

**VÝZKUMNÝ ÚSTAV
VODOHOSPODÁŘSKÝ
T.G. MASARYKA**

veřejná výzkumná instituce



**Výzkumný ústav Silva Taroucy pro
krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i.**

Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek

**Mgr. Silvie Semerádová, Doc. RNDr. Iva Hůnová, CSc., Doc.
RNDr. Ivan Suchara, CSc., RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.,
Ing. František Sýkora, Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D., Ing. Julie
Sucharová, Ph.D., Ing. Marie Holá**

SOUHRNNÁ VÝZKUMNÁ ZPRÁVA – projekt SS010100231

Praha, duben 2023

T A Program Prostředí pro život

Č R

Tento projekt je realizován s finanční podporou Technologické agentury České republiky v rámci Programu na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje Prostředí pro život.

Autoři

Mgr. Silvie Semerádová¹

Ing. Tomáš Mičaník, Ph.D.¹

Ing. František Sýkora¹

RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.

Doc. RNDr. Iva Hůnová, CSc.²

Doc. RNDr. Ivan Suchara, CSc.³

Ing. Julie Sucharová, Ph.D.³

Ing. Marie Holá³

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.¹

Český hydrometeorologický ústav²

Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i.³

Obsah

1	Úvod	7
1.1	Úvod	7
1.2	Literatura	8
2	Postupy pro stanovení atmosférické depozice a sestavení map depozice	8
2.1	Souhrn	8
2.2	Úvod	9
2.3	Atmosférická depozice benzo[a]pyrenu.....	9
2.4	Atmosférická depozice vybraných těžkých kovů.....	12
2.5	Literatura	17
3	Alternativní postup pro stanovení atmosférické depozice včetně jeho ověření v terénu	18
3.1	Biomonitoring.....	18
3.2	Provedení kampaní.....	18
3.3	Výsledky.....	20
3.4	Závěr	21
3.5	Literatura	23
4	Terénní část projektu – analýza srážek a povrchových vod	25
4.1	Výběr území.....	25
4.1.1	Lokalita Suchý potok.....	25
4.1.2	Lokalita Lesní potok.....	29
4.1.3	Lokalita Souš.....	32
4.2	Plán a provedení kampaní	34
4.3	Výsledky monitoringu jednotlivých kampaní	40
4.3.1	Lokalita Bystřice – Suchý potok	40
4.3.2	Lokalita Košetice – Lesní potok	46
4.3.3	Lokalita Desná – Hřebový potok.....	52
4.3.4	Epizoda depozice písku ze Sahary	55
4.3.5	Výpočty a závěry odvozené z terénní kampaně	57
4.4	Závěr	63
4.5	Literatura	64
5	Návrh vyhodnocení rizika dopadu atmosférické depozice na vodní prostředí	64
5.1	Cíl	64
5.2	Způsob vyhodnocení	64
5.3	Vstupní data	65
5.4	Postup.....	66
5.5	Příklad výpočtu	68

5.6	Výsledky.....	68
5.7	Závěr.....	73
5.8	Literatura.....	73
6	Výstupy projektu.....	74
7	Závěr.....	76
8	Příloha I.....	77
1	Úvod.....	78
2	Vlastnosti zájmových látek.....	78
2.1	Arsen.....	78
2.2	Kadmium.....	79
2.3	Rtuť.....	80
2.4	Olovo.....	86
2.5	Benzo(a)pyren.....	87
3	Geochemický koncepční model prostupu kontaminantů prostředím.....	87
3.1	Zdroje a propady.....	88
3.2	Transportní procesy a interakce.....	90
3.2.1	Transportní procesy.....	90
3.2.2	Interakce kontaminantů.....	92
3.2.3	Rozpuštění primárních a srážení sekundárních minerálních fází.....	92
3.2.4	Výměna kationtů (kovy).....	93
3.2.5	Povrchová komplexace na vodnatých hydroxidech železa.....	93
3.2.6	Hydrofobní sorpce na přírodní organické hmotě (PAU).....	94
3.3	Vlastnosti prostředí.....	95
4	Shrnutí.....	95
4.1	Geochemický koncepční model.....	95
4.2	Rtuť.....	97

1 Úvod

1.1 Úvod

Cílem projektu TA ČR SS01010231 „Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek“ bylo prohloubení znalostí v oblasti interakce jednotlivých složek životního prostředí a konkrétněji vytvořit postupy a podklady, které mohou být využity v procesu plánování podle Rámcové směrnice o vodách (2000/60/EU).

Rámcová směrnice o vodách ukládá členským zemím EU v pravidelných šestiletých cyklech hodnotit stav podzemních a povrchových vod. V případech nedosažení dobrého chemického a/nebo ekologického stavu je potřeba určit významné vlivy způsobující toto nedosažení a navrhnout a realizovat opatření pro zlepšení stavu.

Z hodnocení stavu útvarů povrchových vod, které v ČR probíhá od roku 2009 podle české legislativy ve tříletých cyklech, opakovaně vychází vysoký podíl vodních útvarů nedosahujících dobrého chemického stavu v případě některých prioritních látek podle Směrnice 2013/39/EU a dobrého ekologického stavu v případě některých specifických nebezpečných látek podle příslušných metodik. Nedosažení dobrého stavu pro některé skupiny látek je zaznamenáno v mnoha případech i ve vodních útvarech, kde lze většinu možných antropogenních vlivů vyloučit a u nichž je tedy možným hlavním vlivem přenos znečištění do vodního prostředí z ovzduší prostřednictvím atmosférické depozice. Mezi tyto skupiny patří zejména těžké kovy a polycyklické aromatické uhlovodíky.

