

Eutrofizace



Zdroje živin

- Autochtonní
 - rozklad organické hmoty
 - vyluhování sedimentů a hornin
 - biogenní fixace dusíku - bakterie a cyanobakterie
- Allochtonní
 - eroze půdy - povrchový odtok
 - znečištění atmosféry NO_x
 - odpadní vody - odtoky z ČOV bez terciálního čištění
 - Splachy hnojiv ze zemědělství

Trofie (úživnost) vody

= úživnost = schopnost vodního prostředí dodávat organismům živiny, aby mohly růst, rozmnožovat se a produkovat další organickou hmotu.

Procesy ve vodách související s biodostupností forem dusíku a fosforu - trofizace (eu-, hyper-)

Projevy:

- Vegetační zákal - drobné planktonní řasy (zdroj potravy!)
- Vodní květ - větší koloniální nebo vláknité sinice (nebo i řasy), toxiny
- Bentické sinice a rozšivky - na povrchu sedimentů, posléze natantní (hladinové koberce - ovlivňují výměnu plynů)
- Zelené vláknité řasy (ne toxiny, ale alelopatické látky)
- Vyšší vodní vegetace

Omezování:

- Zabránit přísunu živin
- Zpomalit koloběh živin
- Odstranění živin, odstranění biomasy

Indikace

- Přímé stanovení živin - podle koncentrace N a P ve vodě
- Podle růstové odezvy *in vitro*
- Metoda trofického potenciálu - laboratorní metoda, růstové testy na řase *Scenedesmus quadricauda*
- Stanovení koncentrace řas a sinic jako chlorofyl a - *in situ*
- Podle *in situ* realizované zvýšené koncentrace biomasy fototrofů
- Bioindikační metody - analýza společenstva řas a sinic
- Hodnocení podle změn v druhovém složení - fytoplankton, fytobentos, makrofyta

Fosfor jako limitující prvek

Element	Symbol	Supply in water (%)	Demand by plants (%)
Oxygen	O	89.0	80.5
Hydrogen	H	11.0	9.7
Carbon	C	0.0012	6.5
Silicon	Si	0.00065	1.3
Nitrogen	N	0.000023	0.7
Calcium	Ca	0.0015	0.4
Potassium	K	0.00023	0.3
<u>Phosphorus</u>	<u>P</u>	<u>0.000001</u>	<u>0.08</u>
Magnesium	Mg	0.0004	0.07
Sulfur	S	0.06	0.06
Sodium	Na	0.0006	0.04
Iron	Fe	0.00007	0.02

Zákon minima: limitujícím prvkem pro růst rostlin je ten prvek, který je v prostředí v minimu

Stupně trofie

Trofický stav	Koncentrace celkového fosforu ve vodě ($\mu\text{g/L}$)
Oligotrophic	$< 10 \mu\text{g/L}$
Mesotrophic	$10-30 \mu\text{g/L}$
Eutrophic	$30-100 \mu\text{g/L}$
Hypertrophic	$> 100 \mu\text{g/L}$

Pro masový rozvoj sinic postačuje koncentrace fosforu cca $20-25 \mu\text{g/L}$

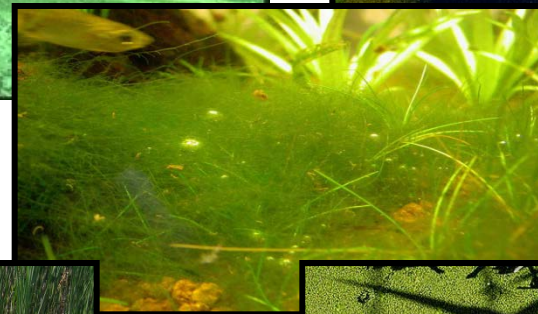
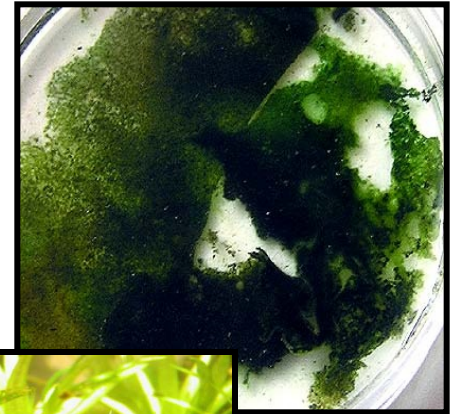
Brněnská přehrada (před zásahy): $200-300 \mu\text{g/L}$

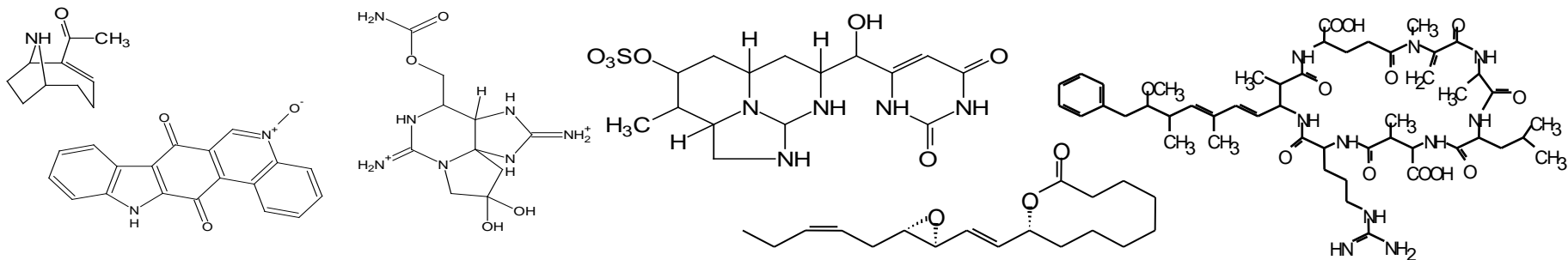
Plumlov: $40-50 \mu\text{g/L}$

Máchovo jezero - $20-30 \mu\text{g/L}$

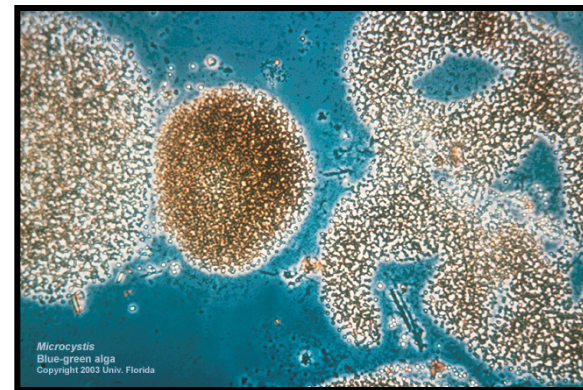
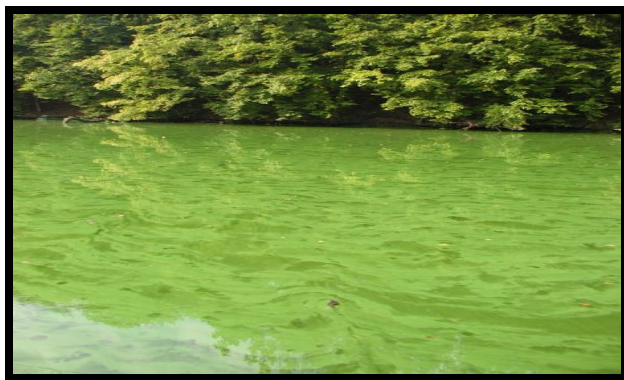
Dominanty trofizovaných vod

1. drobné planktonní řasy
(vegetační zbarvení)
2. koloniální a vláknité sinice
(tzv. vodní květ)
3. bentické sinice a rozsivky
4. litorální vláknité řasy
5. vyšší vodní vegetace
- rostliny



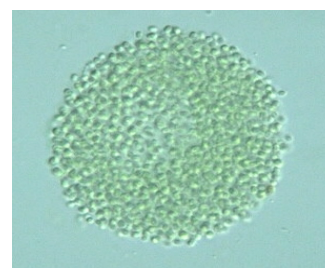
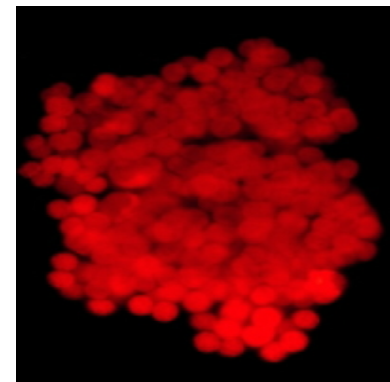
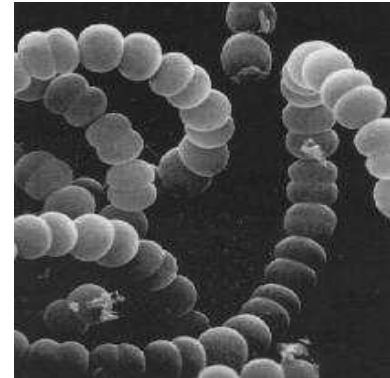


MASOVÉ ROZVOJE SINIC



SINICE (=CYANOBAKTERIE)

- fotosyntetizující prokaryota
- osidlují **rozmanité biotopy** (sladké i slané vody, vlhká půda, ledovce, kůra dřevin, fykobionti v lišejnících...)
- většina druhů se vyskytuje ve **vodních ekosystémech**
- produkce **biologicky aktivních látek**
 - cca 3.5 mld let staré
 - vytvoření kyslíkové atmosféry Země



