychlorované bifenylly, polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany a polycyklické aromatické uhlovodíky.

### PBTs LÁTKY V SEDIMENTECH

Většina PBTs ve vodním prostředí je asociována s tuhými částicemi – u PAU se uvádí, že pouze asi 33 % je přítomno v rozpuštěné formě. Afinita PBT látek k tuhým částicím do jisté míry souvisí s jejich „biokoncentrací“, která klesá s rostoucí tendencí k adsorpci. Ve většině tekoucích vod je sedimentace vyrovnávána resuspendací částic. PBTs jsou přítomny ve větší míře a jejich biologická dostupnost je vyšší. Ve stojatých vodách adsorpce, resp. sedimentace převládají, přičemž se biologická dostupnost PBTs přes vodní sloupec minimalizuje, ačkoliv jejich koncentrace v sedimentech je relativně vysoká. Především vysokomolekulární PBTs vykazují silnou tendenci k sorpci na organickou složku. PBTs jsou přítomné v sedimentech především vázané na organický materiál částic. Při jejich transportu ve vodním ekosystému má významnou roli jemnozrnný unášený materiál. Tok PBTs s vodou tedy závisí především na hydrodynamické remobilizaci částic kontaminovaných PBTs s rostoucím tokem vody. Koncentrace PBTs v říčních sedimentech je rozmanitá v závislosti na řadě faktorů, především na vzdálenosti od zdroje, hydrologických a sedimentačních poměrech, průtoku, koncentracích PBTs ve vodě a v atmosféře, na rozsahu vertikálního a horizontálního transportu, převládajícího směru větru, množství srážek aj. Relativně blízko bodových zdrojů koncentrace klesají přibližně logaritmicky s rostoucí vzdáleností od zdroje. Koncentrace PBTs v řekách odráží různorodost zdrojů, říční voda obsahuje často významná množství těchto látek.

Ve většině případů je přímý vztah mezi koncentrací PBTs v říční vodě a stupněm průmyslových i jiných lidských aktivit podél břehů a v přilehlém okolí. Analýzy vody stékající z povrchu do řek ukazují, že je to důležité transportní medium pro vstup PBTs, zvláště v urbanizovaných oblastech. Bouřkový splach z povrchů může být spojen s vysokou koncentrací PBTs a také uvolňování kontaminantů ze sedimentů přirozenými procesy (bouřky, eroze) a umělými prostředky (bagrování, lodě) může rozšířit tyto polutanty na mnohem rozsáhlejší území, než bylo původně ovlivněno. Hydraulická turbulence vyvolaná během přívalů bouřkových vod je schopna resuspendovat a mobilizovat usazené sedimenty a transportovat je jako vlny vlečeného materiálu dále po proudu. PBTs vázané na sedimenty se tedy pohybují v nespojitých vlnách a akumulují se lokálně na vhodných místech – v rybnících a v jezových zdržích (Holoubek 1999).

Kriteria pro hodnocení kvality sedimentů (**SQC** – „sediment quality criteria“) jsou numerické hodnoty, které slouží k odhadu kvality sladkovodních i mořských sedimentů. Představují koncentraci daného polutantu, která je v sedimentu přijatelná. K vytvoření SQC bylo vyvinuto několik metod. SQC pro PCDDs/Fs (dioxin) se stanovuje na 2,3,7,8-TCDD, nejtoxičtějším kongeneru dioxinů, jehož vlastnosti jsou nejlépe prozkoumány. K orientačnímu posouzení kontaminace sedimentů PCDDs/Fs lze použít rozdělení do pěti kategorií podle celkové koncentrace PCDDs/Fs (Šebestová a kol. 1997) (Tab. 28).

**Tab. 28.** Kategorie znečištění podle celkových koncentrací PCDDs/Fs (polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů) v sedimentech (podle Holoubek a kol. 1993)

Kategorie	Koncentrační hladiny PCDDs/Fs (pg.g <sup>-1</sup> )	Popis kategorie
I.	ND–200	pozadí
II.	200–1000	lehce znečištěná oblast
III.	1000–2000	znečištěná oblast, důležité zdroje znečištění těžce znečištěná oblast, rozsáhlé městské aglomerace
IV.	2000–10 000	velmi těžce znečištěná oblast, vysoká hustota průmyslu

O tom, že PBTs jsou celosvětově rozšířené, pravděpodobně vlivem atmosférického transportu a depozicí, svědčí celá řada publikovaných údajů. Např. Kuklick a kol. (1994) zjistili, že voda Bajkalského jezera, ryby (sílň omul a golomjanka) a tuleni jsou kontaminovány měřitelnými koncentracemi organochlorových (OCS) polutantů.

## PESTICIDY

Pesticidy jsou chemické biocidní látky používané na ochranu užitkových rostlin a živočichů v zemědělství a lesnictví, proti plevelům, houbám a živočišným škůdcům. Pesticidy našly uplatnění i ve vodním hospodářství, slouží např. k likvidaci některých vodních rostlin, k redukci zooplanktonu v případě ohrožení ryb kyslíkovým deficitem nebo např. k antiparazitárnímu ošetření kaprovitých ryb (Pitter 1999). Jedná se o nesmírně širokou skupinu látek různého chemického složení. Typickou vlastností pesticidů je ovlivnění biologické činnosti mnoha organismů, nejen těch, proti kterým byl použit, ale i ostatních včetně člověka (Táborský a Šedivý 1997). Podle působení na ošetřovaný organismus lze pesticidy dělit na kontaktně působící (dotykové), které zůstávají na povrchu, a na systémově působící (systémové), které pronikají do organismu. Pesticidní přípravky se aplikují v různých formách:

- pevné (poprašek, granulované přípravky);
- kapalné (roztoky, koloidní roztoky, emulze, suspenze);
- plynné (tzv. fumiganty – plyny, páry těkavých látek);
- ve formě aerosolů (mlha, kouř).

Nejrozšířenějšími a nejnámějšími skupinami pesticidů jsou insekticidy, používané proti hmyzím škůdcům, a herbicidy, používané především k hubení plevelů. Patří jak mezi anorganické (např. insekticidy na bázi arsenu), tak zejména organické látky. Pesticidní preparáty jsou sestavovány zásadně tak, aby při aplikaci měly rychlý počáteční záběr a poměrně dlouhou reziduální účinnost. Jedná se v převážné většině o látky toxické a zdraví nebezpečné. Pesticidy se aplikují v relativně nízkých koncentracích buď ve formě postřiků jako vodní roztoky, formou poprašku a poměrně často i jako aerosoly. V každém případě se však tyto látky dostávají do vnějšího prostředí, především do půdy a dále do vody, kde mohou podle svého charakteru přetrvávat ve formě reziduí různě dlouho. Jedním z nejvážnějších nebezpečí přítomnosti některých pesticidů a jejich reziduí v přírodním prostředí je jejich bioakumulační schopnost. Společnou vlastností pesticidů je značná toxicita pro různé druhy organismů. Velmi účinné insekticidy, chlorované cyklické uhlovodíky (např. DDT, HCH) jsou mimořádně stálé, málo rozpustné ve vodě, ale velmi dobře rozpustné v tukových tkáních. Chemická stabilita těchto sloučenin působí jejich kumulaci v prostředí a postupně i v živočišných organizmech včetně lidí. Kumulativní charakter pesticidních látek byl prokázán zejména u organochlorových preparátů jako DDT. Proto bylo použití těchto insekticidů omezeno a nahrazeno přípravky, které obsahují organické sloučeniny fosforu, jejichž akutní toxicita je mnohem vyšší, v prostředí se ale poměrně rychle rozkládají a neakumulují se.

---

## DYNAMIKA PESTICIDŮ V HYDROSFÉŘE

---

Do vodního prostředí se mohou dostávat pesticidní přípravky a jejich rezidua několika způsoby. Hlavní cestou vstupu pesticidů do vodního prostředí je atmosférický transport a následující dešťové srážky, splachy ze zemědělských ploch a pronikání do podzemních vod. Splaškové odpadní a průmyslové vody jsou dalšími zdroji pesticidů. Další možností je, že se přípravky používají přímo proti vodním porostům, řasám nebo obtížnému hmyzu (viz DDT). Ve vodách se jen nepatrná část perzistentních pesticidů nachází v pravém roztoku, protože jsou velmi málo rozpustné. Ve srovnání s vodní fází se podstatně větší množství pesticidů koncentruje v sedimentech na dně řek, jezer a oceánů. Koncentrování pesticidů v sedimentech nelze vysvětlovat adsorpcí na tuhých částicích suspendovaných ve vodě. Většina pesticidů má výrazně nepolární charakter, proto není možné předpokládat, že se budou adsorbovat na hydrofilních minerálních částicích, které jsou obalené molekulami vody a iontovou dvovrstvou.

V sedimentech bylo identifikováno mnoho organických látek a obsah pesticidů byl velmi závislý na organickém podílu. Hydrofobní povrch suspendovaného uhlíku a sulfidů přitahuje organické látky, kterých je ve vodním prostředí víc než pesticidů. Jsou to zbytky ropných látek, dále přirozeně se vyskytující epikutikulární vosky listů, neutrální uhlovodíky aj. Organické látky zachycené na částicích sedimentují spolu. Hydrofobní lipidní komponenty hydrosféry vytváří na vodní hladině povrchové filmy, ve kterých se přechodně koncentrují nepolární pesticidní chemikálie, jednak rozdělovacím procesem z vody pod-povrchových vrstev, jednak ze spadu aerosolů, tuhých prachových částic a deště. Tak lze vysvětlit 2–8x vyšší koncentraci chlororganických pesticidů v povrchové vrstvě než ve spodních vrstvách vody.

---

## TOXICITA A BIODEGRADABILITA PESTICIDŮ

---

Přestože většina pesticidních látek je primárně používána v terestrickém prostředí, po vstupu do hydrosféry pesticidy vykazují na vodní prostředí vlivy primární a sekundární:

- 1) **Primární vlivy pesticidů na ekosystém** jsou toxikologické vlivy (akutní nebo chronické), které negativně ovlivňují růst, přežívání a reprodukci organismů.
- 2) **Sekundární vlivy pesticidů v ekosystému** jsou ty vlivy, které jsou výsledkem redukce nebo eliminace biologických populací způsobené primárními vlivy (např. použití herbicidů na vodní rostliny – viz dále).

Naprostá většina pesticidů patří mezi látky nebezpečně škodící životu ve vodách. Látky typu chlorovaných uhlovodíků a organofosfátů patří mezi látky extrémně jedovaté pro vodní živočichy.

Převážná část přípravků je ve vodě nerozpustná nebo špatně rozpustná. Do vodních zdrojů se pesticidy dostávají jednak neodbornou a nezodpovědnou manipulací, rozptylem větry, dešťovými splachy aj. Typický příklad, jak se do vodního prostředí dostane pesticidní preparát původně určený pro aplikaci v prostředí terestrickém, uvádějí Wohlgemuth (1977) a Wohlgemuth a Trnková (1979). Autoři studovali vliv pesticidu Endrin, který se používal jako rodenticid na hubení hrabošů polních *Microtus arvalis*, na vodní bezobratlé a ryby. Po aplikaci bylo 90 % toxické látky zjištěno v sedimentech. Zatímco pro ryby byl pesticid vysoce toxický, pulci žab a vodní bezobratlí, zejména pijavka hltanovka bahenní *Erpobdella octoculata* vykazovali větší rezistenci. Repopulace studované tůně organismy začala 1 týden po experimentální aplikaci.

Pesticidy byly klasifikovány dle své toxicity na:

1. málo jedovaté – LC 50 48–120 hod je vyšší než 1000 mg.l<sup>-1</sup> (LC = letální koncentrace, při které uhynie 50 % testovaných organismů);

2. poměrně jedovaté – LC 50 48–120 hod se pohybuje v rozmezí 100–1000 mg.l<sup>-1</sup> (Hebex 50, Camposan TCA);
3. jedovaté – LC 50 48–120 hod se pohybuje v rozmezí 10–100 mg.l<sup>-1</sup> (atrazin, Zeazin 50, retacel);
4. silně jedovaté – LC 50 48–120 hod se pohybuje v rozmezí 1–10 mg.l<sup>-1</sup> (Kuprikol 30, Diuron 60, Dikotex);
5. vysoce jedovaté – LC 50 48–120 hod se pohybuje v rozmezí 0,1–1 mg.l<sup>-1</sup> (HCH, Gramoxone, Reglone, pentachlorfenolát sodný);
6. extrémně jedovaté – LC 50 48–120 hod je nižší než 0,1 mg.l<sup>-1</sup> (Actellic EC 50, aldrin, dieldrin, DDT, Lindan, toxaphen, Metation E50, Agronal, Soldep, malation).

---

## INSEKTICIDY

---

Chemické insekticidy jsou obecně určeny k regulaci určitého druhu škodlivého hmyzu na určitém stanovišti. Užití chemických insekticidů je však často problematické, protože bývají toxické i pro mnoho dalších, zejména necílových organizmů.

Typickým příkladem může být např. aplikace insekticidu při plošném postřiku. Při postřiku proti obaleči modřínovému (*Zeiraphera diniana*) v Krkonoších bylo použito organofosfátového preparátu Actellic EC 50 a syntetického pyrethroidu Ambush EC-50 (Vávra 1982). V okamžiku postřiku došlo ke zvýšení driftujících organizmů, a to na hodnoty 20–50x vyšší u pošvatek a 20–150x u chrostíků oproti normálnímu stavu. Zvýšení bylo největší v první hodině po postřiku a velmi rychle se snižovalo, takže již za 5–6 hodin kleslo k normálním hodnotám. Rovněž denzita vykazovala v prvních dnech po postřiku drastické změny, ale v průběhu několika měsíců se pokles zmírnil. Postřik zasáhl výrazně pouze úseky bezprostředně postříkané a jen málo se projevil níže po proudu. Mnoho set metrů pod hranicí postřiku se však jeho účinek projevil v driftu z výše položených oblastí. Mrtvé a umírající larvy se hromadily v tišinách, kde vytvářely několikacentimetrové vrstvy.

Driftujících a splavených organizmů bylo použito k odhadu množství, které skutečně uhynulo. Za 3–24 hodin po zásahu činila mortalita 80–88 % u pošvatek, 58–75 % u chrostíků a 70 % u pakomárů. Postřik zredukoval značně kvantitu reobiontů v Krkonoších, ale návrat k původnímu stavu byl možný a dosti rychlý. U obojživelníků (skokan hnědý *Rana temporaria* a čolek horský *Triturus alpestris*) a ryb nebyl zaznamenán žádný případ úhynu (Vávra 1982).

Podle vývojového stádia hmyzu, na něž působí, rozlišujeme ovicidy (látky hubící vajíčka hmyzu), larvicidy (látky působící na larvy a nymfy hmyzu) a imagocidy (látky působící na imaga čili dospělý hmyz). Podle mechanismu působení na hmyz můžeme rozlišovat insekticidy kontaktní (dotykové), požerové a dýchací (respirační, fumigantní). Kontaktní insekticidy pronikají do těla hmyzu při přímém styku, požerové insekticidy vnikají do organismu hmyzu s potravou a vlivem žaludečních šťáv se rozpouštějí v jeho zažívacím ústrojí. Dýchací insekticidy (fumiganty) jsou obvykle plyny a páry těkavých kapalných nebo pevných látek.