Navrhnout a realizovat opatření na znečištění přenesené do vodního prostředí z ovzduší je obtížné bez podrobné znalosti problematiky, proto bylo pro tuto oblast v Národních plánech povodí, schválených 21.12.2015 navrženo opatření celorepublikového rozsahu *CZE208001 - Snižování znečištění v atmosférické depozici*.

Projekt vychází z metodiky Vyskoč 2014, která mimo jiné na základě dostupných dat navrhuje postupy pro posouzení rizikovitosti útvarů povrchových vod z hlediska atmosférické depozice. Hlavním problémem této části metodiky byla nedostupnost aktuálních a plošných dat a neověřenost postupů k jejich využití.

Doplnění dat a postupů probíhalo v rámci projektu pomocí několika činností, které jsou shrnuty v této výzkumné zprávě. Výzkumná zpráva je členěna podle hlavních výzkumných činností, jimiž jsou:

1. stanovení atmosférické depozice pro území celé České republiky jako výchozí bod pro další hodnocení vlivů a zároveň vyvinutí postupů, které bude možné aplikovat na aktuální data za účelem stanovení aktuální depozice a posouzení vývoje
2. terénní ověření atmosférické depozice a její souvislosti s jakostí vody v terénu se snahou vyhodnotit kromě aktuálního stavu také ovlivňující faktory
3. porovnání atmosférické depozice s reálnými možnostmi způsobení nedosažení dobrého stavu vod
4. zpracování geochemického modelu prostupnosti přírodního prostředí pro znečištění z atmosférické depozice na základě řešerše

Na začátku projektu byly vybrány látky, jimž byla především věnována pozornost. Kritériem bylo, že látka způsobuje nedosažení dobrého stavu povrchových vod alespoň u jednoho útvaru a že patří do skupiny těžkých kovů nebo polycyklických aromatických uhlovodíků. V terénní části projektu bylo pro různé matrice sledováno širší spektrum látek mj. i polychlorované bifenylly a větší počet kovů. Pro mapy celé republiky byl naopak jako zástupce skupiny PAU vybrán pouze benzo[a]pyren. Nebyla zpracována

mapa rtuti v rozsahu republiky, a to z důvodů nedostatku metod a dat, které by bylo možné použít. Kvůli jejím specifickým vlastnostem byla rtuť věnována samostatná kapitola v geochemickém koncepčním modelu.

1.2 Literatura

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky.

DURČÁK, M. Metodika hodnocení ekologického stavu útvarů povrchových vod tekoucích (kategorie řeka) – specifické znečišťující látky. Metodika VÚV TGM, v. v. i. Praha: VÚV TGM, v. v. i., 2011. 11 s.

VYSKOČ, P., PRCHALOVÁ, H., MIČANÍK, T., ROSENDORF, P., KRISTOVÁ, A., SVOBODOVÁ, J., KODEŠ, V. Metodika hodnocení dopadu emisí na vodní prostředí. Certifikovaná metodika. 2014. 166 s.

2 Postupy pro stanovení atmosférické depozice a sestavení map depozice

Iva Hůnová

Český hydrometeorologický ústav, Praha

2.1 Souhrn

V rámci řešení tříletého projektu TAČR v letech 2020–2022 Český hydrometeorologický ústav (dále ČHMÚ) připravil mapy atmosférické depozice vybraných látek, které se mohou podílet na znečištění vodního prostředí. Konkrétně byly připraveny mapy depozice pro:

- (i) benzo(a)pyren (BaP) – suchá atmosférická depozice a
- (ii) vybrané těžké kovy (TK), a to konkrétně pro olovo (Pb), kadmium (Cd), arsen (As) a nikl (Ni) – suchá, mokrá a celková atmosférická depozice.

Mapy depozice pro území České republiky byly zhotoveny pro kalendářní roky 2012, 2015 a 2019, tak aby odrážely vývoj depozice v čase, a byly připraveny v podrobném prostorovém rozlišení 1 x 1 km. Celkem byly připraveny 3 mapy pro BaP a 36 map pro jednotlivé TK. Mapy byly předány VÚV v předem domluveném gridu, tak aby mohly být využity k následným analýzám, i jako obrázky, k vystavení na webové stránce projektu.

V rámci řešení projektu se autorskému týmu ČHMÚ podařilo nad rámec předem deklarovaných výsledků publikovat v mezinárodních impaktovaných časopisech dva články, které představují metodiku přípravy těchto map i komentář k výsledkům prostorového rozložení depozičních toků jednotlivých znečišťujících látek. První článek se zabývá problematikou depozice BaP (Hůnová et al., 2022), druhý depozicí Pb a Cd (Hůnová et al., 2023).

Kromě vlastního mapování depozice poskytl ČHMÚ VÚKOZu vyžádané modelové údaje o atmosférické depozici vybraných látek pro porovnání s hodnotami naměřenými VÚKOZem pomocí odebraných vzorků mečů.

2.2 Úvod

Atmosférická depozice představuje přenos znečišťujících příměsí z ovzduší k zemskému povrchu. Na jedné straně tak přispívá k samočištění atmosféry a odstraňování látek, které by se zde jinak kumulovaly, na druhé straně je ovšem vstupem znečišťujících látek do životního prostředí včetně hydrosféry.