Masový rozvoj sinic - globální problém



Upper Saranac River, USA

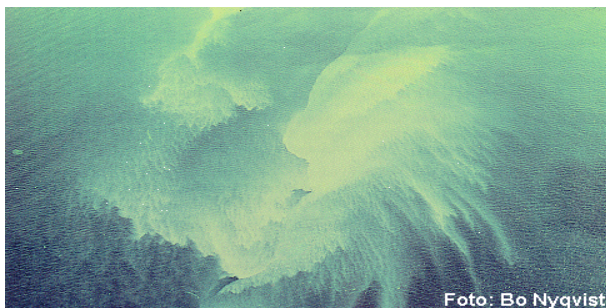


Bedetti Lake, Argentina



ASM MicrobelLibrary.org © Paerl

Neuse River, USA



Baltské moře, Evropa



Nové Mlýny, Česko



Žluté moře, Čína



Lake Mokoan, Austrálie



Jihoafrická republika

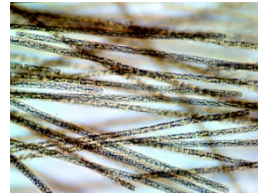
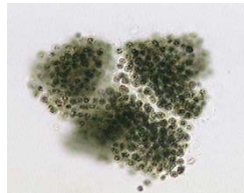
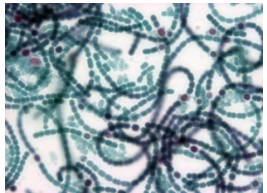
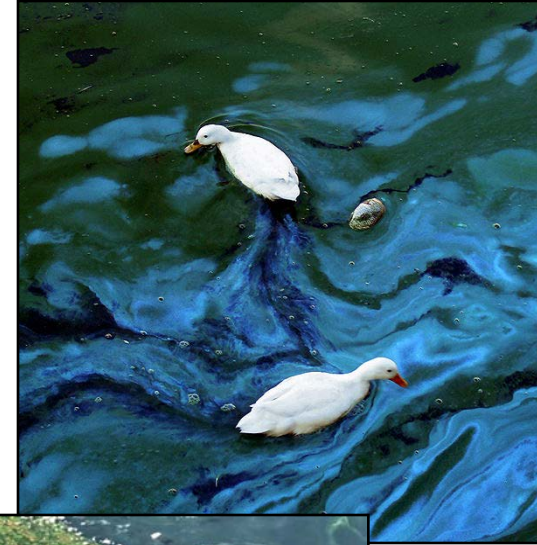
Podmínky masového rozvoje

- Sluneční záření
- Teplá voda (teplé letní dny)
- Stojatá nebo pomalu tekoucí voda
- Živiny (fosfor)



Důsledky masového rozvoje sinic

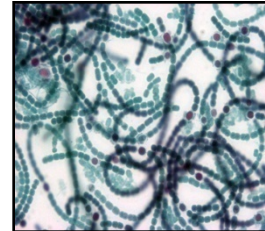
- snížení biodiverzity
- narušení kyslíkového režimu (ranní anoxické zóny; rozklad biomasy)
- snížení kvality vod (produkce pachů a pachutí)
- hospodářský dopad (rekreace, rybářství)
- **produkce cyanotoxinů**
- **nejznámější producenti:**



SINICE

produkují stovky sekundárních metabolitů

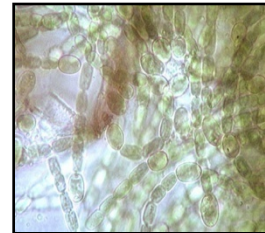
- rozmanité struktury:
 - peptidy a depsipeptidy (lineární, cyklické)
 - heterocyklické sloučeniny
 - lipidické látky



BIOTOXINY - vysoká akutní toxicita pro savce
- dle specifických účinků:



neurotoxiny, hepatotoxiny, dermatotoxiny, genotoxiny, imunotoxiny a embryotoxiny

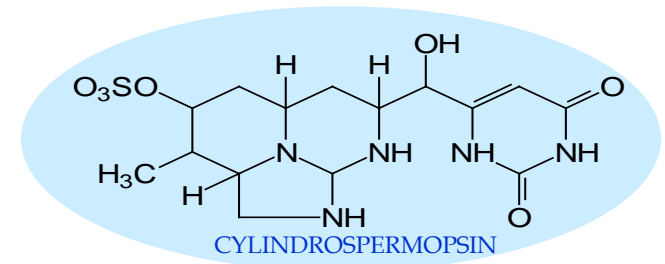
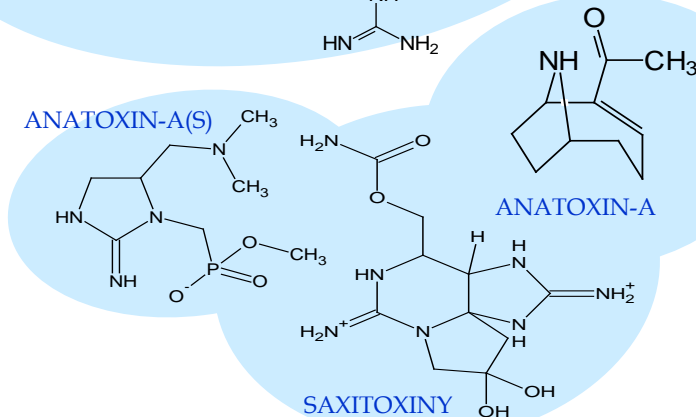
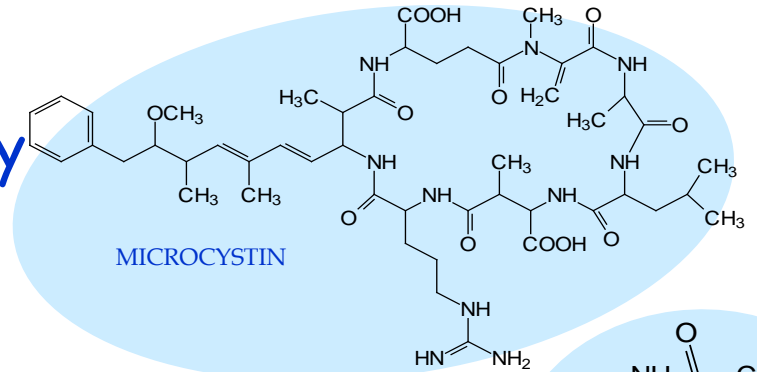


CYTOTOXINY - biologická aktivita, nízká akutní toxicita
(př. protirakovinné metabolity-cryptophyciny)

Masový rozvoj sinic - CYANOTOXINY



- nejvýznamnější jsou: microcystiny a nodulariny
anatoxiny a saxitoxiny
cylindrospermopsin
- toxicitu vykazují také sinicové lipopolysacharidy - součást buněčných stěn všech sinic
- desítky dalších metabolitů s biologickou aktivitou (př. herbicidní, fungicidní, protirakovinnou, virocidní, chelatační, anticyanobakteriální)



Specifické účinky cyanotoxinů

- **Neurotoxiny** - narušení nervového systému
 - Anatoxin-a
 - Anatoxin-a(s)
 - Saxitoxin
 - Neosaxitoxin
- **Hepatotoxiny** - poškození jater
 - Microcystiny
 - Nodulariny
 - Cylindrospermopsin
- **Dermatotoxiny** - poškození kůže
 - Lyngbyatoxin
 - Aplysiatoxin
- **Promotory nádorů** - podporují nádorové bujení
 - Microcystiny, lyngbyatoxin, aplysiatoxin



Lipopolysacharidy - narušení gastrointestinálního traktu,
kožní iritant



TOXIN	STRUCTURE	STRUCTURE VARIATION	LD50* (µg.kg ⁻¹)	TOXICITY
Microcystin	cyclic heptapeptide	>60	50-1200	hepatotoxicity, tumor promotion induction of oxidative stress
Nodularin	cyclic pentapeptide	7	50-2000	hepatotoxicity, tumor promotion
Anatoxin	alkaloide	2	200-250	neurotoxicity
Anatoxin-a(S)	methylphospho- ester N-hydroxy- guanine	1	20	neurotoxicity
Saxitoxin	carbamat alkaloid	19	10	neurotoxicity
Cylindrospermopsin	guanidin alkaloid	2	200**	cytotoxicity, target organs: liver and kidney
Aplysiatoxin		2		dermatotoxicity, tumor promotion
Lyngbyatoxin	modified cyclic dipeptide	1		dermatotoxicity, tumor promotion
Lipopolysaccharide				irritate effect

CYANOTOXINY

Nejvýznamnější rody produkující cyanotoxiny
(dosud identifikováno cca 50 druhů
produkujících tyto látky):

Anabaena (microcystiny, anatoxiny, anatoxin-a(S),
saxitoxiny, cylindrospermopsin)

Aphanizomenon (anatoxiny, saxitoxiny,
cylindrospermopsin)