Insekticidy lze dále dělit na:

- insekticidy širokého spektra (anorganické, rostlinné, chlorované uhlovodíky, organofosfáty a karbamáty);
- insekticidy úzkého spektra (= bioracionální insekticidy).

---

### Insekticidy širokého spektra

---

Přirozeně se vyskytující insekticidní rostlinné produkty (tzv. botanika), jako např. nikotin v tabáku nebo pyretrum v kopretinách, se dnes pro svoji nestabilitu vůči světlu a vzduchu nepoužívají. Mnohem stabilnější jsou syntetické pyrethroidy, např. permetin a deltametin.



Chlorované uhlovodíky jsou kontaktní jedy ovlivňující přenos nervových impulzů. Mechanismus účinku DDT a jemu podobných sloučenin se vysvětluje jeho zásahem do transportu  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  a funkce ATP-ázy. Narušuje přenos uvedených prvků přes membránu nervových vláken, a tím pravděpodobně i přenos nervových vzruchů, což nepříznivě ovlivňuje funkci nervového systému a samotného mozku. Mimo neurotoxických účinků zasahuje pravděpodobně do energetického metabolismu buňky. Další nepříznivý účinek DDT je v ovlivnění další existence estrogenních hormonů a metabolismu  $Ca^{2+}$ , což vyvolává poruchy v reprodukci, snižuje plodnost a přežívání mláďat. Hepatotoxické účinky často vyústí až do indukce nádorů jater. DDT a jiné chlóvané insekticidy zasahují do metabolismu steroidních hormonů a ovlivňují rozmnožovací schopnost celých populací. Nízké koncentrace, které nejsou letální pro jedince, se tak stávají nebezpečné a letální pro populaci.

Chlorované uhlovodíky jsou prakticky nerozpustné ve vodě, ale silně se váží na tuky (tzv. lipofilní látky), takže mají tendenci se koncentrovat v tukové tkáni organismů. Ačkoliv jsou organochlorové sloučeniny toxické až ve vyšších koncentracích, v důsledku jejich biotransformace a bioakumulace mohou zejména v tukových tkáních dosáhnout postupně až hraniční hodnoty (koncentrace) těchto látek. Při pomalém metabolismu a vylučování látek se může uplatnit jejich škodlivý účinek až u následující generace. Příčinou bioakumulace (tj. rostoucí koncentraci insekticidů v organismech vyšších trofických úrovní) je opakovaný cyklus: hromadění insekticidů v tkáních organismů nižších úrovní, konzumace organismy vyšší trofické úrovně, další koncentrace insekticidů, další konzumace atd. až k nejvyšším koncentracím v nejvyšších predátorech, kteří nikdy cílovými druhy regulace insekticidy nebyli.

Z chemického hlediska dělíme chlorované uhlovodíky do těchto čtyř skupin:

- DDT a jeho analogy;
- HCH a lindan;
- chlorované terpenické uhlovodíky;
- polycyklické chlorované uhlovodíky.

Nejnámějším chlorovaným uhlovodíkem je **DDT** (zkratka z chemického názvu dichlordifenyl-trichlorethan –  $C_{14}H_9Cl_5$ ). DDT bylo prvním masově vyráběným insekticidním přípravkem používaným ve čtyřicátých letech během války. Po válce byl široce používán jako univerzální insekticid s požerovým a kontaktním účinkem. Ve velkém rozsahu byl použit v průběhu druhé světové války v boji proti nemocem, jako je malárie. Dnes je jeho aplikace téměř všude zakázána, velmi pomalu se rozkládá, hromadí se v tukových tkáních, a tím kumuluje v organismu.

V místech, kde DDT není již delší dobu používáno a zároveň se do nich nedostává z dalších zdrojů (atmosférické transfery, uvolňování ze sedimentů, přenos vodními masami, místní staré zátěže apod.), je pozorován trend snižování kontaminace. Podíl primárního DDT se postupně snižuje a zvyšuje se podíl jeho metabolitů DDE a DDD. Zároveň dochází i k absolutnímu snižování jeho množství ve sledovaných matricích v dlouhých časových obdobích (Vykusová a Valentová 2002).

Podobné chemickou stavbou jsou **methoxychlor** (chlor na benzenovém jádře u DDT je nahrazen methoxyskupinou) a **DDD**, resp. **DDE** (sloučenina obsahující v alifatickém řetězci o jeden chlor méně (dichlordifenyl-dichlorethan)).

Z různých stereoizomerů **hexachlorcyklohexanu** (HCH) má silné insekticidní účinky pouze izomer  $\gamma$ , vyráběný pod názvem lindan. Lindan byl rozšířený kontaktní, fumigantní a požerový insekticid, na jehož bázi se u nás vyráběly přípravky Gamacid a Dymogan, používané např. při vykuřování blanokřídých.

### Chlorované terpenické uhlovodíky

Nejnámějším insekticidem této skupiny je **Toxafen**, požerový a kontaktní insekticid, který je pro teplokrevné živočichy (člověk) toxičtější než lindan a DDT.

Další skupinou chlorderivátů jsou **polychlorocyklodieny**, kam patří např. chlordan, heptachlor, aldrin, deildrin, endrin.

### Organofosforové insekticidy (organofosfáty)

Organofosfáty jsou deriváty kyseliny fosforečné, které rovněž patří k nervovým jedům. Jsou mnohem toxickejší než chlorované uhlovodíky, ale obecně jsou méně trvanlivé v prostředí. Většinou jsou rozpustné ve vodě. Z alkylofosfátů je nejznámější dichlorvos (DDVP)[(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO-O-CH = CCl<sub>2</sub>], z thio- a dithiofosfátů pak parathion [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)P-S-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>], malathion, dimethoat, disulfoton.

Převážná část látek uvedeného typu působí jako **kontaktní jedy**, které vyvolávají poškození hmyzu po doteku. Menší část sloučenin se vstřebává do rostlin, kde se zadržují a hmyz potom nasává účinnou látku společně s rostlinnými šťávami a hyne. Tyto látky označujeme jako **systémové jedy**.

Jsou to extrémně jedovaté látky, ačkoliv se prakticky v tkáních nekumulují a poměrně rychle se degradují. Toxickejší účinek organofosfátů spočívá v blokování činnosti (aktivity) enzymu cholinesterázy. Fosforečný radikál se ireverzibilně váže na molekulu cholinesterázy, která tím ztrácí schopnost štěpit acetylcholin (látku přenášející chemickou cestou nervové impulzy) hromadící se v tkáních. Na pevnosti uvedené vazby závisí stupeň účinku látky a tedy i její toxikologické nebezpečí. Organofosfáty se lehce vstřebávají plícemi, trávicí soustavou, ale i neporušenou pokožkou. Některé látky jsou účinné v nativní formě, jiné se aktivují biotransformací. Vzniklé metabolity mohou mít toxicitu vyšší než původní látka, např. přeměna parationu na paraoxon:

**Karbamáty** jsou alkylestery a arylestery deriváty kyseliny karbamové (NH<sub>2</sub>COOH) nebo deriváty N-methyl, resp. N,N- dimethylkarbamové kyseliny [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-COOH] (např. carbaryl, carbofuran, pirimicarb). Tyto pesticidy rovněž inhibují aktivitu enzymu cholinesterázy. Na rozdíl od organofosfátů však neblokují cholinesterázu ireverzibilně. Po interakci s enzymem se může aktivní část pesticidu (karbamyl) od enzymu odpojit, a tak relativně brzy dochází k reparaci poškozeného enzymu, který obnoví opět svoji funkci.

### Insekticidy úzkého spektra (tzv. „insekticidy třetí generace“)

**Regulátory růstu hmyzu** – patří sem různé druhy chemikálií napodobujících přirozené hormony a enzymy hmyzu, které narušují jeho normální růst a vývoj. Dosud byly úspěšně použity 2 typy těchto prostředků:

- inhibitory syntézy chitinu, které zabraňují správné tvorbě vnějšího skeletu v době svlékání hmyzu (např. diflubenzuron);
- analoga juvenilních hormonů (např. metoprén), tj. látky zabraňující přeměně hmyzu do stadia dospělce a snižující tím velikost populace v následující generaci.

**Semiochemikálie** – netoxické prostředky, které mění chování škůdce. Jejich základem jsou přirozeně se vyskytující látky, přestože mnoho semiochemikálií nebo jejich analogů se podařilo vyrobit uměle. Do této skupiny řadíme např. feromony, které působí na příslušníky téhož druhu.

### HERBICIDY

Herbicidy jsou přípravky k ničení nežádoucí vegetace. Podle toho, k jakému účelu se jich používá, rozeznáváme herbicidy selektivní a herbicidy neselektivní.

Selektivní herbicid se vyznačuje tím, že poškozuje plevelné rostliny, přitom však neškodí rostlinám kulturním. Neselektivní herbicid naproti tomu ničí veškerou vegetaci. Těchto látek se používá k ničení

porostu na cestách, silnicích, železničních tratích, hřištích apod. Neselektivní herbicidy lze dále dělit na defolianty (tzv. odlišťovací herbicidy), totální (extinkční) herbicidy a sterilizátory půdy. Herbicidy mohou vážně narušovat proteosyntézu v živočišných buňkách a také se váží na bílkoviny. Jako velmi senzitivní biologický materiál na většinu herbicidů přítomných ve vodním prostředí se jeví larvy obojživelníků a rovněž nitěnky rodu *Tubifex*.

Z anorganických herbicidů patřily mezi nejvýznamnější zelená skalice (síran železnatý) a průmyslová hnojiva, jejich význam dnes však poklesl a jsou zcela vytlačeny moderními organickými herbicidy. Organických herbicidů se v praxi používá od třicátých let 20. století, od této doby se počet organických látek sloužících jako herbicidy, mohutně rozšířil. V následujícím přehledu proto pouze stručně uvedeme některé nejpoužívanější organické herbicidy.

**Deriváty fenoxylifatických kyselin** (např. 2,4-dichlorfenoxoacetová kyselina, 2,4,5-trichlorfenoxoacetová kyselina (TCA), 2-methyl-4chlorfenoxoacetová kyselina (MCPA) jsou sloučeniny s herbicidním účinkem, které patří mezi systémové herbicidy. Zasahují rušivě do růstu plevelných rostlin. Čisté látky jsou málo toxické a vyvolávají zejména dráždění pokožky, sliznic a očí. Jejich produkty jsou však velmi toxické a nebezpečné. Jednou z látek, která se může vyskytovat je TCDD (2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin), považovaný v současnosti za jeden z nejsilnějších synteticky připravených jedů (LD<sub>50</sub> pro myš je 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>). Nechvalně známý se TCDD stal poté, co byl použitý americkou armádou ve Vietnamské válce (1962–1971) jako součást herbicidu a defoliantu Agent Orange.

**Substituované močoviny** – alkyl a arylderiváty močoviny, především fenylmočoviny (např. linuron, fenuron, monuron, limaon, tebuthiuron). Jedná se o neselektivní, preemergentní herbicidy, které svým působením inhibují fotosyntézu.

**Heterocyklické dusíkaté herbicidy** odvozené od 1,3,5-triazinu (např. atrazin, simazin). Triaziny patří mezi účinné inhibitory fotosyntézy a používají se většinou po vzejití plevelů.

**Thiokarbamáty** – selektivně zpomalují růst kořenů a stonků. Příkladem jsou EPTC a CDEC.

**Deriváty fenolu** – kontaktní chemikálie s širokým spektrem toxicity. Kromě rostlin zasahují také houby, hmyz a savce. Působí tak, že odpojí oxidativní fosforylaci. Patří sem zejména nitrofenoly, např. DNOC.,

**Bipyridilové herbicidy** – silné, rychle působící kontaktní chemikálie širokého působení, které ničí buněčné membrány. Patří sem diquat a paraquat.

## Vlivy herbicidů na vodní ekosystémy

Aplikace herbicidů do vodního prostředí za účelem kontroly vodních makrofyt způsobuje dvě skupiny vlivů. **Primární** neboli přímé vlivy jsou výsledkem působení širokého spektra toxických vlivů samotného herbicidu na vodní organizmy. **Sekundární** čili nepřímé vlivy jsou výsledkem odumření rostlin a následných změn ve fyzikálních, chemických a biologických poměrech ošetřené vody. Odumření a rozklad rostlin narušuje rovnováhu kyslíku a oxidu uhličitého ve vodě a nastávají i další změny. Změny ve vodní fauně nastávají důsledkem ztráty habitatu a změn v potravním řetězci.

### Nepřímé vlivy

Změny, které jsou výsledkem působení destrukce submerzních a emerzních makrofyt, jsou pravděpodobně velmi podobné (Tab. 29).

**Tab. 29.** Výsledné projevy destrukce submerzních a emerzních makrofyt

Submerzní rostliny	Emerzní rostliny
ztráta substrátu; změna habitu	ztráta substrátu; změna habitu
rozklad rostlin <i>in situ</i>	některé rostliny jsou rozkládány <i>in situ</i> , ale všeobecně jsou odstraněny na břeh nebo spáleny
(bbezprostředni ztráta fotosyntetické produkce kyslíku ve vodě; možné rychlé nahrazení např. fytoplanktonem.	vzrůst fotosyntetické produkce kyslíku ve vodě, např. fytoplankton, submerzní rostliny
malý efekt na terestrickou faunu	negativní vliv na terestrickou faunu, např. ovlivnění hnízdních míst ptáků jako je strnad rákosní nebo rákosníci

**(i) Rovnováha kyslík – oxid uhličitý**

Bezprostředním výsledkem aplikace herbicidu je redukce fotosyntézy společenstva. Např. složky terbutrinu interferují přímo s fotosyntetickým mechanismem rostlin a výsledkem je redukce využití oxidu uhličitého a pokles produkce kyslíku. Tři dny po aplikaci paraquatu pokleslo pH vody z 9,2 na 8,1, vzrostla bikarbonátová alkalinita a přítomnost volného oxidu uhličitého ve vodě. Pokud je herbicidem ošetřeno velké množství rostlin, tak je třeba počítat s tím, že při jejich aerobním rozkladu může dojít k vyčerpání kyslíku a vzniku anoxicko-anaerobních podmínek. Tyto podmínky jsou navíc zhoršeny redukcí fotosyntézy společenstva. Nízké koncentrace kyslíku ve vodě několik dní po provedeném zásahu zjistilo několik autorů a rovněž bylo zaznamenáno hynutí ryb v téže době.

**(ii) Nahrazení rostlin**

Odumření a rozklad makrofyt ve vodním prostředí vede k uvolnění velkého množství živin. Vzrůst koncentrací živin je spojen zpravidla s deoxygenací a změnou redox-potenciálu na povrchu substrátu. Uvolnění živin z rozkládajících se rostlin a zvýšení dostupného světla stimuluje vývoj planktonních řas nebo rezistentních makrofyt. Žádný herbicid není schopen při použití v doporučených dávkách působit na všechny druhy rostlin. Nahrazení citlivých makrofyt může vést k vytvoření původního problému ve větším nebo menším stupni, např. při vzniku květů planktonních řas.

**(iii) Vliv odumření rostlin na vodní faunu****(a) Bentičtí bezobratlí**

Několik prací referuje o zvýšení denzity bentických bezobratlých následně po použití herbicidů na submerzní rostliny, pravděpodobně v důsledku zvýšené dostupnosti detritu z odumřelých a rozkládajících se rostlin. Avšak všeobecně se statut většiny bentických bezobratlých jako výsledek použití herbicidů nemění.