Cílem práce ČHMÚ v projektu TAČR SS01010231 bylo vytvořit mapy prostorového rozložení depozičních toků vybraných látek, které mohou významným způsobem poškozovat životní prostředí, v časové řadě naznačující vývoj těchto vstupů do prostředí v měnících se podmínkách místního klimatu. Pro projekt byly vybrány následující látky: (i) benzo[a]pyren (dále BaP) jako indikátor znečištění polyaromatickými uhlovodíky, a (ii) olovo (Pb), kadmium (Cd), arsen (As) a nikl (Ni) zastupující skupinu těžkých kovů. Všechny tyto látky jsou známy svými toxickými nebo karcinogenními účinky na člověka, a proto je potřeba jim věnovat zvláštní pozornost. Z toho důvodu jsou pro ně v ČR v souladu s evropskou legislativou stanoveny imisní limity pro ochranu zdraví, jejich imisní koncentrace jsou dlouhodobě sledovány v rámci národní monitorovací sítě provozované ČHMÚ, data jsou shromažďována v informačním systému kvality ovzduší (SKO) ČHMÚ a výsledky měření imisních koncentrací jsou hodnoceny v rámci každoročně zpracovávaných grafických ročenek publikovaných ČHMÚ a volně dostupných na webové stránce ČHMÚ (https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/grafroc_CZ.html).

Pro tvorbu map atmosférické depozice byla použita dlouhodobá měření ČHMÚ, opírající se o imisní koncentrace těchto látek nutné ke kvantifikaci suché depozice, a dále sledování chemického složení srážek pro kvantifikaci mokré vertikální depozice. Metodika tvorby map byla popsána v dílčích ročních projektových zprávách, v publikacích, které vznikly v souvislosti s řešením tohoto projektu (Hůnová et al., 2022, 2023) a je k dispozici ke stažení i na webové stránce projektu (https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/atmosferickadepozice/docvystupy/mapydep/Methodika_map_CHMU.pdf). Finální mapy jsou zpracovány v prostorovém rozlišení 1 x 1 km a představují depozici na území České republiky v kalendářních letech 2012, 2015 a 2019. Ze všech 39 map depozice vytvořených v rámci projektu jsou v této Závěrečné zprávě uvedeny pouze některé s cílem ukázat pokles či vzestup depozičních toků na našem území v období 2012–2019.

2.3 Atmosférická depozice benzo[a]pyrenu

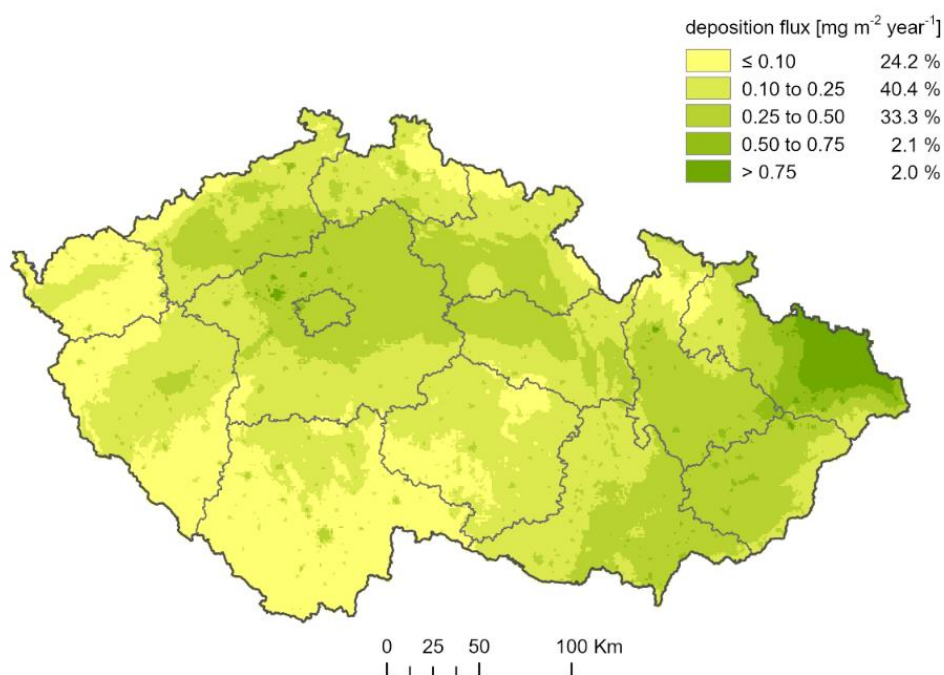
BaP, $C_{20}H_{12}$, patří do skupiny polyaromatických uhlovodíků (PAU), hydrofobních organických polutantů s komplexní chemickou strukturou sestávající z několika benzenových jader (Seinfeld, Pandis, 1998). Vzhledem ke své částečné volatilitě mohou být PAU přítomny v ovzduší ve formě plynné nebo vázané na částice. BaP je vedlejším produktem nedokonalého spalování organických látek při teplotách 300–600 °C. Hlavními emisními zdroji BaP jsou lokální topeniště, automobilová doprava, spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách a průmysl.