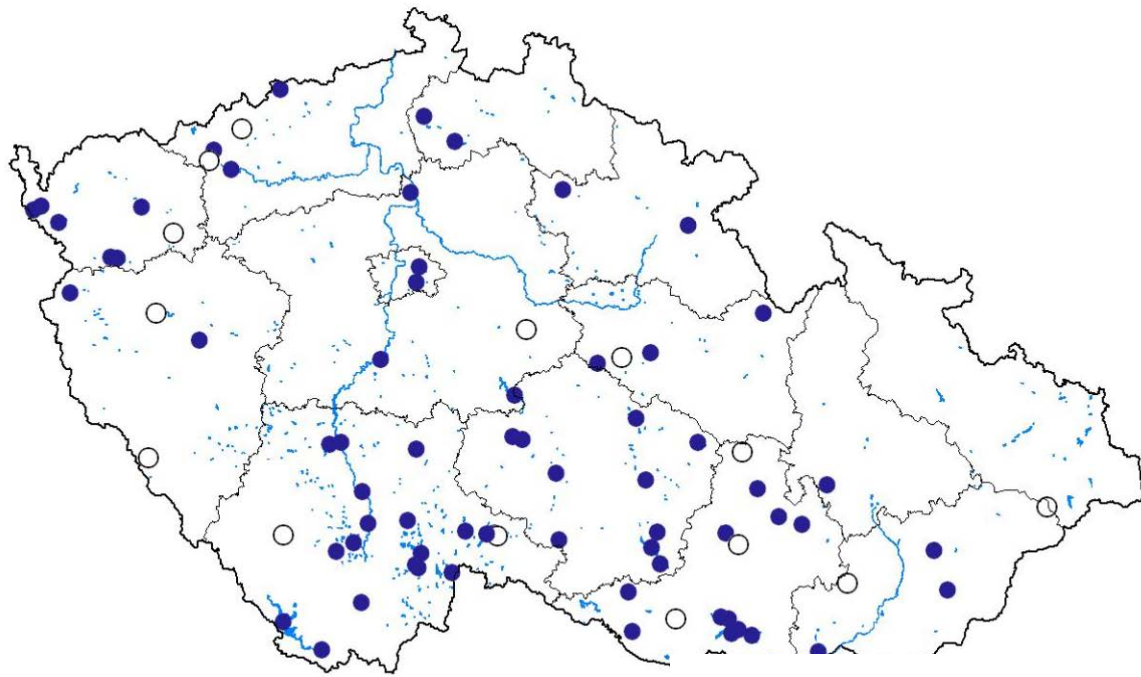
Microcystis, **Nodularia** (microcystiny a nodulariny)

Planktothrix/Oscillatoria (microcystiny, anatoxiny,
saxitoxiny)

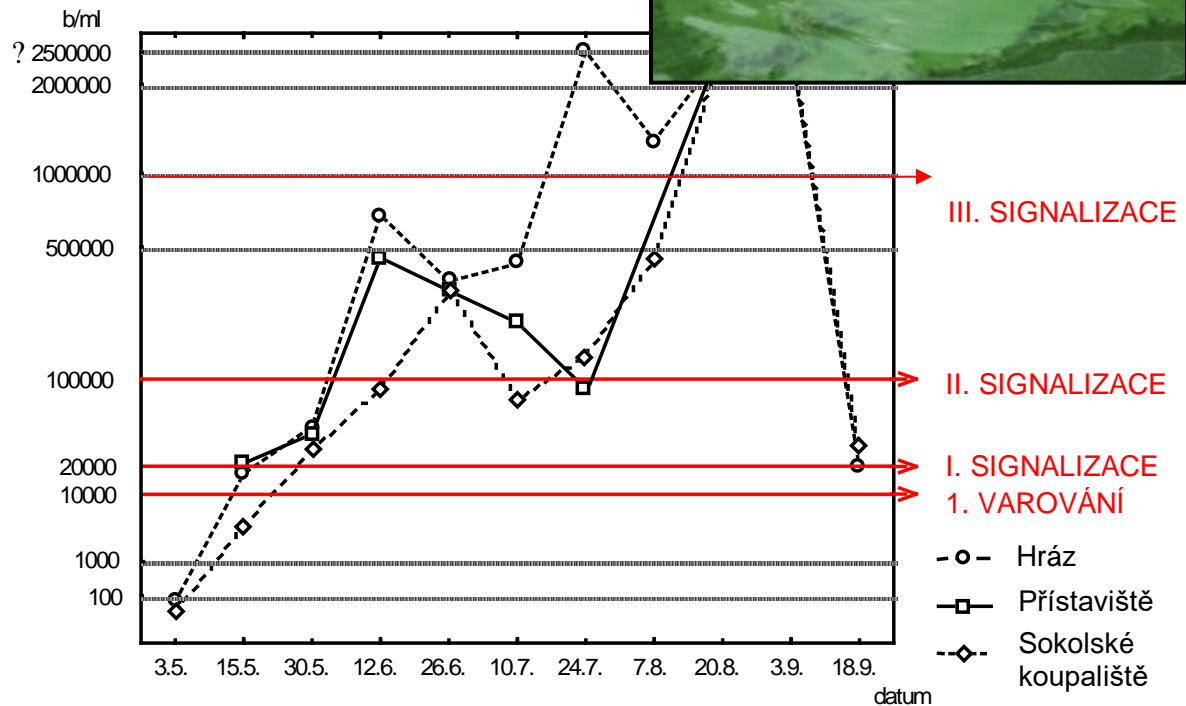
Cylindrospermopsis (cylindrospermopsin, saxitoxiny)



WHO (ČR) **1 $\mu\text{g/l}$**
MC-LR v pitné vodě
 při 100 000 buněk/ml
 - **zákaz koupání**

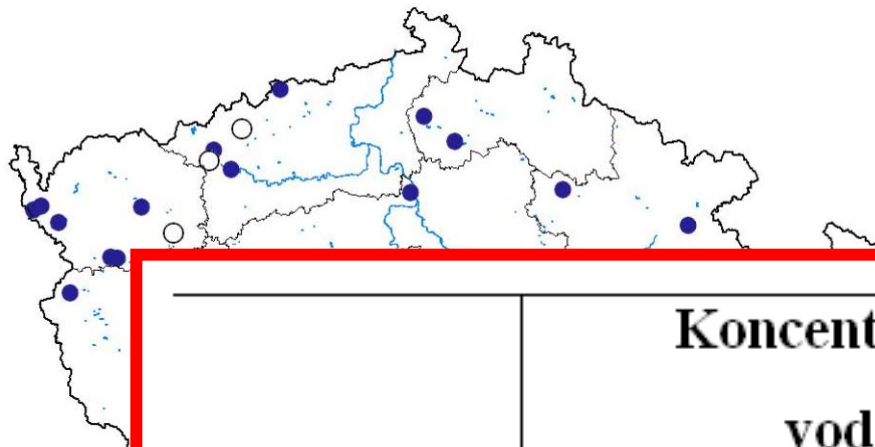


Toxické VKS
80% nádrží a
 rybníků v **ČR**



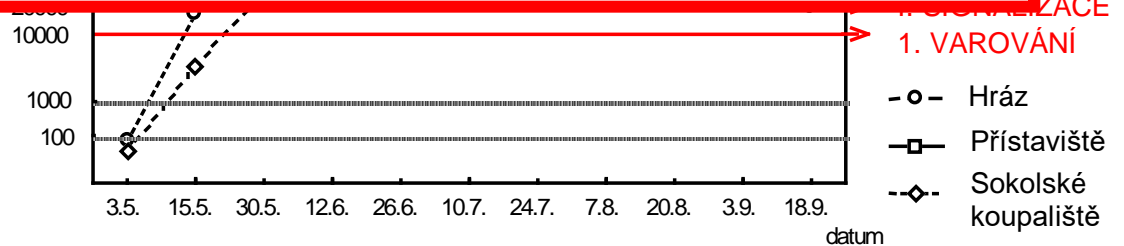
WHO (ČR) **1 $\mu\text{g/l}$**
MC-LR v pitné vodě

při 100 000 buněk/ml



**Koncentrace microcystinu ($\mu\text{g/L}$) na
vodárenských nádržích ČR**

	2004	2005	2006	2007	2008	Celkem 2004-8
N	52	46	68	111	89	366
Průměr	0.46	0.93	0.60	0.64	0.27	0.55
Minimum	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Maximum	9.18	17.27	6.76	10.59	5.05	17.27



LIZACE

ZACE

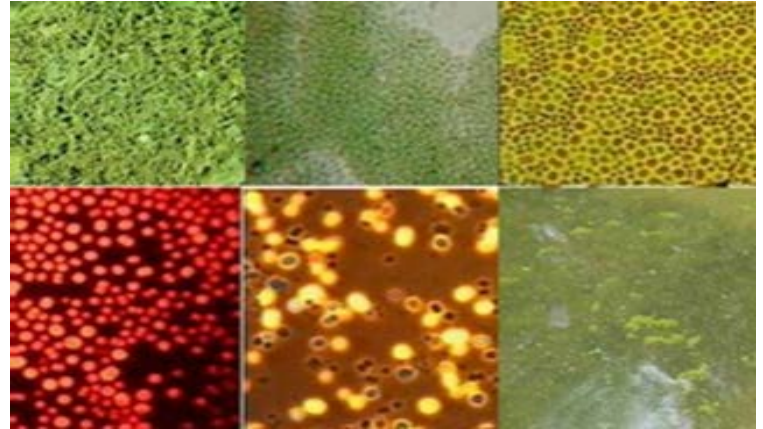
1. VAROVÁNÍ

„Nové“ cyanotoxiny

- Ohromné množství sloučenin (anagnostec.com: 5000 látek)

- Minimum informací:

- toxikologie ?
- výskyt a osud v prostředí ?
- vliv na volně žijící organismy ?
- účinky složitých směsí ?
- přirozená funkce těchto látek ?



- Podle mnoha indicií existuje **mnoho dalších dosud neobjevených toxických metabolitů sinic** (sinice jsou často toxické i když neobsahují žádný z dosud identifikovaných cyanotoxinů!!!).