**(b) Bezobratlí vázaní na sediment**

Nebyly pozorovány žádné signifikantní změny v denzitě těchto bezobratlých (např. *Asellus*, *Caenis*).

**(c) Zooplankton**

Vlivy herbicidní kontroly rostlin na zooplankton kolísají. Někteří autoři uvádějí, že celkové počty zooplanktonu klesly a některé druhy perlooček byly eliminovány. Druhy, které jsou hojné v porostech rostlin, mohou být zásahem ovlivněny, na druhou stranu vzrůst denzity zooplanktonu po zásahu může být spojen s namnožením fytoplanktonu. Naopak Hapala a Štěrba (1974) zjistili, že po použití herbicidu Gramoxone s pro likvidaci okřehků došlo k rapidnímu poklesu denzity rostlin a vymizení fytofilní fauny. Naopak došlo k obnovení planktonní fauny stejného společenstva volné vody, jaké zde bylo před rozvojem okřehků.

**(d) Fytofauna**

Nejvíce patrné změny jsou na fauně úzce vázané na rostliny (fytofauna). Většina bezobratlých (např. měkkýši, chrostíci, motýli, pakomáři) byla redukována v denzitě. Stupeň ovlivnění je závislý na druhu, době odumření rostlin ve vztahu k životnímu cyklu druhu, dostupnosti alternativních refugií, aj.

**(e) Bezobratlí a obratlovci pobřežní vegetace**

Ačkoliv dosud není dostatek údajů o vlivu použití herbicidů pro kontrolu emerzních rostlin, dá se předpokládat, že jisté změny nastávají.

**(f) Ryby**

Změny ve fauně bezobratlých se všeobecně odrazí v potravní nabídce pro herbivorní, omnivorní a karnivorní ryby. Větší ovlivnění lze očekávat u ryb, které mají více omezené potravní zdroje. U fytofilních ryb může destrukce těchto rostlin vážně ovlivnit výtěr a následnou reprodukci. Absence rostlin může rovněž zvýšit predaci na pětěru a plůdku, protože jim chybí dostatečný úkryt.

**(g) Avifauna**

Použití herbicidů proti vodním rostlinám může mít vliv i na vodní ptáky, protože dochází ke ztrátě potravních zdrojů pro některé druhy (makrofyta a bezobratlí) a dále z důvodu ztráty míst pro kladení vajec (odstranění emergentních porostů) (viz Tab. 29).

**POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY (PCBs)**

Bifenyl je aromatický uhlovodík, v němž jsou dvě benzenová jádra přímo spojena jednoduchou vazbou. Ve vodě je nerozpustný, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Protože lze bifenyl nitrovat, sulfonovat nebo halogenovat (chlorovat, bromovat), používá se ho k přípravě polychlorovaných bifenylů. **Polychlorované bifenyly** jsou bifenyly, v nichž je jeden nebo více atomů vodíku nahrazen chlórem. Podle počtu atomů chlóru v molekule a jejich vzájemné polohy může teoreticky existovat 209 různých sloučenin a izomerů (kongenerů). Obsah chlóru se v nich pohybuje mezi 21 až 68 %. Díky svým výhodným technickým vlastnostem, především velké stálosti, odolnosti vůči vysokým teplotám, dobré tepelné a nízké elektrické vodivosti a malé rozpustnosti ve vodě, doznaly PCB obrovského rozšíření srovnatelného s plošným používáním DDT. PCB našly široké uplatnění především v elektrotechnice. Používají se jako nehořlavé elektroizolační a hydraulické kapaliny, jejich přidavkem se zvyšují dobré vlastnosti transformátorových olejů nebo se jimi tyto oleje nahrazují. Přidávají se jako plastifikátory a protipožární stabilizátory do nátěrových a plastických hmot, změkčuje se jimi pryž, laky a plasty, přidávají se do kopírovacího papíru, jako přísada do tiskařských barev. PCB se používaly také v nábytkářském průmyslu při výrobě střešních lepenek (Tab. 30).

**Tab. 30.** *Produkce a použití halogenovaných aromatických látek (fungicidů) s více než jedním kruhem a derivátů benzenu*

Látka	Hlavní obchodní značky	Světová produkce (v tis.tun.rok <sup>1</sup> )
PCB (polychlorované bifenyly)	Aroclor, Phenoclor, Kanechlor, Clophen, Fencloclor, Santotherm	70 <sup>a</sup>
PCT (polychlorované terfenyly)	Aroclor, Kanechlor	5*
PCN (polychlorované naftaleny)	Halowax	5*
PBB (polybromované bifenyly)	Firemaster	5 <sup>b</sup>
HCH (hexachlorbenzen)		10

<sup>a</sup> Vrchol roční produkce 1969–1970, <sup>b</sup> Vrchol roční produkce 1974, \* Odhad

Výroba PCB byla zahájena v roce 1929 v USA (přípravek Aroclor), v Československu byla výroba zahájena v roce 1959 v podniku Chemko Strážské (přípravky Delor, Hydeler, Delotherm). Celková světová produkce PCB (Tab. 31) se od počátku výroby odhaduje na dva miliony tun a odhaduje se, že asi 20 % z tohoto množství uniklo do prostředí, především do vod a jejich sedimentů (Véber 1990).

**Tab. 31.** Předpokládané množství PCBs a jejich distribuce v jednotlivých složkách prostředí v USA a Atlantském oceánu v tunách

atmosféra	18
sladké vody	12–35
sladkovodní sedimenty	1400–7100
sladkovodní biota	30
mořská voda	6000–66 000
mořské sedimenty	660–2700
mořská biota	30
půda	140–2800
odpadní kal	4800

PCB jsou velmi stabilní. Jejich chemická a tepelná odolnost, která je předurčila k širokému použití, je velmi nebezpečná zvláště pro vodní ekosystémy. PCB jsou rovněž biologicky velmi stabilní a pouze některé z izomerů (méně chlorované) jsou snáze metabolizovatelné. Ačkoliv nebyly záměrně rozptýlovány po zemském povrchu jako pesticidy, jejich přítomnost byla zaznamenána celosvětově. Podobně jako rezidua insekticidů typu chlorovaných uhlovodíků (DDT, HCH apod.) se hromadí v nejrozličnějších složkách prostředí a výrazně se bioakumulují v živých organizmech.

První známky o výskytu PCB v přírodě byly zjištěny v roce 1966, v roce 1968 pak byl v Japonsku zaznamenán případ akutní toxicity PCB u cca 15 000 lidí, kteří požili rýžový olej kontaminovaný výrobkem Kanechlor-400 (aféra Kanemi-yusho) (Hadač 1987). Díky přibývajícím znalostem včetně údajů o zvyšujícím se přísunu PCB do lidského organismu a o jeho kumulaci v tukových tkáních se používání těchto látek začalo omezovat, nejprve pro tzv. aplikace otevřené (do mazacích a řezných olejů, do barev atd.), posléze byla ukončena i aplikace do uzavřených systémů (kondenzátory, transformátory). Navzdory ukončené výrobě je však nutné s výskytem reziduí PCB počítat i nadále, především v důsledku koloběhu v prostředí, v potravních řetězcích a zejména ve vodních ekosystémech.

Vzhledem k nízké rozpustnosti je cca 90 % PCB ve vodě se nacházejících vázáno na pevné částice. V mořích jsou nejvyšší koncentrace v blízkosti ústí řek. PCB mají toxický vliv na vodní organismy. Snižují reprodukci ryb a mořských savců. PCB vykazují nízkou akutní toxicitu, ale jsou akumulovány v tělových tkáních, zejména tucích. Z pokusů se savci vyplývá, že mohou být karcinogenní.

Bohačenko a kol. (1995) zkoumali možnost přirozené dekontaminace ryb, tj. zrychlení procesu přirozeného úbytku PCB ve svalovině. Základem byl předpoklad, že v období s velmi omezeným nutričním příjmem, tj. při komorování, kdy ryby využívají tuk jako zásobní látku, dochází k jeho výraznému snížení ve svalovině a k intenzivnějšímu vylučování. Bylo zjištěno, že v průběhu komorování dochází k 30–55% úbytku PCB ve svalovině ryb, zvláště u vyšších koncentrací. K vysvětlení tohoto jevu byly předloženy dvě hypotézy, a to:

- 1) zvýšení metabolizace PCB za specifických podmínek v průběhu komorování;
- 2) přechod PCB s tukem jako rezervní látkou do jiných orgánů, kde se po využití tuku hromadí.

## POLYCHLOROVANÉ DIBENZO-PARA-DIOXINY (PCDDs) A DIBENZOFURANY (PCDFs) – DIOXINY

„Dioxiny“ je zjednodušené označení dvou skupin látek s velmi podobnými chemickými vlastnostmi. PCDD a PCDF jsou tricyklické aromatické sloučeniny, kde počet atomů chlóru může kolísat mezi 1 až 8. Existuje tak celkem 75 isomerů PCDD a 135 isomerů PCDF. Místo chlóru může být použit rovněž brom (PBDDs a PBDFs), počet isomerů je stejný, ale počet látek obsahujících jak chlor, tak brom je mnohem větší, celkem 5020. Nejtoxicitějším polychlorovaným dibenzooxinem je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-para-

dioxin (= 2,3,7,8-tetra CDD = TCDD) a dále pak všechny izomery se zachovanou substitucí v polohách 2,3,7,8. Celkem se tedy jedná o 7 látek ze skupiny PCDD a 10 látek ze skupiny PCDF. Aby bylo možné snadněji hodnotit míru kontaminace těmito látkami, je cílem při analýze složek prostředí určit zejména obsah každé z těchto 17 látek a ten pomocí faktoru ekvivalentní toxicity (TEF) přepočítat na obsah nejtoxičtějšího z nich, tj. 2,3,7,8-TCDD. V Tab. 32 jsou uvedeny mezinárodní faktory ekvivalentní toxicity (I-TEF) a faktory ekvivalentní toxicity podle světové zdravotnické organizace (WHO-TEF). Součiny koncentrace každého ze 17 izomerů a příslušného faktoru ekvivalentní toxicity se sečtou a získá se tak hodnota parametru zvaného ekvivalent toxicity (TEQ). Tato veličina vyjadřuje toxicitu přítomných PCDD/F v materiálu, jako kdyby v něm byl přítomen nejtoxičtější 2,3,7,8-TetraCDD (Sebránek 2003).

**Tab. 32.** Mezinárodní faktory ekvivalentní toxicity (I-TEF) a faktory ekvivalentní toxicity podle Světové zdravotnické organizace (WHO-TEF) (podle Sebránek 2003)

Izomer	I-TEF	SWHO-TEF
2,3,7,8-TetraCDD	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	0,01
Okta-CDD	0,001	0,0001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01
OktaCDF	0,001	0,0001

## VZNIK DIOXINŮ

Dioxiny se nikdy cíleně nevyráběly a průmyslově nevyužívaly, ale vznikaly a stále vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty v průmyslových výrobcích, zvláště chemických, hutních a zejména při spalovacích procesech. Hlavním průmyslovým zdrojem PCDD byla produkce sodium 2,4,5-trichlorphenate, který byl používán při syntéze herbicidu založeného na 2,4,5-trichlorpferoxyoctové kyselině (2,4,5-T), hlavní složce „Agent Orange“. Chemický průmysl zastavil výrobu „problémových produktů“ (tj. chlorované pesticidy a jejich meziprodukty) a omezuje výroby vycházející z chlorovaných sloučenin nebo postupy nahrazuje bezchlorovými technologiemi (výroba pesticidů, barviv a pigmentů). Tam, kde se výroba zatím bez chlorovaných surovin neobejde, je sledován obsah dioxinů ve finálních produktech a také odpadech, které z procesu vycházejí. V současné době jsou tedy spalovací procesy nejvýznamnějším zdrojem dioxinů. Na rozdíl od chemických syntéz při spalování vzniká „izomerově pestrá směs“ PCDD/F, přičemž několik izomerů zpravidla jasně převládá nad ostatními.



## VLASTNOSTI DIOXINŮ A DIBENZOFURANŮ

PCDD a PCDF jsou krystalické látky s vysokým bodem tání (např. 2,3,7,8-TCDD = 305 °C) a malou rozpustností ve vodě (2,3,7,8-TCDD cca 200 ng.l<sup>-1</sup>), naopak dobře rozpustné v tucích a organických rozpouštědlech (lipofilní charakter!). Obecně tyto látky poškozují vnitřní orgány, snižují imunitu organismu a mají teratogenní, embryotoxické a mutagenní účinky a jsou považovány za karcinogeny. Jejich poměrně značná stabilita a sorpce na pevné částice umožňuje transport na velké vzdálenosti.

Dioxiny podléhají fotolýze, která se jeví jako nejvýznamnější degradační proces. Vznikají při ní méně chlorované dioxiny. Rychlost fotodegradace je závislá na typu prostředí, teplotě, vlnové délce a době působení světla a rovněž na stupni chlorace a izomerii PCDD a PCDF.

PCDD a PCDF se kumulují v potravním řetězci, jsou rezistentní vůči metabolismu a chemické degradaci (Rappe a Buser 1989). V suspendovaných látkách a sedimentech v ústí Newark Bay, NJ, USA, kde dříve probíhala výroba 2,4,5-T, byly sledovány PCDDa PCDF. Jemný sediment usazený v zálivu během 40 let obsahuje v průměru 600 až 1200 ppt 2,3,7,8-TCDD. Celková depozice 2,3,7,8-TCDD v zálivu za posledních 40 let byla vypočtena na 4–8 kg (Bopp a kol. 1991). Ve stejné oblasti (Newark Bay a New York Bight) Rappe a kol. (1991) vzorkovali ryby, kraby a humry. Všechny vzorky byly kontaminovány 2,3,7,8-tetraCDD. Hodnota > 6000 ppt 2,3,7,8-tetraCDD ve vlhké hmotnosti tkáně byla nalezena v hepatopankreatu kraba. Jedná se o dosud nejvyšší nalezenou hodnotu. Krabí maso obsahovalo pouze 100 ppt. Studie, kterou prováděli Koistinen a kol. (1995), potvrdila zvýšené koncentrace PCDE, PCDD a PCDF v sedimentech řeky Kymijoki ve Finsku. Srovnání těchto látek s produktem Ky-5, prostředkem na bázi chlorfenolu používaným jako ochrana dřeva, ukázalo, že tyto komponenty v sedimentech mají pravděpodobně svůj původ v dřívější výrobě Ky-5. Tyto závěry potvrzují i gradienty koncentrací v sedimentech v místě pod a nad původním výrobním závodem a v místě. Zvýšení hladiny koncentrací PCDE ve štikách (*Esox lucius*) indikují, že PCDE jsou buď vyplavovány ze sedimentů, nebo mohou být vyluhovány. PCDE v sedimentech i ve štikách vykazují podobné trendy a tytéž kongenery PCDE byly zjištěny jak v sedimentech, tak v rybách. Výskyt pro Ky-5 typických PCDE složek v tuleních kroužkovaných (*Phoca hispida saimensis*) z jezera Saimaa potvrdilo, že zdrojem kontaminace je opět bývalá výroba Ky-5 (Koistinen a kol. 1995).

## POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY – PAU (PAHs)

PAU jsou to organické sloučeniny složené ze dvou nebo více aromatických (benzenových) kondenzovaných kruhů. Nejjednodušším zástupcem této skupiny je naftalen. Důvodem zájmu o PAU je skutečnost, že řada z nich má prokazatelné karcinogenní účinky (i ve velmi nízkých koncentracích).