Prostorová distribuce suché atmosférické depozice BaP pro kalendářní roky 2012, 2015 a 2019 je znázorněna na **Obr. 2.1.–2.3.** Pro depozici neexistují, na rozdíl od imisních limitů, žádné prahové či dokonce legislativně zakotvené depoziční limity, klasifikace byla tedy zvolena pouze na základě rozmezí hodnot depozičních toků, tak aby mapy byly přátelské pro uživatele a navzájem mezi sebou dobře srovnatelné. Z obrázků je patrné, že depozice BaP v průběhu let klesá, nicméně nejzatíženější oblastí stále zůstává širší oblast Ostravska ovlivňovaná nejen místními emisními zdroji, ale i zdroji z vysoce

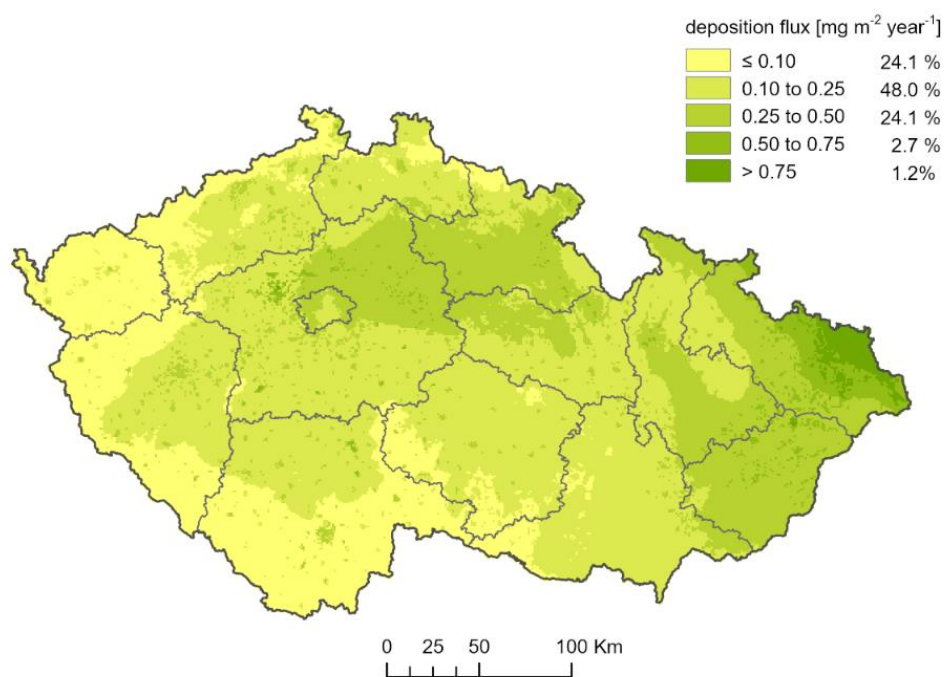
industrializovaného regionu polského Slezska. Pro názornější vyjádření změn v depozici BaP mezi roky 2012 a 2019 prezentujeme mapku na **Obr. 2.4**. Temně zelenou barvou je vyznačen největší pokles depozice BaP na Ostravsku, Dražanské vrchovině a Chřibech, na Mostecku a v širší oblasti severozápadního okraje Prahy. Vůbec největší pokles byl zaznamenán severovýchodně od Bohumína, na hranici s Polskem. Naopak k mírnému zvýšení depozice BaP došlo v okolí Železného Brodu, Trutnova, Náchoda a Broumova v severních Čechách a na Českobudějovicku v jižních Čechách. Asi na 45 % území ČR pak depozice BaP zůstává nezměněná.

Depozice BaP v podstatě kopíruje prostorové rozložení imisních koncentrací BaP (ČHMÚ, 2020), depoziční rychlost BaP ($v_d = 0,89 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), vycházející z modelu EMEP (Gusev et al., 2005; Gusev, 2020) je totiž pro celé území ČR jednotná. Jsme si vědomi toho, že jde o značné zjednodušení, a že depoziční rychlost závisí na mnoha faktorech a mění se jak prostorově tak i v průběhu času (Hůnová, 2022), nicméně jde o to nejlepší, co zatím máme k dispozici.

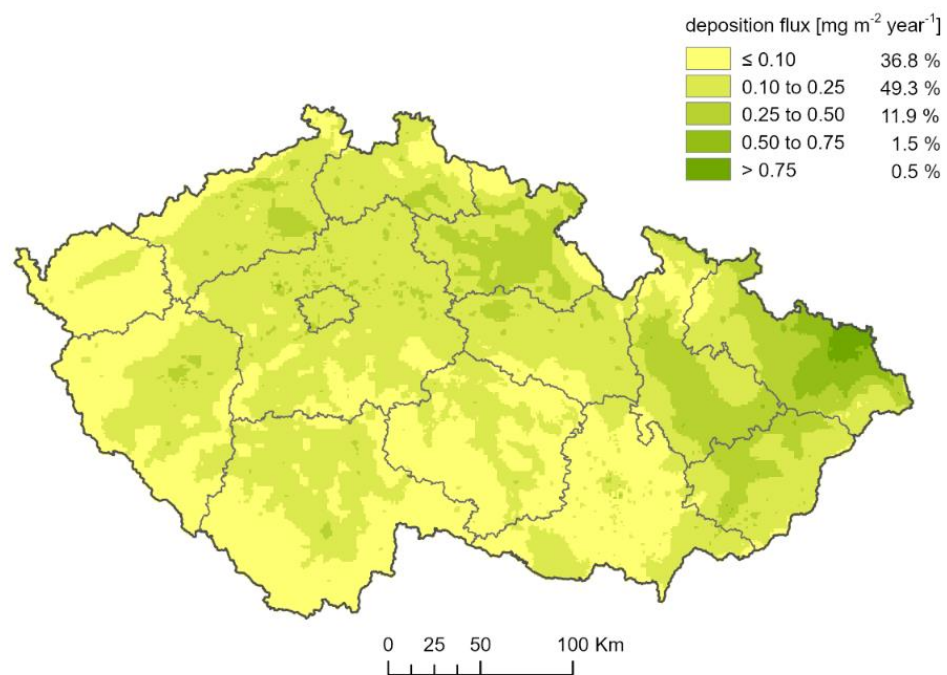
Zjednodušením je i fakt, že pro BaP prezentujeme pouze suchou depozici. Vzhledem k tomu, že koncentrace BaP v atmosférických srážkách se měří v ČR pouze na jediné lokalitě, observatoři ČHMÚ v Košeticích na Českomoravské vysočině, nejsou k dispozici vstupní údaje, které by umožnily mapu mokré depozice BaP vytvořit. Nicméně dle detailní rešerše odborné literatury, která byla v rámci projektu provedena, i na základě souběžného měření koncentrací BaP ve srážkách i imisích v jediné lokalitě v Košeticích, je možné s vysokou pravděpodobností předpokládat, že v klimatických podmínkách střední Evropy v případě BaP tvoří suchá depozice zcela dominantní podíl depozice celkové (Keyte et al., 2013).