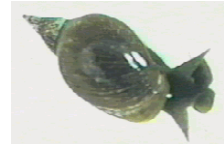
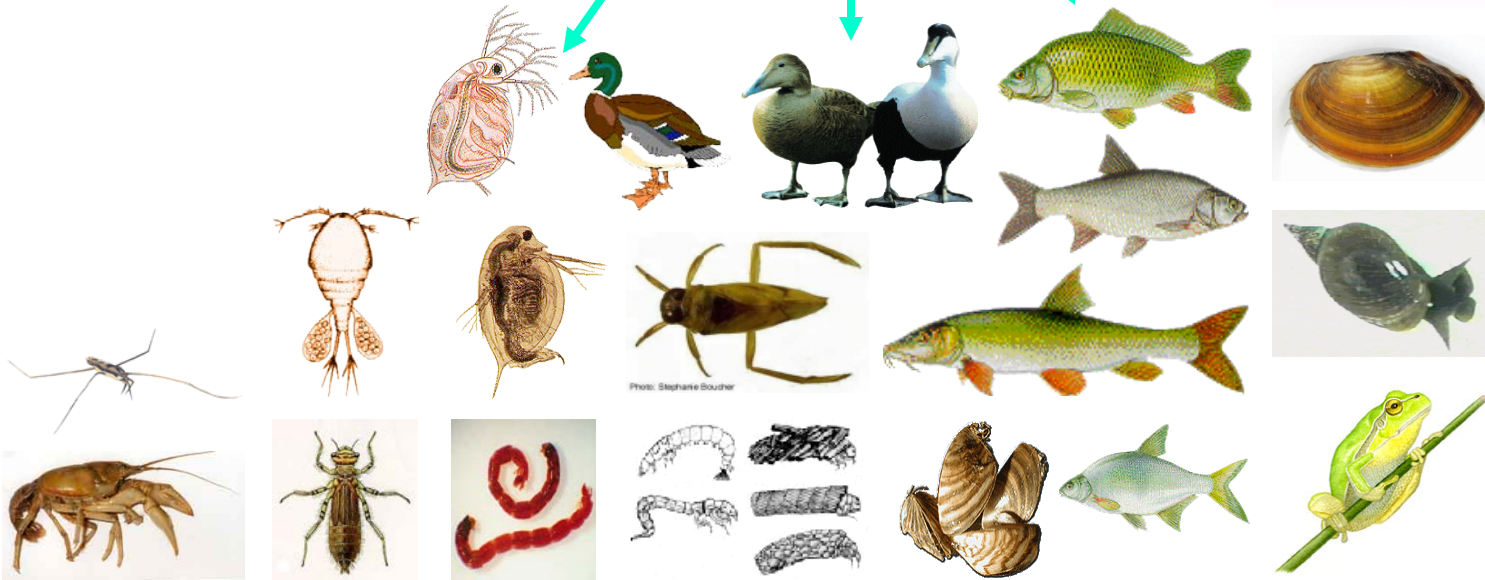
- **Farmakologicky slibné látky**

- **Tříděné látek, nomenklatura..... nejednotné**

- detailní studium - nutnost LC/MS instrumentace

Sinice & ekosystém

MASOVÝ
ROZVOJ
SINIC



Cyanotoxiny - zdravotní a ekologická rizika ?

Cyanotoxiny

The diagram illustrates the health and ecological risks of cyanotoxins. It features a central blue oval with the word "Cyanotoxiny" and several chemical structures of cyanotoxins. Red arrows point from the central area to illustrations of a swimmer, a child drinking water, and a person eating. Green arrows point to illustrations of a duck, a fish, and a frog. The bottom half of the image is filled with various biological organisms: insects (mosquito, tick, fly, beetle, spider, centipede, mite), aquatic life (fish, shellfish, snail, frog), and plants (algae, cyanobacteria).



Sinicový květ – problém ?



USA

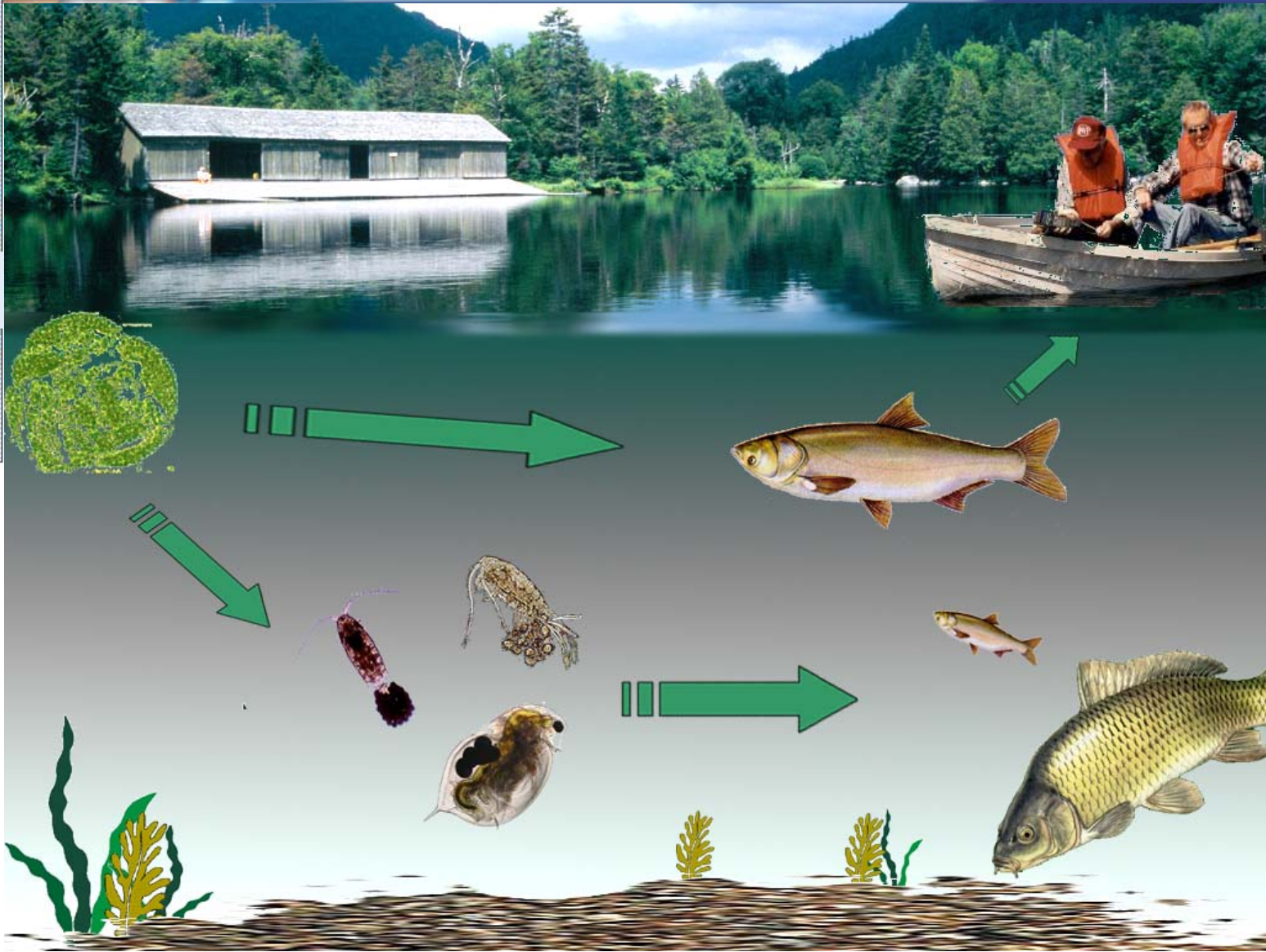


Department of
Infrastructure, Planning and Natural Resources

AUSTRÁLIE

Bioakumulace

MICROCYSTINU



Toxins

Animal Health Effects



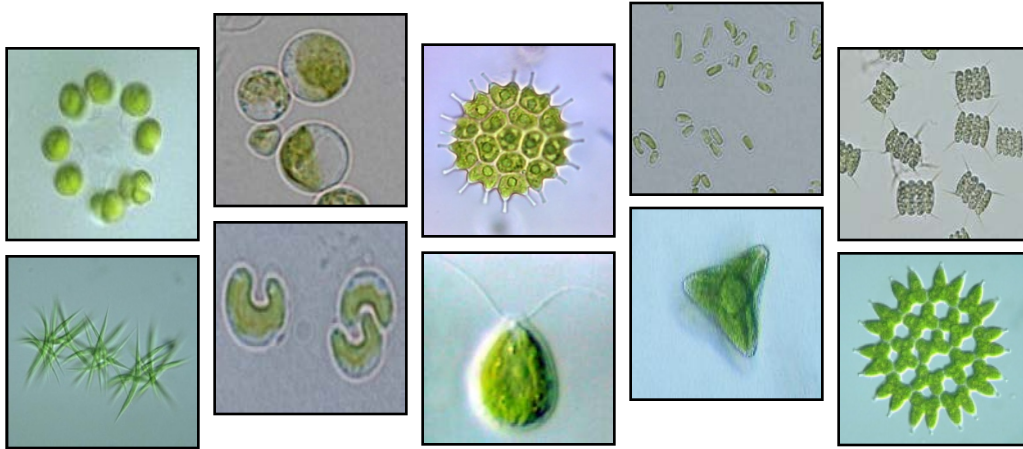
<u>Country</u>	<u>Species Killed</u>
• Argentina	• cattle
• Australia	• cattle, sheep
• Canada	• cattle, waterfowl
• England	• dogs, fish
• USA	• dogs, cattle, human?

In July 2002, a Wisconsin teenager died two days after swimming in a golf-course pond that had a bloom of *Anabaena flos-aquae*. A year later, an autopsy reported the death was due to cyanotoxins in the pond water (Anatoxin-a).