Zdrojem PAU je spalování uhlí, koksárenský průmysl, ropné havárie, automobilová doprava. Za normálních podmínek jsou PAU tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté s relativně vysokými body tání i varu, které závisí na počtu benzenových jader a na struktuře molekuly. PAU jsou ve vodě rozpustné velmi málo nebo jsou téměř nerozpustné. Rozpustnost ovlivňuje teplota (se vzrůstem teploty se rozpustnost zvyšuje), rozmanité organické látky (např. tenzidy rozpustnost zvyšují) a anorganické soli (s vyšší koncentrací solí je rozpustnost nižší). Výrazná je u nich schopnost adsorpce na pevných částicích.

Vstup do hydrosféry je buď (a) ze zdroje přes atmosféru – sorbce na malé polévaté částice (popílek, saze), přenos na značné vzdálenosti. Do vody se dostanou buď přímým spadem (suchá depozice) nebo jsou strženy srážkami (mokrý depozice); nebo (b) přímo ze zdroje – z olejovitých nebo pevných produktů tepelného zpracování uhlí a ropy při haváriích, odpadními vodami.

V hydrosféře jeví PAU výraznou tendenci k sedimentaci a kumulaci v sedimentech. Rozklad je velmi pomalý, takže postupnou kumulací vzniká v sedimentech koncentrace až o několik řádů vyšší než ve volné vodě nad sedimentem.



Světová zdravotnická organizace WHO doporučuje maximální přípustnou koncentraci šesti vybraných PAU v pitné vodě 200 ng.l<sup>-1</sup>. Jde o sumu koncentrací pro fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen a indeno(1,2,3-cd)pyren. V ČSN 75 7111 „Pitná voda“ je stanovena maximální přípustná koncentrace pro fluoranten 40 µg.l<sup>-1</sup> a pro benzo(a)pyren 10 ng.l<sup>-1</sup>.

Ve většině případů jsou vysoké hladiny PAU ve vztahu k jejich specifickým zdrojům, ale jsou známy rovněž případy nevysvětlitelně vysokých koncentrací v mořských organizmech ze zaručeně čistých prostředí. Např. Knutzen a Sortland (1982) prováděli analýzy PAU v mlžích, plžích a jiných bezobratlých a řasách a zjistili, že jsou často přítomny v oblastech vzdálených od specifických zdrojů. Celkové koncentrace PAU byly většinou v rozpětí 0,3–3 mg.kg<sup>-1</sup> sušiny, v několika případech až 12 mg.kg<sup>-1</sup>. Karcinogenní složky tvořily méně než 5 % z celku, benzo(a)pyren vzácně více než 0,5–1 %. Obsahy PAU byly někdy odlišné druh od druhu na téže lokalitě, proto je doporučováno užívání více než jednoho indikátorového druhu.

## POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

Pro povrchově aktivní látky se používá název **tenzidy**. Jde o skupinu organických látek, které se již při nízké koncentraci významně hromadí (adsorbují) na fázovém rozhraní a snižují tak mezifázovou, resp. povrchovou energii. V soustavě kapalina-plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí a v soustavě kapalina-kapalina, resp. kapalina-tuhá látka se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní. Tenzidy tedy vykazují povrchovou aktivitu, která se vizuálně projevuje pěněním jejich vodných roztoků.

Povrchově aktivní látky ve vodách mohou být buď přírodního, nebo antropogenního původu. Přírodní původ je biologický a hovoří se proto o biotenzidech. Přírodního původu jsou např. saponiny obsažené v odpadních vodách z cukrovarnického průmyslu, které jsou příčinou jejich pěnivosti. Biotenzidy jsou syntetizovány bakteriemi, houbami a kvasinkami, především na substrátech hydrofobních, aby umožnily jejich emulgaci a penetraci do buňky. Nejčastěji jsou produkovány extracelulárně. Hydrofobní část molekuly tvoří obvykle delší alifatický řetězec a hydrofilní část sacharidy, polysacharidy, peptidy. Z hlediska chemické struktury lze biotenzidy rozdělit do několika skupin, a to na glykolipidy, lipopeptidy, fosfolipidy, lipid-polysacharidové komplexy, lipid-aminokyselinové komplexy sulfolipidy aj. Značný vodohospodářský význam má tvorba tzv. biologických pěn při čištění odpadních vod v aktivaci. Pěnění často doprovází biologické čištění odpadních vod s odstraňováním nutrientů (terciární čištění). Pěnění je způsobeno dominantním výskytem některých mikroorganismů, jako je např. *Microthrix parvecella*, *Nocardia* sp. a *Nostocoida limnicola*, produkujících biotenzidy. Původ tohoto pěnění musí být odlišován od původu z tenzidů přítomných v pracích a čistících prostředcích.

Hlavním zdrojem tenzidů ve vodách však jsou prací a čistící prostředky používané v domácnostech, velkoprádelnách a průmyslu (textilním, kožedělném, strojírenském, potravinářském).

---

## TENZIDY A DETERGENTY

---

Tenzidy jsou hlavní součástí (aktivní látkou) pracích, čistících, emulgačních, dispergačních a pěnících prostředků, které kromě tenzidů obsahují ještě přísady (doplňující složky), jež zlepšují a doplňují jejich účinky. Jako **detergenty** označujeme přípravky na praní a čištění, které obsahují jeden nebo více tenzidů a další přísady, které zvyšují účinnost směsi. **Detergence** je proces odstraňující z tuhého povrchu tuhé i kapalné částičky hmoty kombinovaným využitím mechanické práce a účinku tenzidu (praní a čištění).

Povrchovou aktivitu tenzidů ovlivňuje jejich chemická struktura. Tenzidy obsahují hydrofobní skupinu jako nepolární část a hydrofilní skupinu, která ovlivňuje polaritu molekuly, a tím povrchové jevy na fázovém rozhraní. Hydrofobní složku tenzidů vytváří zpravidla uhlovodíkové alifatické řetězce alkánů a alkénů, nebo zbytky aromatických sloučenin (benzenu, fenolu, naftalenu), přednostně ve formě alkylových aromatických sloučenin (alkylfenolů, alkylbenzenů, alkylnaftalenů). Hydrofilní složka tenzidů je polární skupina schopná disociace, např.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , nebo polární nedisociovatelná skupina, např.  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}-$ ,  $-\text{CONH}-$  atd.

Tenzidy se běžně dělí podle jejich ionicity na tenzidy ionické, které se dále dělí na anionické, kationické a amfoterní a tenzidy neionické, u kterých rozlišujeme oxyethylenáty a polyhydroxysloučeniny. Anionické tenzidy disociují na povrchově aktivní anion, kationtové na povrchově aktivní kation, neionické nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin. Amfolytické tenzidy mohou nabývat aniontového nebo kationtového charakteru podle hodnoty pH prostředí.

Prací, čistící, textilní, kožedělné aj. přípravky obsahují kromě tenzidů ještě přísady, které zlepšují a doplňují vlastnosti tenzidů. Přísady se dělí na: (i) aktivační přísady; (ii) pomocné přísady; (iii) plnicí přísady (plnidla). Mezi aktivační přísady patří komplexotvorné látky, uhličitany, křemičitany, bělicí látky, enzymy a antiredepoziční látky (zabraňují zpětnému usazení nečistot na tkanině). Z komplexotvorných látek mají největší význam polyfosforečnany a zeolity. Syntetické zeolity v poslední době postupně nahrazovaly polyfosforečnany vzhledem k jejich eutrofizujícím účinkům. Zeolity jsou hlinitokřemičitany mající schopnost vyměňovat ionty Ca a Mg za Na. V pracích prostředcích běžně používaný Zeolit A má složení  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Jeho vyměnitelná kapacita je 115–125 mg Ca (resp. 12–24 mg Mg) na 1 g Zeolitu A. V poslední době je tendence nahradit ve vodě nerozpustné zeolity křemičitany, rozpustné za vyšších teplot a mající rovněž antiredepoziční účinky. Polyfosforečnany nelze nahradit samotnými zeolity. Nezbytnou aktivační přísadou v bezfosforečnanových pracích prostředcích jsou polykarboxyláty. Jde o lineární organické polymery rozpustné ve vodě a mající komplexační a dispergační účinky. Z dalších aktivačních přísad přicházejí v úvahu bělicí látky (např. peroxoboritan sodný), uhličitan sodný pro udržení hodnoty pH v alkalické oblasti, antiredepoziční látky (karboxymethyl-celulosa) a enzymy (zejména proteolytické, popř. amylolytické).

Mezi pomocné přísady patří optické zjasňovací prostředky, inhibitory koroze, antistatické látky, parfémové kompozice, barviva apod. Tyto přísady jsou však obsaženy v minoritním zastoupení. K dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace slouží plnicí přísady (plnidla), z nichž se nejčastěji používá síran sodný. Příklad složení pracích prostředků je uveden v Tab. 33.

**Tab. 33.** Příklad složení bezfosforečnanových a fosforečnanových pracích prostředků (Pitter 1999)

Komponent	Bezfosforečnanový prostředek (hmotn. %)	Fosforečnanový prostředek (hmotn. %)
tenzidy	15–25	10–20
zeolity	10–20	–
polyfosforečnany	–	15–30
uhličitany	15–25	0–20
křemičitany	2–10	–
polykarboxyláty	1–4	–
sírany	20–30	20–30
bělicí prostředky	0–5	0–10
ostatní	1–5	1–5

## Ionické tenzidy

---

U ionických tenzidů dochází po rozpuštění ve vodě k tvorbě iontů. Ty se vytvoří oddělením části původní molekuly v místě iontové vazby a vytvořením solvátového obalu z molekul vody, která je polárním a dobře solvatujícím prostředím kolem každého z iontů, resp. kolem každého místa, ve kterém je lokalizován elektrický náboj.

Typickými zástupci této skupiny tenzidů jsou **mýdla** – alkalické soli vyšších mastných kyselin. Mají nenahraditelný význam v kosmetice a osobní hygieně (toaletní mýdla). Mýdla nejsou toxická a snadno se odbourávají. Určitou nevýhodou pro jejich aplikaci je nutnost použití měkké vody (tj. bez vápenatých a hořečnatých iontů) a nemožnost práce v kyselém prostředí (vyloučí se mastné kyseliny).

Význačnou vlastností kationaktivních tenzidů je jejich germicidní účinnost, pro kterou jsou používány ve farmacii do masť a desinfekčních přípravků (viz např. Ajatin, Septonex)

## Anionické tenzidy

---

Nejrozšířenějším anionickým tenzidem je poměrně dobře biologicky rozložitelný **lineární natrium-dodecylbenzensulfonát** (alkyl  $C_{12}$ – $C_{15}$ ), tzv. LAS. Ten nahradil do poloviny šedesátých let používaný a velmi špatně biologicky rozložitelný rozvětvený alkybenzensulfonát (alkyl tvořil tetramer propylenu). Lze předpokládat, že LAS zůstane ještě řadu let základním tenzidem pro práškové i kapalné detergenty.

Dalšími velmi často používanými anionickými tenzidy jsou  **$\alpha$ -olefinsulfonáty** (AOS), které se vyrábějí přímou sulfonací  $\alpha$ -olefinů (tzv. tenzidová frakce  $C_{14}$ – $C_{16}$ ), při které vzniká směs alkansulfonátů (70–80 %) a hydroxyalkansulfonátů (20–30 %). Olefinsulfonáty se používají především do kapalných mycích prostředků.

**Parafinsulfonáty**, přesněji **sekundární alkansulfonáty** (SAS) mají nízkou detergenční účinnost, ale výbornou smáčecí účinnost, a proto je jejich hlavní oblast použití v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích.

**Methylestersulfonáty** (MES) – viz níže, měly být náhradou LAS, avšak jejich používání je dnes omezeno pouze na USA a Japonsko. **Natrium-alkylsulfáty** (AS) se používají jako další tenzidy vedle sulfonátů (LAS) v práškových pracích prostředcích, ale zejména pak v kapalných mycích a čistících prostředcích. **Natrium-alkylpolyglykosulfáty** („alkylétersulfáty“ – AES) mají podobnou strukturu jako AS. Hlavní oblastí jejich použití jsou kapalné mycí prostředky – buď jako hlavní tenzid, nebo jako vedlejší tenzid (vedle LAS). Další těžiště jejich aplikace je v kosmetických prostředcích, vlasových a tělových šamponech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách). Nejstarším a nejdéle používaným anionickým tenzidem je **mýdlo, tj. sodná sůl vyšších karboxylových kyselin** ( $C_{10}$ – $C_{22}$ )– $CH_3(CH_2)_{16}-COO^-Na^+$ . Tento tenzid tvoří majoritní část receptury toaletních i ostatních kusových mýdel ( $C_{10}$ – $C_{18}$ ). Mýdlo je obsaženo jako vedlejší tenzid i v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako oděňovač ( $C_{18}$ – $C_{22}$ ).

## Kationické tenzidy

---

Tkaniny vyrobené ze syntetických textilních vláken je nutné po každém praní antistaticky upravit. Tuto úpravu zajistí avivážní prostředky, které obsahují kationické tenzidy, jež kromě avivážního účinku vykazují i významný mikrobicidní efekt. Jejich biologická rozložitelnost je oproti anionickým tenzidům obecně horší.

Téměř u všech kationických tenzidů je kationem kvartérní dusíkový atom, tj. tyto **kationické tenzidy jsou kvartérní amoniové soli**, a to chloridy nebo methosulfáty. Kvartérní amoniové soli mají větší

nou jeden až tři delší alkyly. Bylo zjištěno, že optimální avivážní efekt mají kationické tenzidy se dvěma alkyly  $C_{18}$  a dvěma krátkými alkyly (metyl), např. **dimethylstearylamonium-chlorid**.

Pro zlepšení biologické rozložitelnosti byly tyto kvartérní amoniové soli nahrazeny v recepturách avivážních prostředků tzv. „esterquaty“, jejichž typickým zástupcem je **hydroxyethyl-methyl-bis-(s-tearoyloxyethyl)amonium-methosulfát**.

Kationické tenzidy se dále používají do kondicionačních přípravků pro vlasovou kosmetiku. Jsou to např. kvartérní amoniové soli, jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek. Anionické tenzidy nelze v recepturách kombinovat s kationickými, neboť se vzájemně srážejí na nerozpustný konglomerát.

### Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy obsahují v nedisociovatelné části své molekuly jak anion, tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost – možnost kombinovat je v recepturách s kationickými i s anionickými tenzidy. Nepostradatelnou součástí dnešních receptur šamponů je **1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain**. Kombinace tohoto betainu s alkylpolyglykosulfátem tvoří tenzidový základ téměř veškerých kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Kromě toho se tato kombinace tenzidů používá jako hlavní nebo vedlejší tenzidový systém v mycích prostředcích na nádobí. Betain ve výše uvedených prostředcích nejen snižuje dermální dráždivost a stabilizuje pěnivost, ale působí i jako regulátor viskozity.

### Neionické tenzidy

U neionických tenzidů se při rozpouštění ve vodě netvoří ionty. Povrchové efekty jsou vázány na celou strukturu molekuly. Hlavními zástupci této skupiny tenzidů jsou kopolymery ethylenoxidu s propylenoxidem. Od tohoto typu se připravuje široké spektrum dalších kopolymerů, produkty jsou kapalné, pasovitě i tuhé a používají se jako tenzidy s nízkou pěnivostí a toxicitou. Biologická odbouratelnost je nízká.