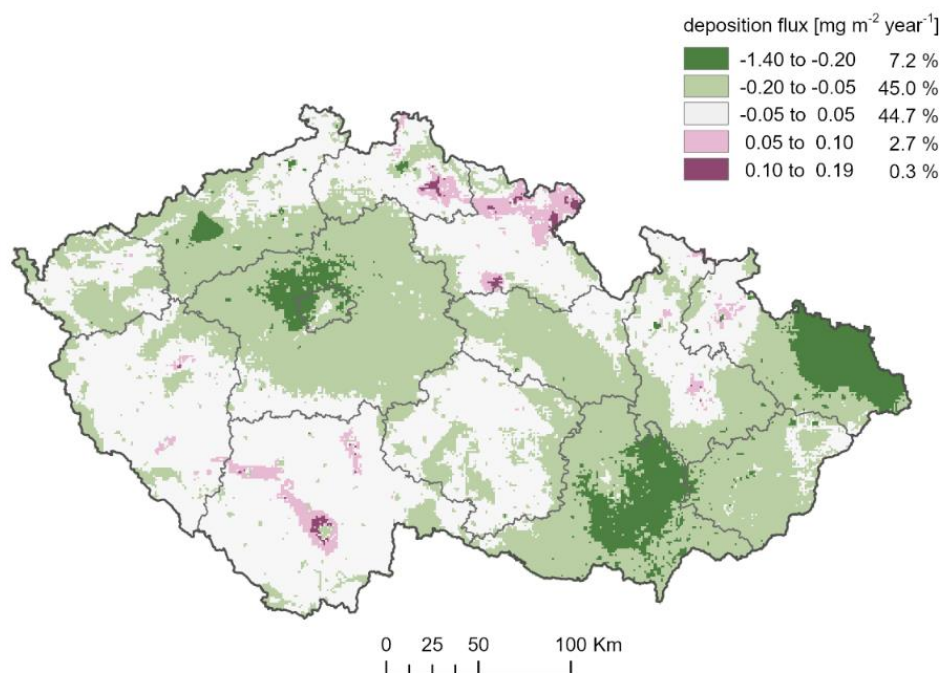
Obr. 2.1. Mapa suché atmosférické depozice BaP v ČR, 2012



Obr. 2.2. Mapa suché atmosférické depozice BaP v ČR, 2015



Obr. 2.3. Mapa suché atmosférické depozice BaP v ČR, 2019



Obr. 2.4. Rozdílová mapa suché atmosférické depozice BaP v ČR, rozdíl v depozičních tocích mezi roky 2012 a 2019

2.4 Atmosférická depozice vybraných těžkých kovů

Na rozdíl od BaP byly připraveny mapy depozice těžkých kovů (dále TK) pro složku nejen suchou, ale i mokrou, a mapy celkové depozice pak vznikaly jako součet suché a mokré depozice. Map bylo tedy vytvořeno celkem 36: pro každý z kovů (Pb, Cd, As a Ni) pro každý uvažovaný kalendářní rok (2012, 2015 a 2019) tři dílčí mapy – pro suchou, mokrou a celkovou depozici. V následujících obrázcích (**Obr. 2.5–2.12**) jsou uvedeny pouze mapy celkové atmosférické depozice (pro každý z kovů pro rok počáteční (2012) a konečný (2019)). Obrázky všech map jsou přitom pro zájemce k dispozici na webových stránkách projektu (<https://heis.vuvv.cz/>).