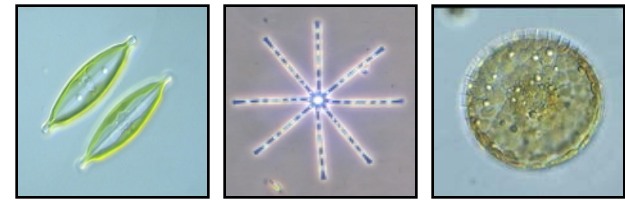
Účinky na fotoautotrofní organismy

- studium alelopatických interakcí
- objasnění možné funkce některých cyanotoxinů

Zelené řasy (*Chlorophyta*)



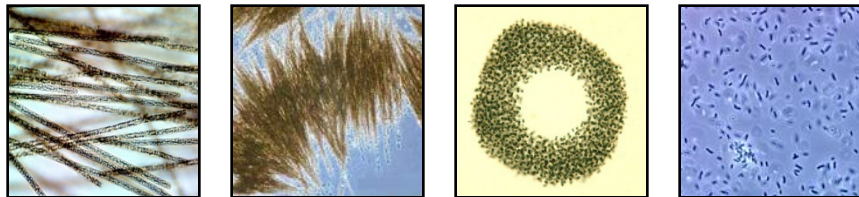
Rozsivky (*Chromophyta*)



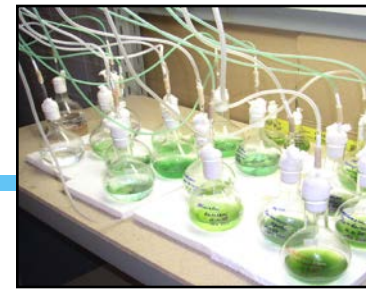
Skrytěnky (*Cryptophyta*)



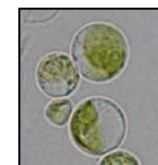
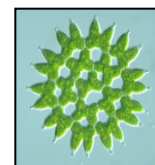
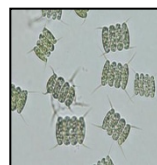
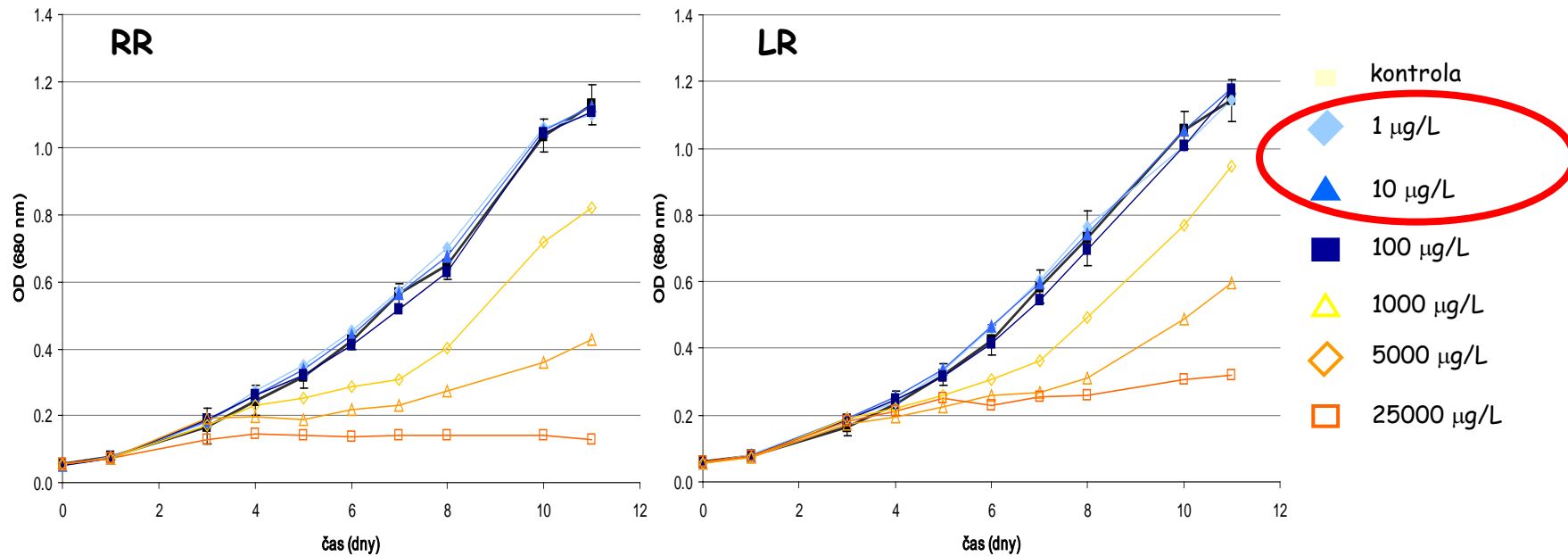
Sinice (*Cyanophyta*)



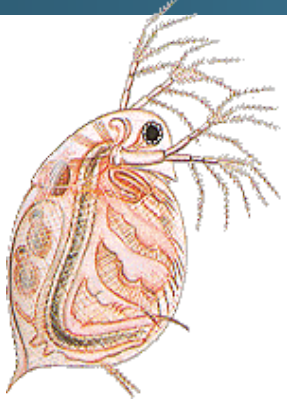
Sinice, cyanotoxiny a řasy



Pseudokirchneriella subcapitata



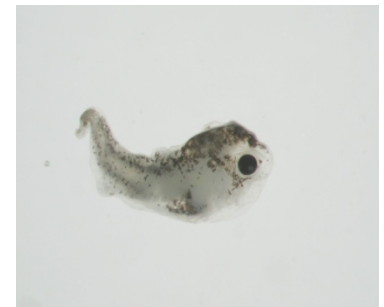
Účinky na živočichy



- planktonní korýši (*Daphnia magna*)
- akutní toxicita, chronická a reprodukční toxicita



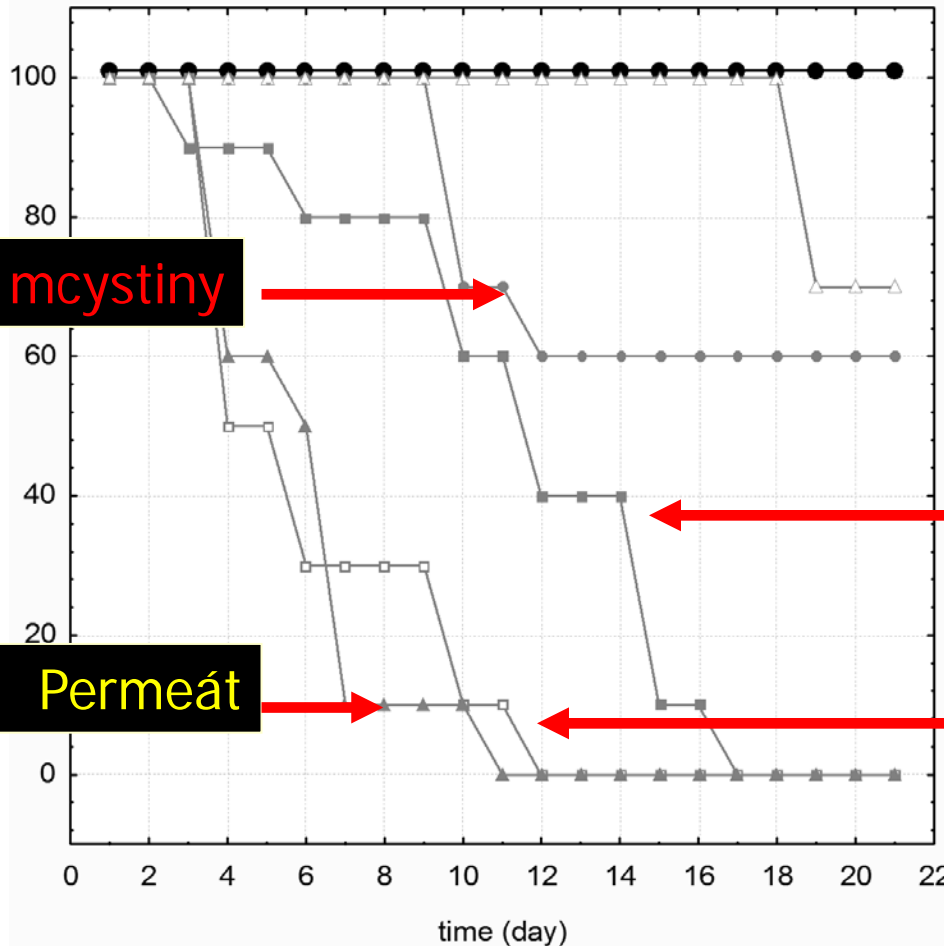
- embrya drápatek (*Xenopus laevis*)
- embryotoxicita, teratogenita