**Oxyethylenáty (AE)** – viz níže, mastných alkoholů se používají vedle LAS a sodného mýdla jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích. V současnosti se používá většinou oxyethylenát alifatického alkoholu  $C_{12}$ – $C_{15}$  se 6–9 moly ethylenoxidu. Vedle oxyethylenátů se řadí mezi neionické tenzidy polyhydroxysloučeniny, jejichž hydrofobní i hydrofilní část je na bázi obnovitelných surovin (alkylpolyglykosidy). **Alkylpolyglykosidy (APG)** se řadí v současné době mezi nejperspektivnější tenzidy. Hydrofilní i hydrofobní část molekuly pochází z obnovitelných rostlinných surovin. Jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Používají se v mycích a čistících prostředcích jako vedlejší tenzid, dále v kosmetických mycích prostředcích jako vedlejší či hlavní tenzid a dále v kosmetických emulzních prostředcích jako emulgátory. Současně se začínají aplikovat v práškových detergentech.

### Vývoj světové výroby a spotřeby tenzidů

Vývoj světové výroby a spotřeby tenzidů je uveden v Tab. 34 a 35. V Tab. 34 je ukázán vývoj spotřeby tenzidů ve světě v letech 1995–2005. Je patrné, že Severní Amerika a západní Evropa spotřebovává přibližně polovinu světové výroby tenzidů a tento podíl příliš neklesne ani v příštích letech. Vyšší nárůst lze očekávat v Asii a v ostatních částech světa. Z Tab. 35 je zřejmé, že majoritní podíl na spotřebě mají anionické a neionické tenzidy. Jejich biologická rozložitelnost je proto nejvíce důležitá. Anionické a neionické tenzidy se používají v mycích a pracích prostředcích pro domácnost i průmysl, neionické navíc při úpravě textilu. Kationické tenzidy se aplikují v avivážních prostředcích a amfoterní tenzidy patří již mezi speciální tenzidy, užívané např. v kosmetických mycích prostředcích.

**Tab. 34.** Vývoj světové spotřeby tensidů

Oblast	1995		2000		2005		Roční přírůstek (%)	
	Mt	%	Mt	%	Mt	%	95/00	00/05
Sev. Amerika	2,7	29,0	2,9	26,8	3,1	24,8	1,5	1,4
záp. Evropa	2,0	21,5	2,2	20,4	2,4	19,2	2,0	3,6
Asie	2,9	31,2	3,6	33,3	4,4	35,2	4,8	4,4
ostatní	1,7	18,3	2,1	19,5	2,6	20,8	3,5	4,8
<b>celkem</b>	<b>9,3</b>		<b>10,8</b>		<b>12,5</b>		<b>3,2</b>	<b>3,1</b>

**Tab. 35.** Podíl spotřeby jednotlivých typů tensidů v západní Evropě (1999)

Typ	Podíl spotřeby (%)
anionické	41,2
kationické	7,8
amfoterní	2,0
neionické	49,0

### Vlivy na hydrosféru

Vlastnosti tensidů vyplývají především z jejich povrchově aktivních vlastností, které jsou příčinou pění vody za turbulentních podmínek, z jejich sorpční schopnosti (hromadění v čistírenských kalech a sedimentech) a z toxicity některých typů, především tensidů kationických. Pokud se týká detergentů jako celku, pak k uvedeným negativním projevům přistupuje eutrofizující účinek eventuálně přítomných polyfosforečnanů. Ostatní aktivizační přísady se dosud ve vodním hospodářství negativně neprojevily. Pro živou přírodu jsou všechny tensidy biologicky aktivními látkami, neboť svými povrchovými efekty ovlivňují děje na membránách buněk.

V řece se mohou povrchově aktivní látky projevit nepříznivě pění, zhoršením rozpustnosti kyslíku, popř. toxickými vlivy. K pění docházelo v minulosti zejména na čistírnách odpadních vod tam, kde se odpadní voda provzdušňuje, v přírodě pak pod jezy. V dnešní době již pění detergentů prakticky přestalo být problémem.

Bylo zjištěno, že některé detergenty ovlivňují rozpouštění kyslíku ve vodě, a tím zmenšují intenzitu reerace, a tím mohou omezovat samočistící pochody v recipientech. V přítomnosti detergentu se tedy prodlužuje doba, během níž se voda nasatí stejným množstvím kyslíku jako voda bez detergentů. Vodní prostředí a hydrocenózy jsou ovlivněny tensidy především ze tří hledisek:

- biodegradabilitou;
- toxicitou;
- trofizací (viz výše).

**Biodegradabilita** tensidů závisí na jejich chemické struktuře. Biologická rozložitelnost tensidů se často posuzuje podle změn povrchově aktivních vlastností a při jejich ztrátě se hovoří o biologické odbouratelnosti.

Odbourávání tensidů probíhá snadno, jestliže jejich struktura obsahuje lineární, nerozvětvený a ne-substituovaný uhlovodíkový řetězec. U neionických tensidů na bázi polyethylenoxidu klesá rychlost odbourávání tím více, čím je větší polymerační stupeň molekul.

Rozvětvené alkybenzensulfonany se velmi těžko biologicky odbourávají, zatímco alkybenzensulfonan s lineárním alkylem (ABS) se odbourávají relativně snadněji. Odbourávání benzenového jádra probíhá všeobecně hůře než odbourávání alifatických řetězců, a proto se z hlediska biodegradability ionogenních tenzidů upřednostňují lineární alkylsulfáty, dále alfa-olefinsulfonany a alkylsulfonany.

U neionogenních tenzidů se odbouratelnost zmenšuje v závislosti na zvětšující se relativní molekulové hmotnosti řetězce (polyetylen glykolové řetězce).

Biologická odbouratelnost kationických tenzidů je podmíněna relativně vysokou bakteriostatickou a baktericidní účinností těchto sloučenin, čímž jsou samozřejmě brzděné metabolické procesy při biodegradaci.

Z hlediska degradability tenzidů je dělíme na tzv. **měkké, odbouratelné** a **tvrdé**. Mezi **měkké tenzidy** patří takové, u nichž dochází biologickým rozkladem za běžných podmínek k úbytku většímu než 90 % během 14 dní. Z běžně používaných tenzidů sem patří n-alkánsulfonany, n-alkénsulfonany.

**Odbouratelné tenzidy** se během 14 dní rozloží z 35–90 %. Jde o látky se strukturou lineárních alkybenzensulfonanů a polyetylenoxidových sloučenin. **Tvrde tenzidy** degradují pomaleji, pod 35 % za 14 dnů. Takto se chovají rozvětvené alkybenzensulfonany, látky s vysokomolekulární polyetylenoxidovou strukturou.

Podle **akutní toxicity** na vodní živočichy lze tenzidy rozdělit:

- vysoce toxické tenzidy – do této skupiny patří všechny kationické tenzidy na bázi alkylypyridinových a alkylytrimetylamoniových sloučenin, z anionických alkybenzensulfonany s alifatickým řetězcem C12–14 a arylalkylsulfonany;
- velmi toxické tenzidy;
- toxické tenzidy;
- tenzidy mírně toxické.

Při toxickém působení se uplatňuje vliv chemické struktury molekuly tenzidu, ale tyto sloučeniny působí rovněž fyzikálně-chemicky na hydrataci a pučení buněk. To je důsledek snížení povrchového napětí vody. Při nižších hodnotách je hydratace a napučení buněk reverzibilní, ale při vyšších hodnotách (účinkem zvyšování koncentrace tenzidů, resp. snižováním hodnoty povrchového napětí) se potlačují metabolické procesy v buňkách. Při déletrvajícím zatížení buněk nebo neúměrném napučení se buňky poškodí a odumřou. Stěny buněk bakterií, plísní a kvasinek jsou málo elastické a jsou proto citlivější na účinek tenzidů, než např. prvoci, jejichž buněčné stěny jsou pružné a umožňují určité změny tvaru buněk.

## ENDOKRINNÍ DISRUPTORY (ENDOCRINE-DISRUPTING CHEMICALS, EDC)

EDC jsou definovány jako látky, které negativně ovlivňují zdraví organismu nebo jeho potomstva v důsledku nefunkčnosti endokrinního systému. Lidský endokrinní systém zahrnuje několik žláz (např. štítná žláza, podvěsek mozkový, vaječníky, varlata) v posledních letech je zvýšená pozornost věnována působení syntetických organických látek (Tab. 36), které člověk vypouští do prostředí, zejména s ohledem na poruchy lidského endokrinního systému.

Mnoho těchto chemikálií ovlivňuje normální fungování hormonů. Doposud byl výzkum zaměřen většinou na poruchy pohlavních hormonů (jako je např. estrogen), ale ovlivněné mohou být pravděpodobně i další hormonální systémy. Proto tyto látky mohou narušovat reprodukční, endokrinní, imunitní a nervový systém živočichů a stejně tak mohou negativně ovlivnit embryonální a raně postnatální vývoj. Obvykle se předpokládá, že tyto látky napodobují přirozené tělní hormony tím, že se váží na receptorové molekuly a interferují s regulací endokrinního systému. Protože dosud není zcela jasné, zdali jsou pozorované vlivy endokrinních disruptorů způsobené jejich hormonálními vlastnostmi nebo

jinými toxikologickými mechanismy, bylo doporučeno aby se namísto pojmu EDC používal termín „hormonally active agent“ (HAA).

Narušení endokrinního systému bylo prokázáno u celé řady látek. Některé z nich se vyskytují přírodně, jako např. fytoestrogeny nalézané v rostlinách a dále pohlavní hormony, které se dostávají do prostředí prostřednictvím odtoků z čistíren odpadních vod. Syntetické látky, které mohou potenciálně narušovat endokrinní systém, zahrnují organochlorové sloučeniny, jako PCB a dioxiny, fenolické sloučeniny, ftaláty a některé polyaromatické uhlovodíky (PAU). Mezi endokrinní disruptory patří rovněž i některé pesticidy včetně DDT a jeho metabolitů, triaziny, pentachlorfenol, malathion, dieldrin, a metoxychlor. Z těžkých kovů mohou endokrinní systém narušovat rtuť a olovo. Tributylcín, který byl široce používán jako protikorozní složka v nátěrech na trupech lodí, je klasickým příkladem extrémně toxické látky s prokázanými vlivy na endokrinní systém (např. Choe a kol. 2003).

Další skupinou látek, které je věnována v současnosti mimořádná pozornost, jsou tzv. farmaceuticky aktivní látky (např. analgetika, antibiotika, syntetické steroidy používané jako antikoncepce, kofein, růstové hormony), které se do prostředí dostávají rovněž prostřednictvím odtoků z čistíren odpadních vod a povrchových splachů. Některé z těchto farmaceutických látek patří rovněž mezi endokrinní disruptory, např. růstové hormony používané v chovech hospodářských zvířat.

Mezi různé vlivy endokrinních disruptorů, prokázané na lidech i na organismech z přírodního prostředí, patří vývojové abnormality, pokles množství spermatu, feminizace přírodních populací a vysoká četnost rakoviny prsu a varlat. Předpokládá se, že tyto vlivy způsobují zvláště chemické látky imitující estrogény (tzv. „eco-oestrogens“ či „environmental oestrogens“), Zatímco však **eko-estrogeny** jsou nejznámější endokrinní disruptory, představují pravděpodobně pouze jednu z mnoha cest, kterými mohou sloučeniny napodobovat hormony, neurotransmitery, růstové látky a další významné biologické funkce.

Feminizace a jiné reprodukční a vývojové abnormality v přírodní populaci ryb vlivem expozice látkám napodobujícím estrogény (tzv. estrogenicita) ve vodách vypouštěných z čistíren odpadních vod byly popsány v mnoha studiích (např. Jobling a kol. 1998, Sumpter 1998, Rodgers-Gray a kol. 2000). Tyto vlivy však nejsou omezené pouze na ryby. Například vztah mezi dibenzodioxiny a dibenzofurany a vývojovými abnormalitami u embryí kajmanek (*Chelydra serpentina*) byl zjištěn v oblasti Velkých jezer v USA a vývojové a reprodukční abnormality u vylíhlých a juvenilních aligátorů (*Alligator mississippiensis*) v Lake Apopka na Floridě byly vysvětlovány jako vliv expozice endokrinním disruptorům během vývoje embryí. Narušení endokrinního systému je známé rovněž u ptáků a savců. Environmentální vlivy endokrinních disruptorů jsou podrobně popsány např. v pracích Sumptera (1998) a Tyler a kol. (1998).

**Tab. 36.** Chemické látky s širokou distribucí v prostředí, u kterých jsou uváděny negativní vlivy na reprodukční a endokrinní systémy (podle Colborn a kol. 1993)

Látka
<b>Pesticidy</b>
<i>Herbicidy</i>
2,4-D
2,4,5-T
alachlor
amitrol
atrazin
metribuzin
nitrofen
trifluralin

## Látka

### *Fungicidy*

benomyl  
hexachlorobenzen  
mancozeb  
maneb  
metiram-komplex  
tributyl cín  
zineb  
ziram

### *Insekticidy*

b-hch  
carbaryl  
chlordane  
dicofol  
dieldrin  
DDT a metabolity  
endosulfan  
heptachlor a H-epoxide  
lindan (yHCH)  
methomyl  
methoxychlor  
mirex  
oxychlordan  
parathion  
synthetické pyrethroidy  
toxafen  
transnonachlor

### *Nematocidy*

aldicarb  
DBCP

### **Průmyslové chemikálie**

kadmium (Cd)  
dioxin (2,3,7,8-TCDD)  
olovo (Pb)  
rtuť (Hg)  
PBBs  
PCBs  
pentachlorfenol (PCP)  
penta- až nonylphenoly  
ftaláty  
styreny

Opačným důsledkem některých endokrinních disruptorů, zejména organických sloučenin cínu (tributylcín – TBT) a trifenylicín – TPT) je tzv. **imposex** (pseudohermafroditismus) čili vývoj samčích genitálních orgánů (penis a chámovody) u samic plžů (Gastropoda) (Oehlmann a kol. 1996). Od prvního nálezu v anglickém Plymouthu v roce 1969 byl imposex popsán již u více než 140 druhů mořských plžů (Oehlmann a kol. 1998) a předpokládá se, že populační pokles u některých druhů je způsoben reprodukční neúspěšností v důsledku kontaminace TBT/TPT a imposexu (Smith 1981, Gibbs a kol. 1986, 1987,



1988). TBT a TPT byly až do zákazu běžně používány jako součást povrchových protikorozních nátěrů lodí, pilotů a přístavních mol. Důkazy imposexu jsou dnes používány jako indikátor výskytu a kontaminace mořských plžů TBT/TPT (Evans a Nicholson 2000, Pessoa a kol. 2001, Lemghich & Benajiba 2007). Mensink a kol. (1996) zjistili incidenci imposexu u plže *Buccinum undatum* vyšší než 90 %, z 93 lokalit podél pobřeží Japonska byl v období 1996–1999 imposex u mořských plžů zjištěn na 86 lokalitách (Tab. 37).