Mapy suché depozice byly připraveny na základě tzv. inferenční metody (Seinfeld, Pandis 1998; Wesely, Hicks, 2000), tedy znásobením průměrné roční imisní koncentrace uvažovaného TK a jeho příslušné průměrné roční depoziční rychlosti. Depoziční rychlosti pro Pb a Ni jsou používány dlouhodobě na základě dříve provedené rešerše odborné literatury, hodnoty depozičních rychlostí pro As a Ni vycházely z údajů poskytnutých modeláři EMEP na základě specifického běhu modelu EMEP pro území ČR (Gusev, 2022). Konkrétně byly pro TK použity následující hodnoty depozičních rychlostí:

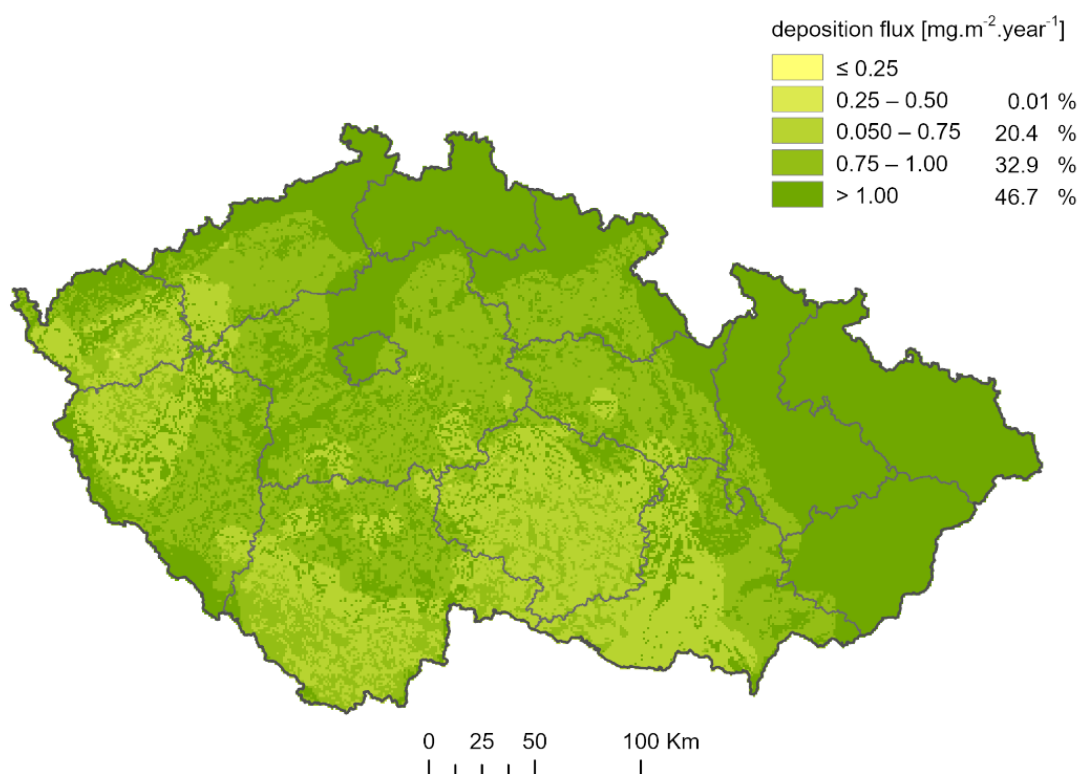
- Pb: 0,25 cm.s-1 (les), 0,08 cm.s-1 (území mimo les)
- Cd: 0,27 cm.s-1 (les), 0,1 cm.s-1 (území mimo les)
- As: 0,57 cm.s-1 (les), 0,07 cm.s-1 (území mimo les)
- Ni: 0,52 cm.s-1 (les), 0,09 cm.s-1 (území mimo les)

Mapy mokré depozice jednotlivých TK byly konstruovány z pole koncentrací TK ve srážkách (na základě průměrných ročních koncentrací vážených srážkovým úhrnem vypočtených z naměřených

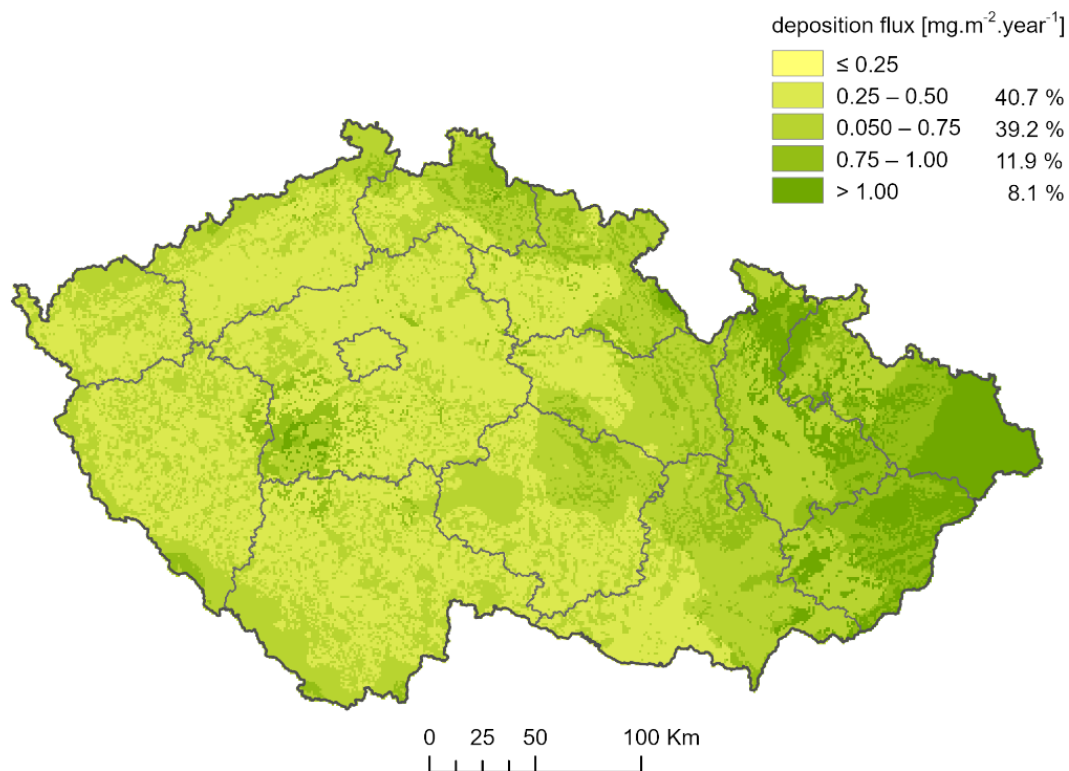
údajů) a z pole ročních srážkových úhrnů, které bylo vytvořeno na základě údajů ze 750 srážkoměrných stanic ČHMÚ se zohledněním vlivu nadmořské výšky na množství srážek. Prostorové rozlišení všech map je 1 x 1 km. Bližší informace k metodice jsou na webové stránce projektu (<https://heis.vuv.cz/>) a v článku Hůnová et al. (2023).