Sinice, cyanotoxiny a zooplankton



Reprodukce



Frakce - mcystiny

Permeát

Kontrola

Extrakt z řas

Celý vod. květ

Extrakt

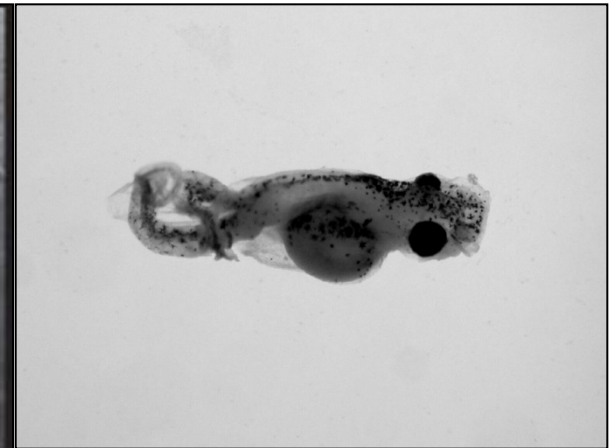
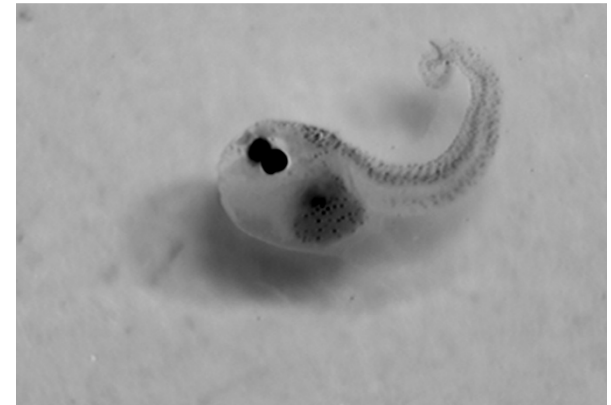
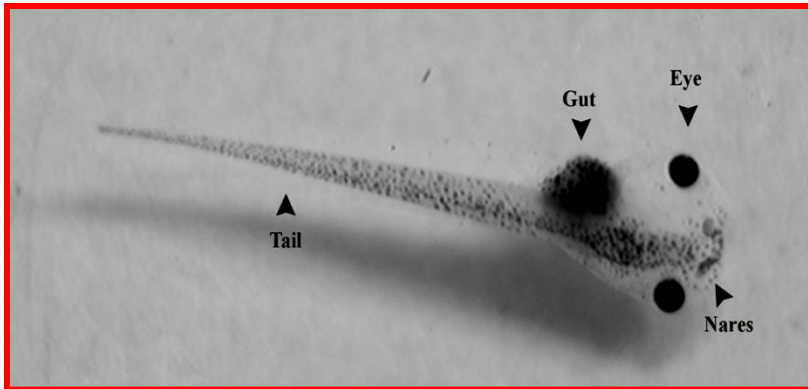
● control
■ BIOM
□ AQ.EXTRACT
▲ C18 PERMEATE
● C18 ELUATE
△ SPINACH

Sinice, cyanotoxiny a vodní obratlovci

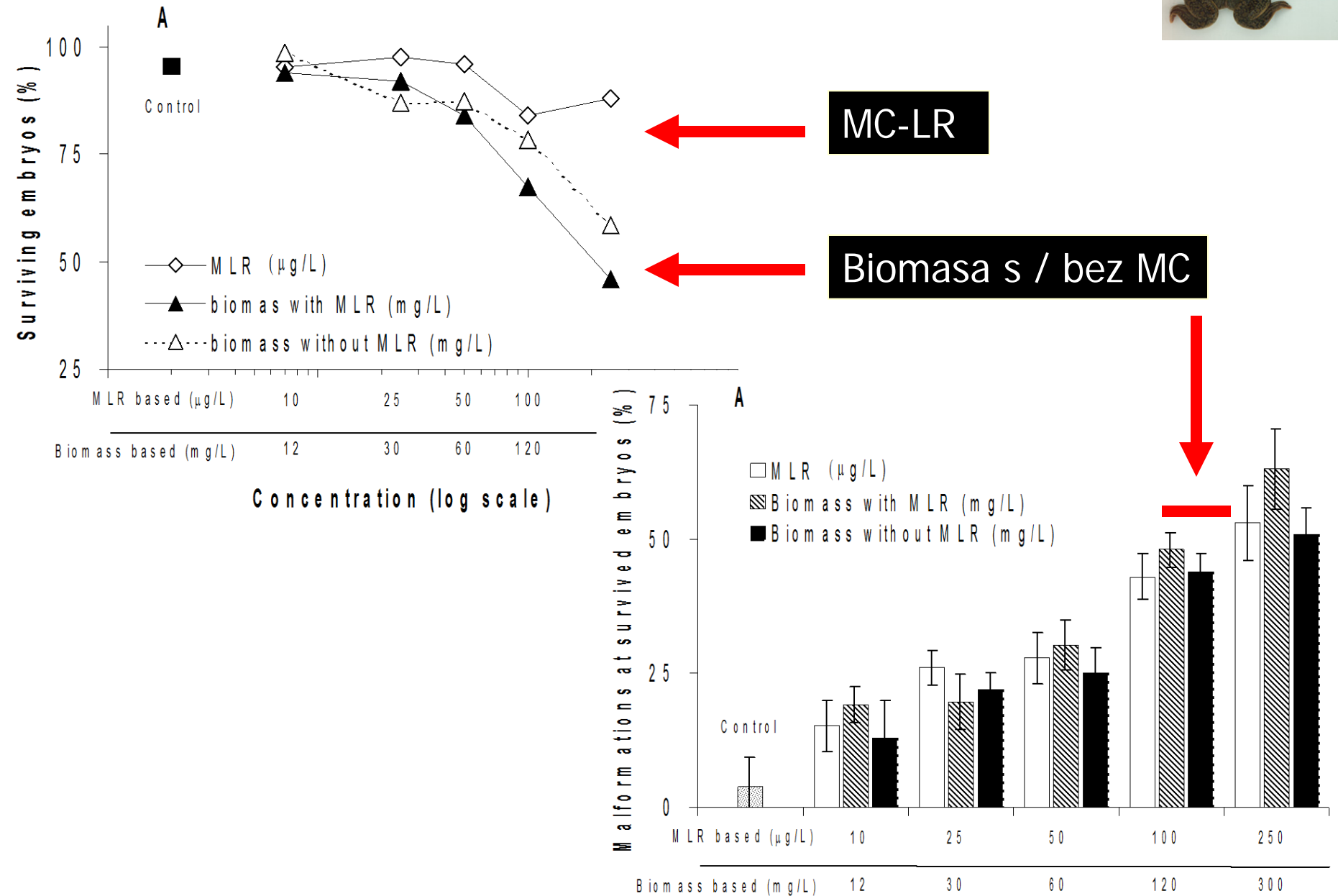
- embryotoxicita, teratogenita



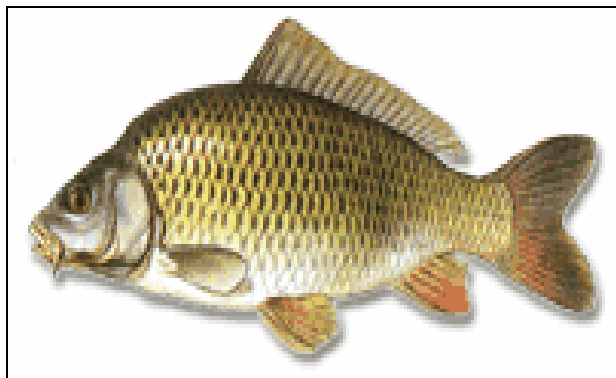
Kontrola



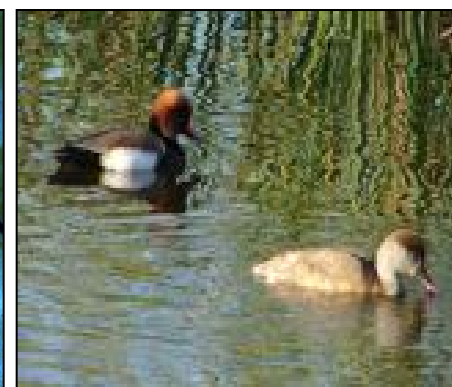
Sinice, cyanotoxiny a vodní obratlovci



Účinky na obratlovce



- Úhyny ryb spojené především se **snížením obsahu kyslíku**



- **Hromadné úhyny ptáků** v různých částech světa spojovány s masovými rozvoji sinic - nejednoznačné důkazy

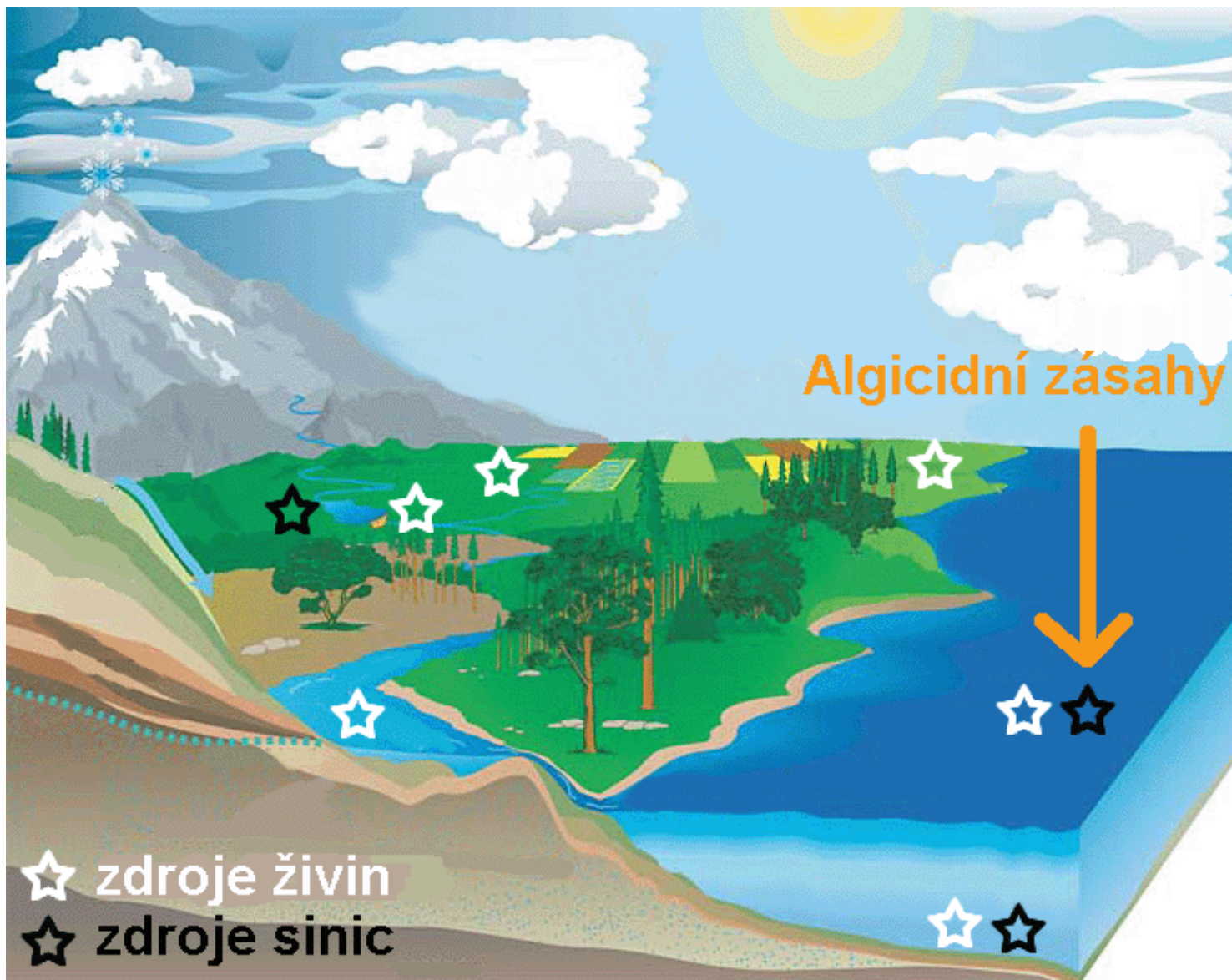
- Většinou **souhrn více faktorů** - paraziti, UV, sinice, patogeny - oslabení populací