**Tab. 37.** Mořské druhy plžů z Japonska, u kterých byl zjištěn imposex (podle Horiguchi a kol. 2001)

Mesogastropoda	
Strombidae	<i>Strombus luhuanus</i>
Naticidae	<i>Neverita didyma</i>
Oocorythidae	<i>Galeococorys leucodoma</i>
Cymatiidae	<i>Fusitriton oregonensis</i> , <i>Monoplex echo</i> , <i>Charonia sauliae sauliae</i>
Tonnidae	<i>Tonna luteostoma</i>
Neogastropoda	
Muricidae	<i>Rapana venosa venosa</i> , <i>Ergalatax contractus</i> , <i>Ceratostoma burnetti</i> , <i>Cronia pothuauii</i> , <i>Morula musiva</i> , <i>Morula granulata</i> , <i>Morula marginata</i> , <i>Drupella fragum</i> , <i>Thais clavigera</i> , <i>Thais bronni</i> , <i>Thais luteostoma</i> , <i>Nucella freycineti heyseana</i> , <i>Nucella freycineti alabaster</i> , <i>Nucella emarginata</i> , <i>Nucella lima</i>
Buccinidae	<i>Japeuthria ferra</i> , <i>Searlesia fuscolabiata</i> , <i>Pusiostoma mendicaria</i> , <i>Kelletia lischkei</i> , <i>Babylonia japonica</i> , <i>Volutharpa ampullacea perryi</i> , <i>Buccinum middendorffi</i> , <i>Buccinum opisthoplectum</i> , <i>Neptunea arthritica arthritica</i>
Melongenidae	<i>Hemifusus tuba</i>
Nassariidae	<i>Reticunassa festiva</i>
Fascioliariidae	<i>Fusinus perplexus perplexus</i>
Cancellariidae	<i>Sydaphera spengleriana</i>
Conidae	<i>Virroconus ebraeus</i> , <i>Virroconus fulgetrum</i> , <i>Virgiconus lividus</i> , <i>Conus marmoreus bandanus</i>

## ZNEČIŠTĚNÍ PŘÍRODNÍCH VOD SUSPENDOVANÝMI LÁTKAMI

Suspendované látky v toku způsobují zvýšenou turbiditu (zákal) v recipientu, která redukuje množství pronikajícího světla, a tím snižuje fotosyntézu. S redukcí fotosyntézy by mohlo docházet k ovlivnění reerace toku. Dalším vlivem suspendovaných látek je jejich vypadávání z roztoku a následná sedimentace. Depozice těchto látek může značně změnit charakter dna, který následně ovlivní růst rostlin a živočichů a rozmnožování ryb.

Zdrojem suspendovaných látek jsou často stavební práce v toku a jeho okolí. Specifickým případem jsou pak důlní a odkalové vody s vysokým obsahem železa a manganu, případně dalších závadných látek (jemné uhelné kaly, fenoly, kyanidy aj.).

### SUSPENDOVANÉ LÁTKY

Termín suspendované látky (suspended solids, SS) je používán pro obsah (mg) či koncentraci (mg.l<sup>-1</sup>) anorganických a organických látek udržovaných turbulencí ve vodním sloupci potoků, řek, jezer či nádrží. SS jsou obvykle tvořeny jemně partikulovanými látkami s průměrem menším než 62 μm, ačkoliv některé výzkumy prokázaly, že jejich transport se často vyskytuje ve formě agregovaných vloček. Za normálních podmínek všechny toky unášejí SS, avšak jejich koncentrace se rapidně zvyšuje v důsled-

ku nejrůznějších antropogenních narušení. Tato zvýšená koncentrace SS vede ke změně fyzikálních, chemických a biologických vlastností vodních těles. Fyzikální změny způsobené SS zahrnují snížené pronikání světla, změny v teplotě vody a zanášení koryt a nádrží, pokud se zde SS usazují. Tyto fyzikální změny jsou doprovázené nežádoucími estetickými vlivy, vyššími náklady na úpravu vody, sníženou vhodností koryt pro lodní dopravu a sníženou životností přehrad a nádrží. Chemické změny způsobené SS zahrnují uvolnění kontaminantů, jako jsou těžké kovy a pesticidy, a živin, jako je např. fosfor, do vodního prostředí z míst, kde se sediment kumuluje. Pokud SS mají vysoký obsah organických látek, jejich in-situ dekompozice může snížit koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vodě na hodnoty, které jsou letální pro ryby. Obecně vliv Vliv SS na vodní organismy závisí na několika klíčových faktorech: (1) koncentrace SS; (2) doba expozice zvýšené SS koncentraci; (3) chemické složení SS a (4) rozložení velikosti částic (Billota a Brazier 2008). Biologické důsledky vysokých koncentrací SS jsou sumarizovány v Tab. 38.

### **Fytoplankton, perifyton, makrofyta**

---

Fytoplankton, perifyton (biofilm) a makrofyta jsou významným zdrojem potravy a producentem kyslíku ve vodách. SS může ovlivňovat makrofyty a řasy primárně tím, že redukuje pronikání světla vodním sloupcem. Snížená dostupnost světla pak ovlivňuje rychlost fotosyntézy, a tím pak přímo působí na primární konzumenty. Avšak tento mechanismus není významný pro fytoplanktonní druhy a volně plovoucí makrofyty, resp. makrofyty s plovoucími listy. Dále je nutné upozornit, že význam primární produkce v toku v potravních řetězcích se liší mezi různými říčními společenstvy. Abundance perifytonu může být ovlivněna SS i jinými mechanismy, než je redukované pronikání světla: (1) vysoká koncentrace SS unášená rychlým proudem může působit vyplavení těchto organismů z dnových substrátů a působí rovněž abrazivně a poškozují fotosyntetické struktury organismů; (2) nepřímo ovlivňuje abundanci řas tím, že SS působí jako vektor pro přenos živin (fosfor) a toxických látek (pesticidy, herbicidy) z povrchu půd do vod.

### **Vodní bezobratlí**

---

SS ovlivňují bentické bezobratlé abrazi a vyplavování. To může jednak poškodit respirační orgány bezobratlých nebo je vystavit během přemísťování zvýšené predaci. Zvýšená koncentrace SS je obvykle spojená se zvýšeným driftem bezobratlých – např. zvýšení SS o 40–80 % nad požadové koncentrace způsobilo vzrůst driftu bezobratlých o 25–90 %. Pokud se suspendovaný sediment dostane do toku, vyvolá náhlé zvýšení driftových hustot a po odeznění vlivu je bentos kompenzován driftem z horních částí toku. Pokud však jemný materiál začne sedimentovat a změní se tak složení dnového substrátu, rekolonizace tímto driftem je inhibována a bezobratlí pokračují v driftu dále. Jílovité částice zachycené na povrchu epilimnického perifytonu snižují jeho atraktivitu pro bezobratlé spásáče. U filtrujících bezobratlých vysoké koncentrace mohou SS ucpat filtrační aparát a snížit potravní účinnost, a tak redukovat růstové rychlosti, zvýšit stres a někdy způsobit i smrt těchto organismů. Jakákoliv změna v koncentraci SS, která negativně ovlivňuje růst řas, jejich biomasu či druhové složení může negativně ovlivnit populaci spásáčů perifytonu. Následná změna v jejich abundanci a druhovém složení pak vede k ovlivnění dalšího článku potravního řetězce, kterým jsou ryby.

**Tab. 38.** Vliv různých koncentrací suspendovaných látek (SS) a doba expozice jejich vlivu na perifyton, makrofyta a bezobratlé (upraveno dle Billota a Brazier 2008)

Organismus	Koncentrace SS (mg l <sup>-1</sup> nebo NTU)	Doba expozice (hodiny)	Vliv na organismus
<i>perifyton a makrofyta</i>			
makrofyta a řasy	8 mg l <sup>-1</sup>	–	3–13% redukce primární produkce
fytoplankton	10 mg l <sup>-1</sup>	1344	40% redukce biomasy řas
makrofyta a řasy	40 mg l <sup>-1</sup>	–	13–50% redukce primární produkce
vodní mech	100 mg l <sup>-1</sup>	504	těžké abrazní poškození listů
perifyton	100 mg l <sup>-1</sup>	–	stimulace růstu a délky vláken (při nízkých rychlostech proudu)
makrofyta a řasy	200 mg l <sup>-1</sup>	–	50% redukce primární produkce
perifyton	200 mg l <sup>-1</sup>	–	signifikantní redukce primární produkce
vodní mech	500 mg l <sup>-1</sup>	168	těžké abrazní poškození listů
makrofyta a řasy	2100 mg l <sup>-1</sup>	–	žádná primární produkce
perifyton	0–6500 mg l <sup>-1</sup>	–	abrazní poškození a redukovaná biomasa
<i>bezobratlí</i>			
bentičtí bezobratlí	8 mg l <sup>-1</sup>	2,5	zvýšená rychlost driftu
bezobratlí	8–177 mg l <sup>-1</sup>	1344	redukovaná denzita bezobratlých o 26 %
bentičtí bezobratlí	62 mg l <sup>-1</sup>	2400	77% redukce velikosti populace
říční bezobratlí	130 mg l <sup>-1</sup>	8760	40% redukce druhové diversity
makrobezobratlí	133 mg l <sup>-1</sup>	1,5	7násobné zvýšení driftu
Cladocera	82–392 mg l <sup>-1</sup>	72	přežívání a reprodukce narušena
bezobratlí	pulzy	456	redukovaná abundance a bohatost
Cladocera a Copepoda	300–500 mg l <sup>-1</sup>	72	ucpané žábry a trávící trubice (střevo)
Chironomidae	300 mg l <sup>-1</sup>	2016	90% snížení velikosti populace
bentičtí bezobratlí	743 mg l <sup>-1</sup>	2400	85% redukce velikosti populace
jepice (Leptophlebiidae)	1000 NTU	336	žádná zvýšená mortalita
bezobratlí	20 000 NTU	24	žádná zvýšená mortalita
bezobratlí	25 000 mg l <sup>-1</sup>	8760	redukce nebo eliminace populací

## Ryby

Suspendované látky všeobecně poškozují žábry ryb, ovlivňují jejich schopnost přijímat z vody rozpuštěný kyslík a nakonec může způsobit i úhyn. V Tab. 39 jsou shrnuty obecné vlivy suspendovaných látek při různých koncentracích. V koncentracích pod 100 mg.l<sup>-1</sup> mají suspendované látky zanedbatelný vliv na ryby a i vodní bezobratlé.

**Tab. 39.** Vlivy suspendovaných látek na produkci ryb (rybářství)

Suspendované látky (mg.l <sup>-1</sup> )	Vliv
< 25	žádný škodlivý vliv
25–80	možná redukce výtěžku
80–400	nepravděpodobně dobré rybářství
> 400	velmi chudé nebo neexistující rybářství

Vliv SS byl studován zejména na lososovitých rybách, které jsou jednak důležitým článkem potravních řetězců, jednak jsou hodnotnou lovnou rybou a jsou významné z hlediska ekonomického. Lososovité ryby mohou být ovlivněné SS několika způsoby. Nejčastěji studovaný mechanismus působení se týká usazování a depozice SS ve šterkových řekách – jedná se hlavní příčinu redukování vývoje a přežívání jiker lososovitých ryb a jejich potěru v intersticiálním prostředí vodních toků. Děje se tak především proto, že usazený materiál ucpává průlůny (intersticiální mezery) mezi šterkovým substrátem a brání tak dostatečné výměně rozpuštěného kyslíku a oxidu uhličitého mezi respirujícími jikrami/potěrem a okolní tekoucí vodou. Přítomnost SS ve vodním prostředí rovněž přímo působí na volně žijící ryby (a) ucpáváním a abrazí jejich žaber, (b) snížením imunitního systému, které vede ke zvýšené náchylnosti k onemocněním a osmotickým disfunkcím. Lososovité ryby mohou být rovněž ovlivněné interferencí mezi SS a jejich přirozeným pohybem a migrací (Tab. 40).

Na rozdíl od lososovitých ryb jsou kaprovití (včetně kapra, parmy, lína a perlína) do určité míry tolerantní k vyšším koncentracím SS. Ryby jsou však nejen vystavené účinku SS, ale svoji bioturbací a exkreční odpadních produktů přispívají k produkci a tokům SS v řekách.

**Tab. 40.** Vliv různých koncentrací suspendovaných látek (SS) a doba expozice jejich vlivu na lososovité (upraveno dle Billota a Brazier 2008)

Druh	Koncentrace SS (mg l <sup>-1</sup> nebo NTU)	Doba expozice (hodiny)	Vliv na organismus
<i>Salmo salar</i>	20 mg l <sup>-1</sup>	–	zvýšená potravní aktivita
<i>Thymallus arcticus</i>	25 mg l <sup>-1</sup>	24	6% mortalita váčkového plůdku
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	47 mg l <sup>-1</sup>	1152	100% mortalita inkubovaných jiker
<i>Thymallus arcticus</i>	65 mg l <sup>-1</sup>	24	15% mortalita váčkového plůdku
<i>Salmo salar</i>	60–180 mg l <sup>-1</sup>	–	únikové reakce snížená potravní aktivita
<i>Thymallus arcticus</i>	185 mg l <sup>-1</sup>	72	41% mortalita váčkového plůdku
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	488 mg l <sup>-1</sup>	96	50% mortalita smoltů (strdlíc)
<i>Oncorhynchus nerka</i> & <i>Oncorhynchus kisutch</i>	800–47 000 mg l <sup>-1</sup>	–	80% snížení oplozenosti jiker, pokud SS > 9000 mg l <sup>-1</sup>
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	2000–3000 mg l <sup>-1</sup>	192	snížená potravní efektivita a imunita
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	pulzy mg l <sup>-1</sup>	456	snížený růst
<i>Salmo trutta</i>	5838 mg l <sup>-1</sup>	8670	85% redukce velikosti populace
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	40 000 mg l <sup>-1</sup>	96	fyzikální poškození žaber, stresová odpověď
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	207 000 mg l <sup>-1</sup>	1	100% mortalita juvenilních ryb

## Sediment a ryby

Sediment v interakci s nízkou koncentrací rozpuštěného kyslíku ovlivňuje především lososovité ryby. Do toků se sediment dostává erozí v povodí, která je výsledkem několika typů disturbancí. Největší význam mají zavlážování, urbánní splachy a přidružené stavební aktivity v povodí. Zaplnění intersticiálního prostoru v dnovém substrátu jemným sedimentem vede ke snížení rychlosti proudění vody v tomto substrátu a zároveň ke snížení rychlosti sycení intersticiální vody kyslíkem, nezbytným pro vývoj rybích embryí. Se zvýšenou dobou zdržení vody v sedimentu vzrůstá zároveň spotřeba kyslíku na aerobní rozklad organických látek v sedimentech. Vliv snížené koncentrace rozpuštěného kyslíku na vývoj jiker pstruha v důsledku sedimentace z břehové eroze a přísunu sedimentu ze zavlážovacích kanálů byl sledován v Blue Creek v Montaně. Více než 80% mortalita jiker pstruhů zahrabaných ve dnových šterku byla pozorována na lokalitách, kde voda transportovala v průměru 200 mg.l<sup>-1</sup> suspendovaných látek.

V urbanizovaných tocích je ve srovnání s toky neovlivněnými obvykle nacházena nižší koncentrace rozpuštěného kyslíku a vyšší vrstva jemného sedimentu. Holoseč v povodí malého toku vedla k poklesu rozpuštěného kyslíku v intersticiálu o 40 % a tento jev trval ještě 3 roky po těžbě dřeva. Výsledkem byl pokles v populaci cut-throat trout o 73 %. Naopak v částečně odlesněném povodí, kdy byly zachovány pobřežní stromové pásy (buffer strips) koncentrace rozpuštěného kyslíku poklesla pouze o ~ 10 % a žádné poškození na rybách nebylo pozorováno. V Bluewater Creek byly stabilizovány břehy a 2 roky po provedené revitalizaci toku se poměr pstruhů k ostatním rybám zvýšil 6x (Tab. 41).