Z podrobné analýzy prezentované v článku Hůnová et al. (2023) vyplývá, že depozice jak u Pb, tak u Cd v ČR v letech 1996–2021 podstatně poklesla, a to přibližně 10krát, s tím, že depozice Cd je v absolutních hodnotách řádově nižší než u Pb. V obou případech dominovala mokrá cesta depozice nad cestou suchou. Pokles depozice je důsledkem snížení emisí TK v ČR i okolních zemích a je v souladu s klesajícími trendy imisních koncentrací TK v Evropě. Prostorová distribuce atmosférické depozice Pb a Cd ukazuje vyšší zatížení severní části území ČR v porovnání s částí jižní, přičemž rozsah znečištěných regionů se v průběhu času podstatně zmenšoval.

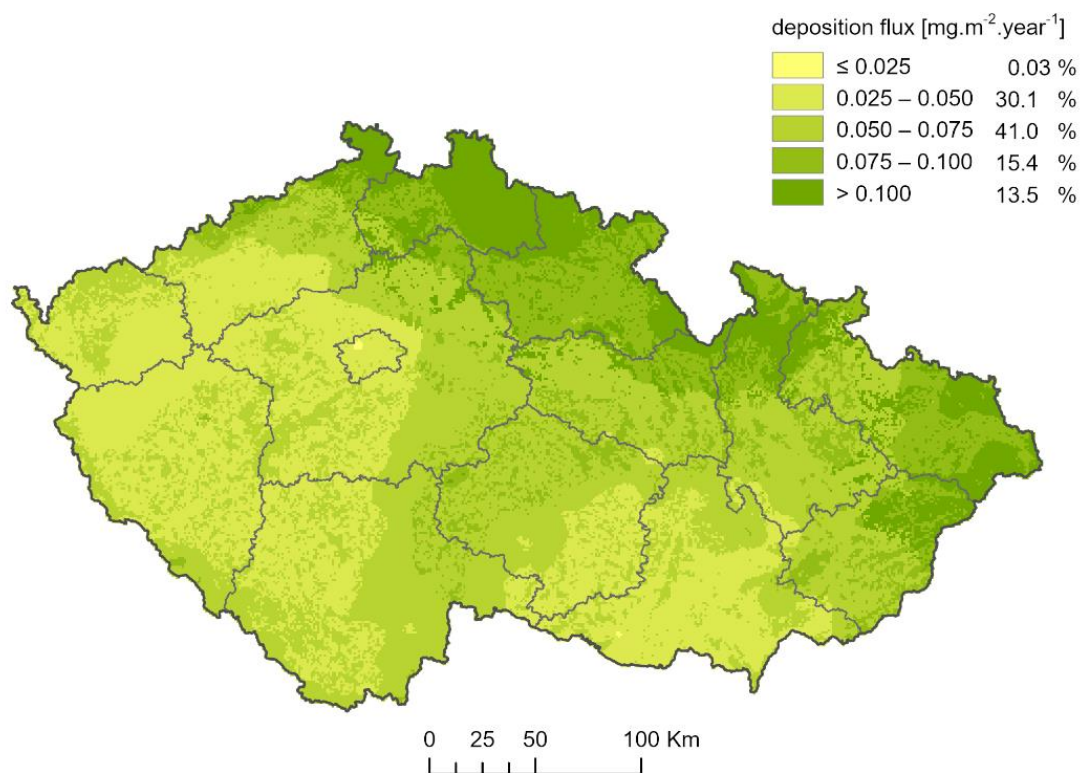
Co se týká atmosférické depozice As a Ni, které nebyly hodnoceny v samostatné publikaci, v období 2012–2019 došlo u As ke snížení depozice (**Obr. 2.9. a 2.10.**). U Ni tomu je naopak, celková depozice vzrostla (**Obr. 2.11. a 2.12.**), což souvisí se zvýšením mokré depozice Ni, zatímco depozice suchá zůstala obdobná. Pro zvýšení depozice Ni není v současné době k dispozici žádné vysvětlení.