Potlačování eutrofizace

Metody omezení masového rozvoje sinic

- Snížení koncentrace živin v povodí nad nádrží -
Odstranění zdrojů z povodí
 - Bodové zdroje - ČOV, odpadní vody
 - Plošné zdroje - eroze půdy, znečištění ovzduší
 - Zákaz fosfátových detergentů (prací prášky ČR 2006, EU 2013)
 - Omezení užití umělých hnojiv
- Snížení koncentrace živin v nádrži
- Odstraňování inokula sinic ze sedimentů, odtěžení sedimentů z nádrží
- Regulace rybí obsádky, Biomanipulace
- Rozšiřování makrofyt (vyšší vodní rostliny)
- Algicidní zásahy

Zdroje fosforu a sinic (nejen) v nádržích



Zdroje fosforu v povodí nad nádrží

Bodové zdroje - lidská sídla (města, vesnice)

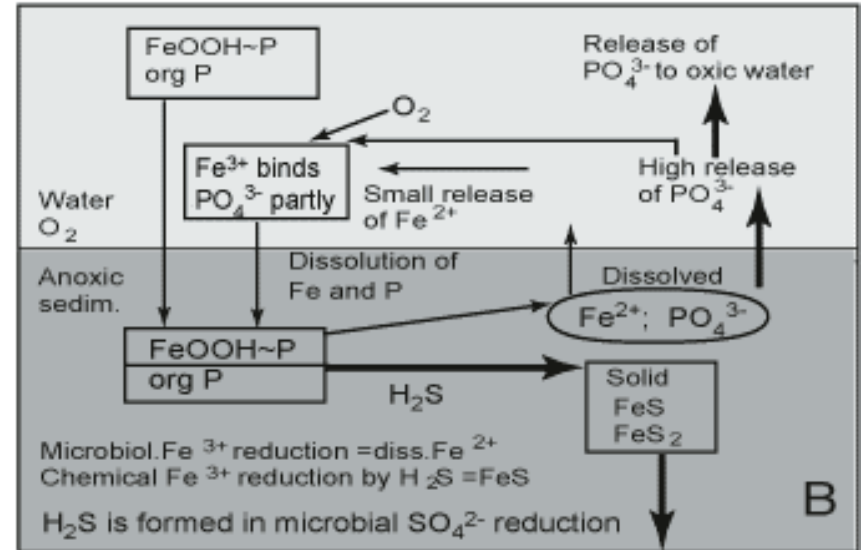
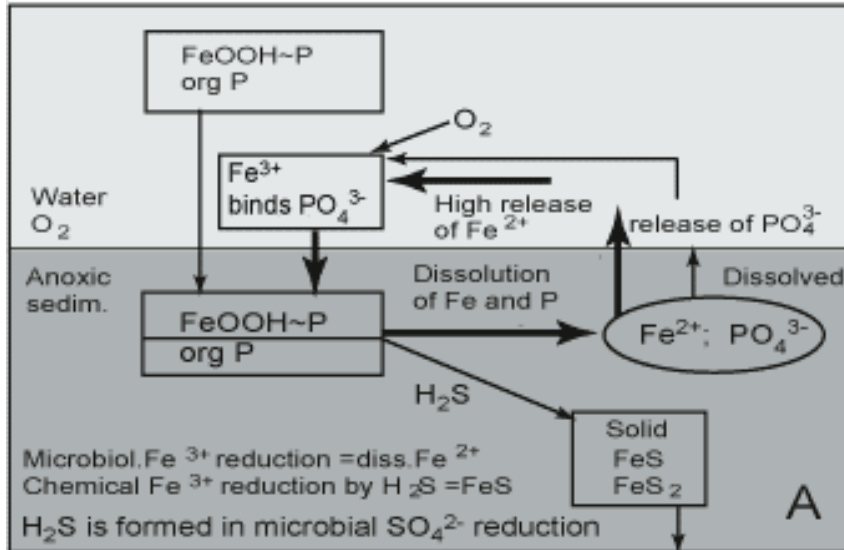
- průmyslové závody
- zemědělské objekty
- čistírny odpadních vod!
- rybníky... atd.

Difuzní zdroje - atmosferický spad

- geologické podloží
- roztroušená sídla
- pole ... atd

Zdroje fosforu v nádrži

- Biomasa - řasy, rostliny, sinice, zooplankton, ryby ...
- Sediment - zásobárna fosforu nádrží
 - zpětné uvolňování do vodního sloupce za anoxických podmínek (role dusičnanů)

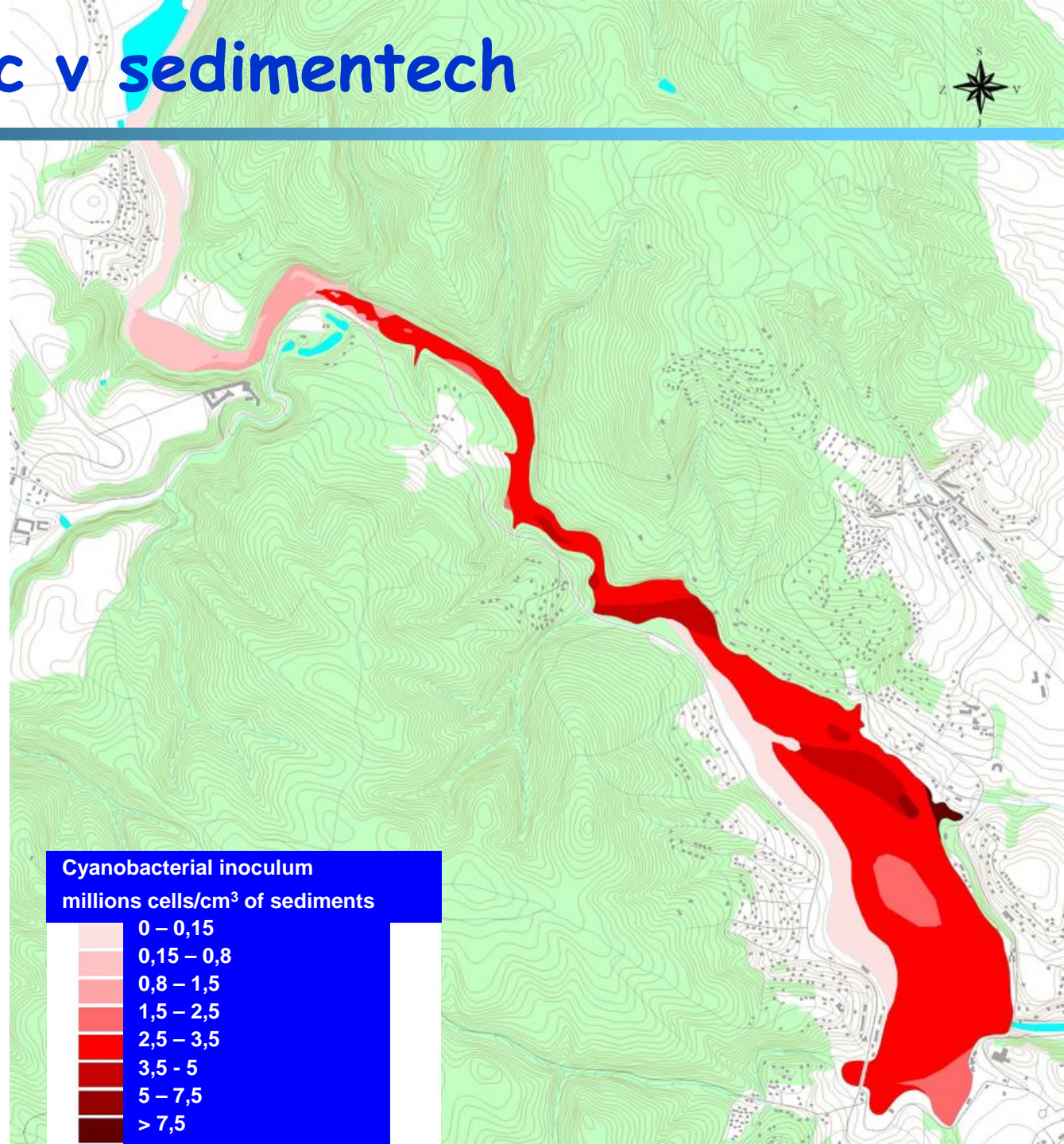


Zdroje sinic

- Sinice jsou přirozenou součástí nádrží, avšak bez „pomoci“ člověka by se nikdy **znovu** nestaly dominantní skupinou autotrofů
- Povodí nad nádrží - rybníky, přehradý s masovým rozvojem sinic
- Sedimenty v nádržích s masovým rozvojem sinic