**Tab. 41.** Redukce zatížení sedimentem a zlepšení rybí populace v Bluewater Creek, Montana, USA (upraveno dle Welch & Jacoby 2004)

Lokalita (po proudu)	Redukcesedimentace (tun den <sup>-1</sup> )	Redukce (%)	Před ošetřením pstruh/ostatní	Po pstruh/ostatní
2	1,9	32		
3	14,0	52	39/61	78/22
4	10,5	44	12/88	51/49

## DŮLNÍ VODY

### SLOŽENÍ DŮLNÍCH VOD

1) Neutrální důlní vody s vysokými obsahy železa a manganu

Těžební činnost zaměřená na dobývání uranu příp. i uhlí (Oslavanský revír) je zdrojem důlních vod s vysokým obsahem železa a manganu. Zvláště důlní vody z uranových dolů jsou čištěny na dekontaminačních stanicích, kde je voda zbavována radionuklidů. Technologie čištění (membránové filtry a osmóza) je ovšem nastavena tak, aby zachycovala kovy o vysoké atomové hmotnosti, a tak železo a mangan prochází do recipientu. Zároveň je upraveno pH do neutrálního stavu. Důlní vody mají ještě jednu významnou fyzikálně chemickou vlastnost – je v nich velmi málo rozpuštěného kyslíku a redox potenciál je v hodnotách menších než 0 a dokonce dosahující hodnot až -100mV. Prostředí je tedy významně redukční a železo a mangan se vyskytuje ve dvojmocné formě, tj. v rozpustných solích v koncentracích až 30 mg.l<sup>-1</sup> u Fe, resp. až 4 mg.l<sup>-1</sup> u Mn

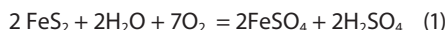
U těchto vod, když se dostanou do recipientu, nastává překotné dosycování kyslíkem a změny z redukčního stavu na stav oxidační. V první fázi dojde k oxidaci z Fe<sup>II</sup> na Fe<sup>III</sup>, a tím vzniku jemných rezačných železitých sraženin. U manganu je proces pomalejší, a tak teprve po několika stech metrech toku dochází k významnému výskytu tmavohnědých nerozpustných sraženin (oxidace Mn<sup>II</sup> na Mn<sup>IV</sup>). U železa se vytváří jemný houbovitý kal a mocnosti až několika desítek cm (podle velikosti zdroje) a manganu dochází k inkrustaci dna, kdy dojde k vytvoření pevné, prakticky nepropustné vrstvy.

2) Kyselé důlní vody („acid mine drainage“) (ex Mason 1991 a Krivání a kol. 1994)

Důlní těžební činnost je také zdrojem kyselých odpadních vod a těžkých kovů, které působí značné problémy v mnoha oblastech. Opuštěné doly jsou větším problémem než činné doly, zvláště když z nich vytékají důlní vody bez čištění. Důlní činnost je také zdrojem obrovského množství vytěžené zeminy; vytvářející v krajině haldy a odvaly často o velkých objemech na velkých plochách (u nás např. uhelné revíry – Ostravsko, Kladsensko a nebo oblasti s těžbou kovů – Kutnohorsko, Plzeňsko aj.). Vytěžený materiál obsahuje nejčastěji sulfidové minerály, jako jsou pyrit (FeS<sub>2</sub>) nebo pyrrotit (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>). Voda prosakující těmito vytěženými sedimenty způsobuje, že podstatná část minerálního pyritu je vystave-

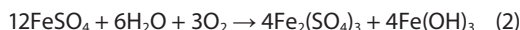
na chemické a poté mikrobiální oxidaci, která je příčinou vzniku kyselých produktů známých jako „acid mine drainage“ (AMD).

Oxidace sulfidových minerálů je nejčastěji studována na pyritu. Pyrit v oxidačním pásmu ložisek podléhá za přítomnosti vzduchu a vody oxidaci a snižuje pH vody na 4,0 až 4,5. Tento počáteční krok se vyskytuje buď jako chemická oxidace, nebo přímá bakteriální oxidace:

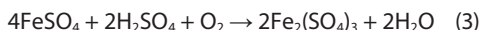


Je pravděpodobné, že bakteriální oxidace zahrnuje síru –oxidující neutrofilní bakterie z rodu *Thiobacillus* a *Thiomonas*, a dále síru-oxidující acidofilní bakterie z rodů *Acidithiobacillus* a *Acidiphilium* (BOX).

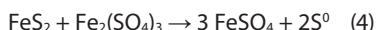
Síran železnatý ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ), který při této reakci vzniká, je v oxidačních podmínkách nestálý a přechází na síran železitý ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Konverze železnatého sulfátu na železitý sulfát probíhá velmi pomalu při pH pod 4, ale je rapidní v přítomnosti mikrobiálních katalyzátorů, jako jsou železo-oxidující bakterie, které mohou zvýšit rychlost oxidace až milionkrát. Oxidace síranu železnatého ( $\text{FeSO}_4$ ) na síran železitý ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) je proto prováděna výlučně baktériemi:



Při uvedeném procesu se však namísto vody obvykle zúčastňuje reakce kyselina sírová, která vzniká při oxidaci pyritu, a proto je vhodnější reakci vyjádřit následující rovnicí:



Největší podíl na této konverzi mají železo-oxidující bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, dříve *Thiobacillus ferrooxidans* a *Leptospirillum ferrooxidans*. Vzniklý síran železitý je odpovědný za další oxidaci pyritu, v procesu zvaném nepřímá bakteriální oxidace:



Síran železnatý vstupuje dále do reakce podle rovnice (2), elementární síra ( $\text{S}^0$ ) je oxidována na kyselinu sírovou acidofilními, síru – oxidujícími baktériemi:



AMD vykazuje čtyři škodlivé účinky na prostředí: kyselost, toxicitu kovů, salinizaci a sedimentaci vy-sráženého železa. Při těžbě sulfidových minerálních rud dochází k rozpouštění kovů, jako jsou měď, zinek, hliník a nikl, které se tak stávají toxické pro biotu. Zvýšené množství síranů hořčíku, vápníku, draslíku a  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  způsobuje osmotické vlivy na buňkách.

Síran železitý je v neutrálních nebo slabě kyselých roztocích rovněž nestálý a hydrolyzuje za vzniku kyseliny sírové a hydroxidu železitého:



Sraženiny trojmocného železa (např. jarosit  $[\text{X}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , kde  $\text{X}^+$  je kationt ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  nebo  $\text{NH}_4^+$ ) tvoří nápadné rezavě zbarvené krusty na povrchu kamenů, které ovlivňují negativně život ve vodě.

Původně se soudilo, že AMD je z hlediska mikrobiálního záležitostí dominantních *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *A. thiooxidans*, dříve *Thiobacillus thiooxidans*. Dnes se však přijímá názor, že za AMD je odpovědné konsorcium bakterií. Mezi klíčové oxidační bakterie patří neutrofilní *Thiobacillus thiooparus*, acidofilní *Acidiphilium acidophilum*, dříve *Thiobacillus acidophilus*, *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans* a *L. ferrooxidans*. S výjimkou fakultativního chemolitoautotrofa *A. acidophilum* se jedná o obligátní chemolitotrofy. Významnou roli v konsorciu, ale nepodílejí se přímo na produkci AMD, mají heterotrofové jako kvasinky rodu *Aspergillus* sp. a *Penicillium* sp. a bakterie *Acidiphilium* sp. (kromě *A. acidophilum*), *Flavobacterium acidurans* a *Bacillus* sp. Klíčové oxidující bakterie jsou všeobecně popisovány jako mesofilní s optimální teplotou růstu okolo 30 °C, ačkoliv některé pokusy indikují, že tyto bakterie mohou být i psychrotrofní, nikdy však psychrofilní.

Charakter důlní vody závisí na druhu dolu a okolní geologii. Kde jsou důlní vody v rozmezí pH 2–4,5; může být koncentrace hliníku až 2000 mg.l<sup>-1</sup>, zatímco při vyšším pH tato koncentrace není vyšší než 20 mg.l<sup>-1</sup>. Při tomto nízkém pH je koncentrace železnatého iontu 10 000 mg.l<sup>-1</sup> a není přítomen žádný Fe<sup>3+</sup>. Nízké pH přináší do roztoku i těžké kovy. Vlivem nízkého pH je zpomaleno i samočištění. Směrem po proudu dochází naředováním ke vzrůstu pH a Fe(OH)<sub>3</sub> vypadává z vody a pokrývá dno.

## VLIV DŮLNÍCH VOD NA VODNÍ ORGANIZMY

Mezi řasami jsou v kyselých vodách nacházeny zejména tyto čtyři druhy: *Euglena mutabilis*, *Lepocinclis ovum*, *Eunotia exigua* a *Olothrix zonata*. Druhové složení řas může být ovlivněno přítomností těžkých kovů. Např. *Eunotia exigua* je nacházena s největší pravděpodobností tam, kde jsou zvýšené koncentrace mědi a zinku. Pro většinu řas je však přítomnost vyšších koncentrací kovů inhibiční, zvláště pak v případě oxidace, resp. při změně mocnosti kovů. Jemné kaly či krusty sraženin jsou také velmi nepřátelským prostředím pro výskyt nárostových řas. Vlákňité řasy zpravidla chybí zcela.

**Bezobratlí** reagují dvěma způsoby:

1) pod výpustí kyselých vod je druhová diverzita nízká, ale v málo toxické vodě jsou velké populace acidotolerantních druhů; zcela chybí korýši u nás raci (*Astacus astacus* aj.), blešivci (*Gammarus fossarum*), a dokonce i vysoce euryektní beruška vodní (*Asellus aquaticus*). Z acidotolerantních druhů přežívají larvy dvoukřídlých – tiplice (Tipulidae), bahnomilky (*Limoniidae* – r. *Dicranota*) a další.

2) níže po proudu, v zóně neutralizace, resp. silné oxidace, vypadává železo, které mění substrát. Jemný kal ucpává žábry bezobratlých, vytváří zcela jiné prostředí, jehož důsledkem je nízká diverzita a i populační denzita. Jsou známy příklady toků, které jsou v těchto úsecích zcela bez života (Kutnohorsko). Zcela chybí organismy ze skupiny filtrátorů (chrostíci č. Hydropsychidae, muchničky – Simuliidae). Ještě níže po proudu se stává dno nepropustné, všechny póry jsou ucpané inkrustacemi. Zde je zcela vyloučena existence hyporeosu tj. organismů žijících v hlubších vrstvách dna. Zpravidla zcela chybí korýši a fauna jepic je redukována na nepočtené populace zástupců čeledi Baetidae. Vyšší zátěž železitými kaly do jisté míry tolerují larvy některých druhů pošvatek (Nemouridae) a chrostíků (Limnephilidae). Vyskytují se zde i larvy dvoukřídlých (Tipulidae, Limoniidae, Psychodidae, Chironomidae, Ceratopogonidae aj.)

**Ryby** jsou silně ovlivněny jak nízkým pH, tak výskytem jemných kalů a změnou habitatu dna. Lososovité a jiné ryby mají znemožněné tření, potravní nabídka je velmi nízká a slině jsou poškozována žábra. V drobných tocích je silně redukována i populace vranek (r. *Cottus*) a v některých tocích zcela chybí (Chrudimsko, Jesenicko).

3) Slané důlní vody

Slané podzemní vody mořského původu vyskytující se v celém ostravsko-karvinském revíru jsou charakterizovány vysokým obsahem veškerých rozpuštěných látek (v průměru cca 15 000 mg.l<sup>-1</sup>).

Z toho nejvíce zaujímají chloridy ( $8000 \text{ mg.l}^{-1}$ ), sodík s draslíkem ( $6000 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a vápník ( $500 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Do povrchových recipientů se slané vody dnes dostávají převážně z dolů, odkud jsou čerpány. V laboratorních podmínkách se projevila toxicita slaných vod na běžné vodní živočichy již v poměrně malých koncentracích. Pokusy s organismy, které již delší dobu žily v přírodě ve vodách s vyšším obsahem solí, ukázaly, že tyto organismy snášely daleko vyšší koncentrace než organismy z nezasolených přírodních biotopů. To ukazuje na velkou přizpůsobivost vodních organismů vůči vyššímu obsahu rozpuštěných látek. Doporučená koncentrace pro vypouštěnou důlní vodu byla stanovena na  $2000 \text{ mg.l}^{-1}$  s tím, že by nemělo docházet k nárazovému vypouštění slaných vod.

### Důlní vody a průmyslové vody s kyanidy

Pokud se kyanidy vyskytují v přírodních vodách, nejsou přirozeného původu. Pocházejí z průmyslových odpadních vod, např. z galvanického pokovování a tepelného zpracování uhlí. Kyanidů se využívá při kyanizaci, tj. loužení rudných hornin, např. zlatonosných (ve světě doly v např. USA, Austrálii, u nás předpoklad těžby na Šumavě). Ve vodách se kyanidy mohou vyskytovat jako **jednoduché** ( $\text{HCN}$ ,  $\text{CN}^-$ ) nebo **komplexní**. Součet obou forem tvoří celkové množství kyanidů.

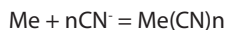
**Kyanovodík**  $\text{HCN}$  je bezbarvá, lehce pohyblivá látka (bod tání  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ , bod varu  $26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Má vyšší relativní permitivitu než voda ( $107$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a je proto velmi dobrým rozpouštědlem elektrolytů. Kyanovodík je ve vodě velmi dobře rozpustný. Vodný roztok kyanovodíku se chová jako velmi slabá kyselina s disociační konstantou řádově  $10^{-9}$  ( $\text{pKk} = 9,14$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). V neutrálním a kyselém prostředí převažuje nedisociovaná  $\text{HCN}$ .

Od kyanovodíku se odvozují kyanidy  $\text{M}^+\text{CN}^-$ . Kyanidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou ve vodě rozpustné, kyanidy těžkých kovů (s výjimkou rtuťnatého) jsou nerozpustné. Protože anion  $\text{CN}^-$  je velmi silná zásada, kyanidy se ve vodě silně hydrolyzují:



a jejich roztoky reagují silně zásaditě. Protože kyanovodík z vodných roztoků lehce prchá, hydrolyza se ještě více prohlubuje. Zahříváním okyseleného roztoku kyanidu se dá kyanovodík z roztoku úplně vypudit.

Ve vodě se vyskytují buď jako jednoduché kyanidy  $\text{CN}^-$ , nebo vázané společně s kovy jako komplexní kyanidy. Anion  $\text{CN}^-$  má velkou schopnost koordinovat se jako ligand v mnohých koordinačních sloučeninách a vytvářet řadu komplexních kyanidů, které se běžně vyskytují v odpadních vodách z povrchových úprav kovů. Nejstabilnější jsou komplexy  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) a komplexní kyanidy kobaltu. Stabilitu těchto komplexů lze popsat rovnicí

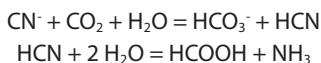


kde  $\text{Me}$  je kov, vázaný v komplexu  $\text{Me}(\text{CN})_n$ .

Konstanty stability běžných kyanidových komplexů, vyjádřené jako  $\log K_s$  jsou uvedeny v Tab. 42. Velikost této konstanty stability komplexů kyanidů určuje jejich chování ve vodě. S klesající stabilitou komplexu roste disociace na ionty  $\text{CN}^-$  a zvyšuje se toxicita. Proto se slabě vázané komplexy chovají ve vodě jako jednoduché volné toxické kyanidy.

Méně stálé jsou komplexní kyanidy kadmia, zinku, mědi a niklu (např.  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{N})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  aj.). Jednoduché a některé méně stabilní komplexní kyanidy podléhají ve vodách chemickým a biochemickým rozkladným procesům, hydrolyze a oxidaci. Rozkladu napomáhá přítomnost volného  $\text{CO}_2$  ve vodě:





Jednoduché kyanidy jsou velmi toxické. U komplexních kyanidů závisí jejich toxicita na konstantách stability, protože je daná odštěpitelným podílem HCN (viz Tab. 42).

**Tab. 42.** Stabilita kyanidových komplexů (podle Hyánek a kol. 1991)

Komplex	Log $K_s$	Poznámka
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43,6	
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	39,0	slabě toxické, malá disociace
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,3	
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	32,7	středně toxické, střední disociace
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	30,2	
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	23,1	
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	20,5	
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	19,6	silně toxické, snadná disociace
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	17,9	
$\text{HgCN}^+$	17,0	
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	16,3	

Vzhledem k vysoké toxicitě již v nízkých koncentracích jsou přípustné obsahy  $\text{CN}^-$  ve vodě velmi malé. Ve vodárenských tocích a v pitné vodě se připouští max. 0,01 mg/l  $\text{CN}^-$ , v ostatních tocích 0,2 mg/l veškerých kyanidů, z toho 0,05 toxických kyanidů.

### Kyanatany

Pokud se kyanatany ( $\text{OCN}^-$ ) vyskytují v přírodních vodách, nejsou přirozeného původu. Vznikají při chemickém čištění kyanidových odpadních vod oxidací chlórem nebo při biologickém čištění odpadních vod obsahující kyanidy. Jsou asi tisícinásobně méně toxické než volné kyanidy. Stále jsou pouze v alkalickém prostředí, v neutrálním a kyselém prostředí lehce hydrolyzují a rozkládají se na amonné soli až močovinu:



### Vliv na biotu

Koncentracemi kyanidů ( $\text{CN}^-$ ) pod 1 mg.l<sup>-1</sup> je ničivě zasahována fauna dna (bentos), a to i druhy normálně žijící v silně organicky znečištěné – polysaprobni vodě. Rozbory opakované v zasaženém úseku po jednom roce ukázaly, že za tuto dobu se zvířena dna prakticky úplně obnovila. Ryby jsou nejcitlivějšími organismy ve vztahu ke kyanidům, maximální koncentrace pro ryby je 0,2 mg.l<sup>-1</sup>

## MÍSTNÍ – BODOVÉ ZNEČIŠTĚNÍ VOD

Do této kategorie patří především odpadní vody různého složení a účinku, které se zpravidla do vodního prostředí dostávají jedním nebo více výpustnými objekty kanalizací, čištěním odpadních a dříve i přímo z technologií výrobních provozů. Podle zdrojů je dělíme na:

- průmyslové odpadní vody;
- výrobní závody – strojírenství, chemický průmysl;
- těžební průmysl a stavebnictví;

- transportní průmysl – depa, garáže, opravny aj.;
- skládky průmyslových a chemických odpadů;
- zemědělské odpadní vody;
- objekty a činnost;
- skládky – hnojiště, siláže atd.;
- komunální odpadní vody;
- aglomerace – sídla;
- drobný potravinářský průmysl;
- skládky komunálního odpadu.

---

## PRŮMYSLOVÉ ODPADNÍ VODY

---

Jednotlivé druhy průmyslových odpadních vod mají charakteristické složení podle výroby (zdroje), ze které pocházejí. K nejdůležitějším odvětvím průmyslu, jež mají zásadní vliv na vodní recipienty, patří:

### a) Průmysl papíru a celulózy

Odpadní vody z výroby celulózy (výluhy a prací vody) jsou silně znečištěné, hlavně organickými, neshadno odbouratelnými látkami. Odpadní vody při výrobě papíru, kartonů apod. vznikají hlavně při praní výrobků, v papírně odtékají z papírenského stroje. V případě, že technologie využívá k bělení chlor a jeho sloučeniny, odpadní vody obsahují i perzistentní chlorované organické polutanty (chlorované a polychlorované uhlovodíky). Ty jsou chronicky toxické a často se kumulují v organizmech.

### b) Chemický průmysl

Zahrnuje rozmanité technologie; organická a anorganická výroba, zpracování ropy, výroba umělých hmot aj. Jednotlivé výroby produkují odpadní vody znečištěné řadou chemických látek organického či anorganického původu, často přímo toxických nebo perzistentních a kumulativních s chronickým účinkem.

### c) Cukrovary a škrobárny

Podniky pracují kampaňově, zpracovávají řepu cukrovku a brambory. Odpadní vody jsou jednak **prací a plavící** (obsahují hlínu, úlomky zpracovávaných plodin) a jednak **technologické** (obsahují různé množství organických látek – např. cukrů a škrobů).

### d) Ostatní potravinářský průmysl

Zahrnuje konzervárny, pivovary, lihovary, jatky, drůbežářské závody, mlékárny, droždárny atd. Ze všech uvedených výroben odtékají odpadní vody znečištěné organickými hnilobnými látkami. Jejich charakter je často podobný jako u městských splašků, obvykle však bývají výrazně koncentrovanější.

### e) Textilní a koželužský průmysl

V odpadních vodách mají významný podíl organické neodbouratelné látky, toxické kovy (Cr). Odpadní vody bývají často intenzivně zabarveny.

### f) Těžba a úprava rud a uhlí

Problémem jsou zejména důlní vody, často silně zasolené (zpravidla vysoké koncentrace síranů příp. hydrogenuhličitanů), často kyselé (pH pod 5,5), obsahující kovy (nejčastěji Fe a Mn), někdy i radioaktivní. Odpadní vody jsou většinou znečištěny nerozpuštěnými látkami. Hlubinné důlní vody jsou i oteplené.

### g) Sklářský a keramický průmysl

V odpadních vodách jsou především minerální látky z broušení, leptání, leštění výrobků i z přípravných operací.

### h) hutnictví železa

Zahrnuje vlastní výrobu železa a jeho zpracování (válcovny, ocelárny) a související výroby (koksovny). Nejzávadnější odpadní vody vznikají při tepelném zpracování uhlí v koksovárnách. Obsahují fenoly,

čpavek, organické kyseliny a další látky (obdobný charakter mají odpadní vody z plynáren). Z ostatních výrobních procesů jsou vody znečištěné ropnými látkami (oleji, tuky) a nerozpuštěnými suspenzemi.

#### i) Elektrárny

Provozy jsou charakteristické potřebou značného množství vody, především na chlazení (část je spotřeba – voda uniká ve formě vodní páry). Odpadní vody obsahují většinou anorganické rozpuštěné i nerozpuštěné látky a vody mají vždy vyšší teplotu než přírodní recipienty.

#### j) Kovoprůmysl

Produkuje některé velmi závadné odpadní vody, především odpadní vody z povrchových úprav kovů, které obsahují různé toxické kovy, jedovaté kyanidy, příp. kyseliny z moření. Do odpadních vod se dále dostávají ropné látky (oleje a emulze) z obráběcích a chladících kapalin, rozpouštědla a další látky.

---

## ZEMĚDĚLSKÉ ODPADNÍ VODY

---

Zemědělství produkuje relativně málo odpadních vod. Ve velkochovech jsou však velkou zátěží kapalné odpady, jako kejda, močůvka, hnojůvka apod. a v zemědělských objektech obecně pak úniky ropných látek a skladovaných pesticidů, krmiv (silážní vody). Zemědělství však také způsobuje plošné znečištění vyvážáním pevných a tekutých přírodních a umělých hnojiv na obhospodařované plochy.

---

## ODPADNÍ VODY MĚSTSKÉ (KOMUNÁLNÍ)

---

Komunální odpadní vody se odvádějí veřejnými kanalizacemi. Jsou tvořeny především odpadními vodami z domácností. Do kanalizací bývají rovněž vypouštěny průmyslové odpadní vody ze závodů, pokud jsou na tuto kanalizaci připojeny, a dále dešťové vody. Množství odváděných splaškových vod v případě **jednotné kanalizace** (tj. odvádějící odpadní i srážkové vody dohromady) v čase značně kolísá, především v závislosti na srážkách. Někdy se buduje tzv. **oddílná kanalizace**, tj. zvlášť pro odpadní a zvlášť pro srážkové vody.

Složení splaškových vod je závislé na způsobu života obyvatel, životní úrovni a technické vybavenosti domácností i obce. V odpadních splaškových vodách jsou látky rozpuštěné i nerozpuštěné. Nerozpuštěné látky jsou jednak sunuté po dně stok (písek, škvára, hlína), jednak unášené a plovoucí (papír, hadry a především jemný kal vznikající rozmělněním různých organických zbytků a výkalů). Množství odpadních látek je dosti stálé, např. u BSK<sub>5</sub> se pohybuje přibližně v rozmezí 50–70 g.osobu<sup>-1</sup>.den<sup>-1</sup>, odpovídající koncentrace BSK<sub>5</sub> činí 150–400 mg.l<sup>-1</sup>. Nerozpuštěných látek je produkováno asi 90 g.osobu<sup>-1</sup>.den<sup>-1</sup>. Ve splašcích bývá i větší množství tuků – až 20 mg.l<sup>-1</sup>. Velkým problémem těchto odpadních vod je vysoký obsah povrchově aktivních látek – tenzidů a detergentů – ze saponátů a pracích prostředků.

Specifickým případem zdroje komunálních odpadních vod jsou vody ze skládek domovního odpadu. Jedná se o povrchové splachy a výluhové vody z průsaku. Složení takových vod je velmi proměnné často s vysokým obsahem solí, suspendovaných, emulgovaných a rozpuštěných organických látek velmi různého složení.

Dle složení a účinku pak dělíme odpadní vody na:

- hnilobné odpadní vody – biochemicky rozložitelné látky;
- toxické odpadní vody;
- odpadní vody s anorganickými kaly;
- oteplené vody;
- radioaktivní vody;
- odpadní vody s patogenními zárodky.

**Odpadní vody hnilobné** – do této skupiny zařazujeme odpadní vody obsahující organické látky podléhající bakteriálnímu rozkladu. Jejich nepříznivé působení můžeme obvykle označit jako **sekundární**, protože se projeví až jako důsledek změn vyvolaných rozkladnými pochody. Jedná se tedy o snížení obsahu kyslíku ve vodě, až po nástup anaerobních pochodů a v redukčním prostředí vzniku toxických látek (např. sirovodíku, amoniaku). Patří sem vody splaškové (komunální), z průmyslových pak odpadní vody z potravinářského průmyslu.

Odstraňování: biochemické odbourávání aerobní nebo anaerobní cestou.

**Odpadní vody toxické** – vody obsahující látky, které mají inhibiční nebo letální účinek na vodní organizmy. Největším producentem toxických látek vypouštěných v odpadních vodách je chemický a strojírenský průmysl.

Odstraňování: chemickou cestou.

**Odpadní vody s anorganickými kaly** – jde o důlní vody, vody ze stavebního průmyslu (cihelny, betonárky, panelárny aj.), z úpraven rud, uhlí apod. Tyto vody obsahují velké množství suspendovaných anorganických látek. Jejich škodlivé působení je mechanické a spočívá ve vytváření zákalu vody, který v první řadě brání přístupu světla. Tím je snížena nebo zcela znemožněna aktivita fotoautotrofních organismů, základ primární produkce. Suspendovaný kal má negativní vliv i na konzumenty. Způsobuje zalepování žaber a jiných dýchacích orgánů živočichů, v případě výskytu ostrých částic (např. odpadní vody z výroby brusných kotoučů) dochází i k jejich přímému poškození. Zákaly podobného charakteru vznikají i za přirozených podmínek splachem zemin za dešťových přívalů. Tyto zákaly však nejsou trvalé a organizmy je obvykle přežívají bez poškození. V případě erozivního povodí některého toku, kdy zákaly trvají delší dobu, je i zde měřitelný vliv na oživení toku.

Odstraňování: fyzikální a fyzikálně-chemické procesy (sedimentace, adsorbce, flotace apod.).

**Odpadní vody s tuky, oleji a ropnými látkami** – do povrchového recipientu nebo podzemních vod se dostávají nejen s odpadními vodami (závody na zpracování ropy, autodilny, depa, těžba ropy, letiště), ale také únikem nebo haváriemi na liniových zdrojích – silnicích, železnice a splavné toky. Ropné látky jsou zpravidla málo rozpustné (až na cyklické uhlovodíky), vytvářející na hladině filmový povlak, který zabraňuje výměně plynů, zejména difúzi vzdušného kyslíku. Sedimentace a vazba těchto látek na substrát vytváří mazlavé bahno (i na povrchu organismů). Některé typy olejů obsahují navíc toxické látky (např. fenoly). Nebezpečné jsou situace, kdy se ropné produkty dostanou do podzemní vody. Ropné látky jsou půdou málo zachycovány a prouděním vody jsou roznášeny na velké vzdálenosti.

Odstraňování: fyzikální (gravitační lapáky) a fyzikálně-chemické procesy, v přírodě a dnes i v umělých podmínkách se využívají bakterie se schopností odbourávat uhlovodíky (*Pseudomonas*, *Desulfovibrio desulfuricans*) nebo kvasinky (*Candida*).

**Odpadní vody oteplené** – vypouštěné teplé chladící nebo důlní vody zvyšují někdy podstatně teplotu povrchových vod. Důsledkem je snížení obsahu kyslíku, zvýšení intenzity rozkladných pochodů, a tím opět větší spotřeba kyslíku, urychlení vývoje některých organismů a hynutí druhů studenomilných. Se zvyšující se teplotou klesá počet druhů.

Odstraňování: fyzikální procesy – chlazení.

**Odpadní vody radioaktivní** – přirozená radioaktivita má původ v atmosféře nebo v geologickém podloží, umělá radioaktivita vzniká při pokusech s jadernými zbraněmi, při provozu jaderných reaktorů, při těžbě a zpracování uranových a jiných rud. Přirozenou radioaktivitu způsobují zejména radium, radon, uran, thorium, polonium, olovo a draslík; na umělé se podílejí nejvíce stroncium, cesium a tritium.

Radionuklidy jsou ve vodě obsaženy v rozpuštěné nebo nerozpuštěné formě jako jednoduché nebo komplexní ionty a jejich forma závisí na pH a redoxpotenciálu prostředí. Škodlivost účinků radioaktivního záření je vysoká zejména u radionuklidů s dlouhým poločasem rozpadu (viz výše).

Odstraňování: osmotické procesy (molekulární membrány) a iontové stanice (fyzikálně-chemické procesy).

**Odpadní vody s patogenními mikroby** – jedná se o odpadní vody z nemocnic, sanatorií, u nichž je možný výskyt patogenních mikroorganismů, virů a parazitů. U běžných splaškových vod se neprovádí žádná zvláštní opatření, pouze v případě epidemií se provádí dezinfekce (chlorace). Biologické čištění odstraňuje tyto organizmy téměř úplně.

Odstranění: dezinfekce chlorem, ozónem nebo podtlakovým varem.