Inokulum sinic v sedimentech

Brněnská
Přehrada
2002



Snižování koncentrace fosforu v povodí

- Výstavba ČOV s terciálním stupněm čištění
- Zákaz používání fosfátových prášků a mycích prostředků
- Technická protierozní opatření
- Vrstevnicové hospodaření
- Ochranné travní pásy
- Zajištění úniků živin z farem
- Terasy a meze
- Decentralizované čištění odpadních vod
- Nevegetační stabilizace půdy
- Protipovodňová opatření v citlivých oblastech

Snižování koncentrace fosforu v nádrži

- Aplikace železa/hliníku
- Aplikace vápna
- Využití jílu



Látky vážící fosfor aplikovány přímo do vodní nádrže. Fosfor deaktivují a snižují tak jeho dostupnost pro primární producenty.

- řada komerčně využívaných látek ke srážení fosforu z vodního sloupce.
 - založeny na reakcích fosforu s hliníkem, železem, kalcitem (uhličitan vápenatý), hašeným vápnem (hydroxid vápenatý) nebo jílovými částicemi (bentonity, zeolity, modifikované jíly, kaolíny apod.)
- Hypolimnické odpouštění
 - - snížení obsahu živin v nádrži odpouštěním na živiny bohaté hypolimnické vody, i zlepšení kyslíkových poměrů u dna

Ošetření sedimentů

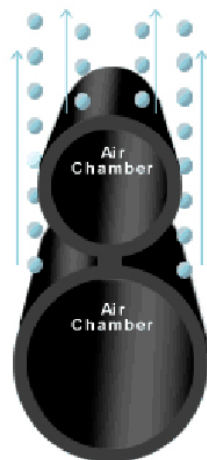
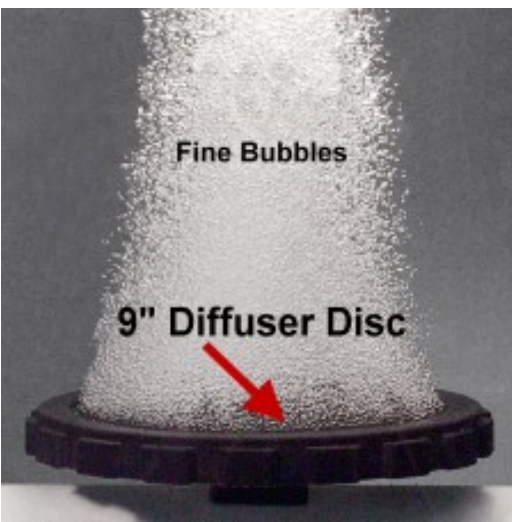
- Překrývání sedimentů
 - aktivní bariéry - materiály které mohou aktivně adsorbovat fosfor (jíly, vápence)
 - pasivní bariéry - inertní materiály, geotextílie, izolační fólie, surový popel, rozdrčené cihly...
- Odstraňování sedimentů - sací bagry
- Oxidace sedimentů - provzdušňování
- Aplikace bakterií

Ošetření sedimentů

Provzdušňovací a okysličovací techniky

teplotní stratifikace - kvůli rozkladu organické hmoty a minimální cirkulaci vody nade dnem mohou vznikat anoxické (bezkyslíkaté) podmínky - uvolnění živin ze sedimentů

- Provzdušňovací jednotky, aerátory, aerační věže



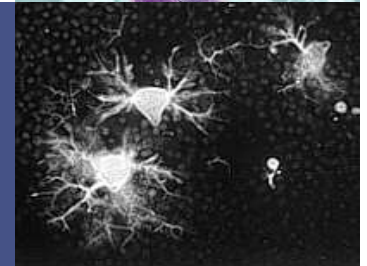
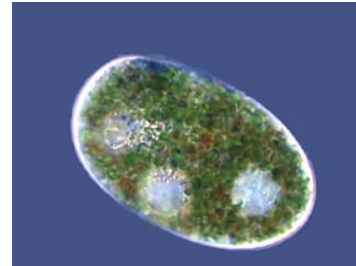
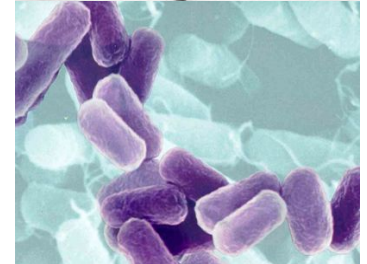
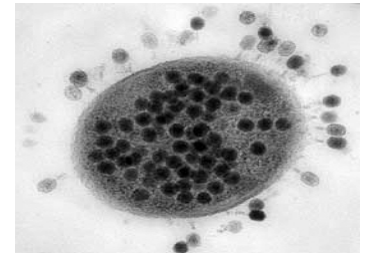
Ošetření sedimentů

- odstranění svrchní vrstvy sedimentů - nejvíc fosforu
- redukce vnitřní zásoby živin v nádrži
- odkryta vrstva s větší kapacitou pro další vázání fosforu.
- odstraněna značná část inokula (dočasně inaktivního stádia) sinic, které je v sedimentu trvale přítomno.



Regulace struktury biotických vztahů

- Využití mikroorganismů pro omezení masového rozvoje sinic
- Viry
- Bakterie
- Řasy
- Prvoci
- Houby a houbové organismy



Biotechnologie sedimentů:

- Mikroorganismy rozkládají organické látky v sedimentech a zvyšují nitrifikaci

Regulace struktury biotických vztahů

- Využití rybí obsádky
- Přímá predace planktofágních ryb - ichtyoeutrofizace (Tilapie?)
- Redukce bentofágních ryb (kapr, candát, cejn)
- Podpora dravých ryb (okoun, štika...) = podpora růstu vyšších rostlin



Regulace struktury biotický vztahů

- Využití makrovegetace
- Podpora rozvoje litorální vegetace → redukce živin (N, P), stabilizace ekosystému
- Odstranění nežádoucích látek (kumulace těžkých kovů, pesticidů aj.)
- Produkce alelopatických látek inhibujících růst sinic (*Myriophyllum* sp.)

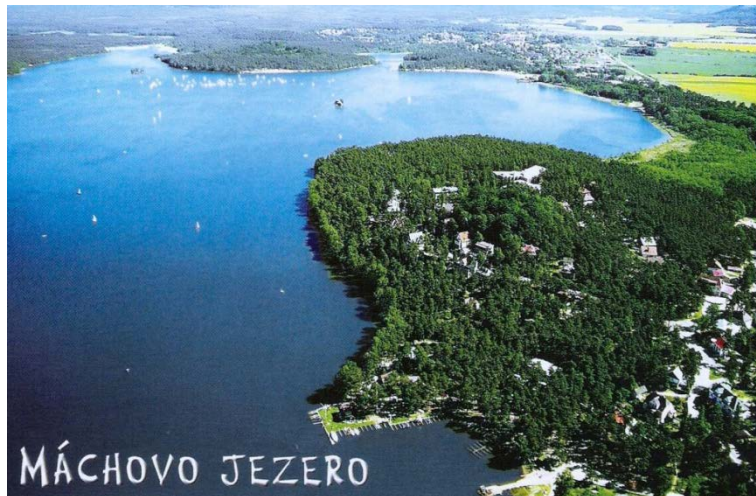


Aplikace algicidních přípravků

Zásahy (pomocí algicidních přípravků) proti autotrofním organismům v eutrofních vodách je finančně náročný a nevede k dlouhodobým efektům pokud nejsou odstraněny živiny v povodí nad nádrží! Ale...

Proč se tedy provádí algicidní zásahy?

- Máchovo jezero
- Založeno Karlem IV 1366
- Rozloha 284 ha
- 1928 otevřena první pláž
- Denně návštěva až 30.000 lidí za účelem rekreace



Aplikace přípravků sice nemůže vyřešit problém Máchova jezera, může ovšem snížit zdravotní rizika rekreatantů a udržet turistický ruch

Algicidní zásahy

• Výhody

- Rychlý účinek
- Relativně levné
- Snadná manipulace
- Dostupnost

• Nevýhody (Rizika)

- Toxicita pro necílové organismy
- Akumulace v životním prostředí
- Vznik rezistence
- Kyslíkový deficit na dně nádrže
- Uvolňování toxinů

Algicidní látky

- Přírodní látky - ječná sláma, Myriophyllum, výluhy rostlin (listový opad)
- Algicidy první generace - skalice modrá, dusičnan stříbrný, manganistan draselný
- Algicidy druhé generace - většinou komerční přípravky biologicky rozložitelné, selektivní vůči řasám/sinícím, nezanechávají rezidua v ekosystému
- Koagulanty - síran hlinitý, polyaluminium chlorid, síran železitý (snižují obsah živin ve sloupci, schopny i odstraňovat buňky sinic)

Jak na toxické sinice ?

Neexistuje univerzální návod

- kombinace metod

- „specifický problém“ podle nádrže