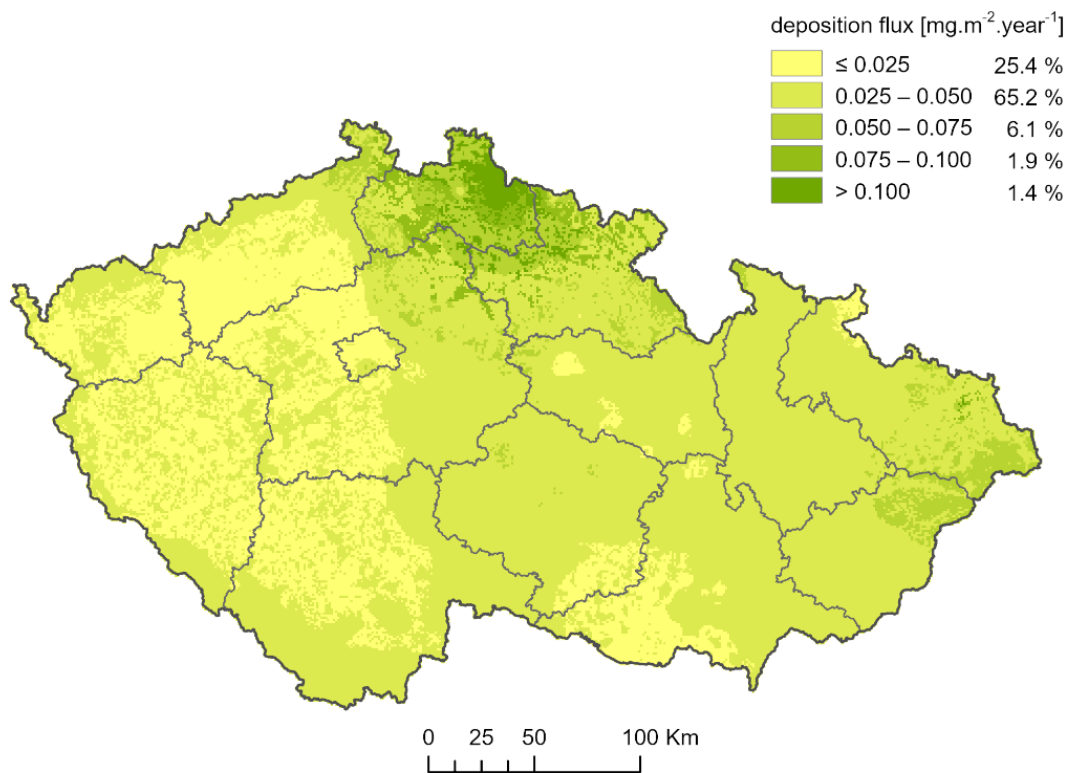
Obr. 2.5. Mapa celkové atmosférické depozice Pb v ČR, 2012



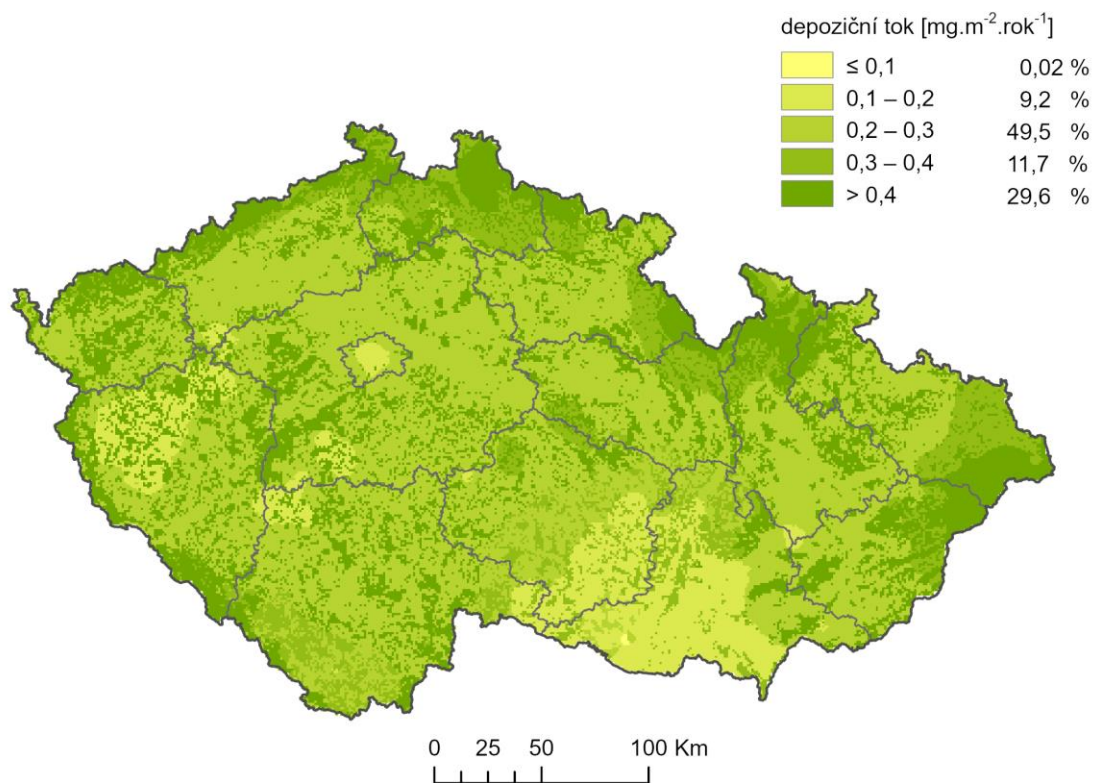
Obr. 2.6. Mapa celkové atmosférické depozice Pb v ČR, 2019



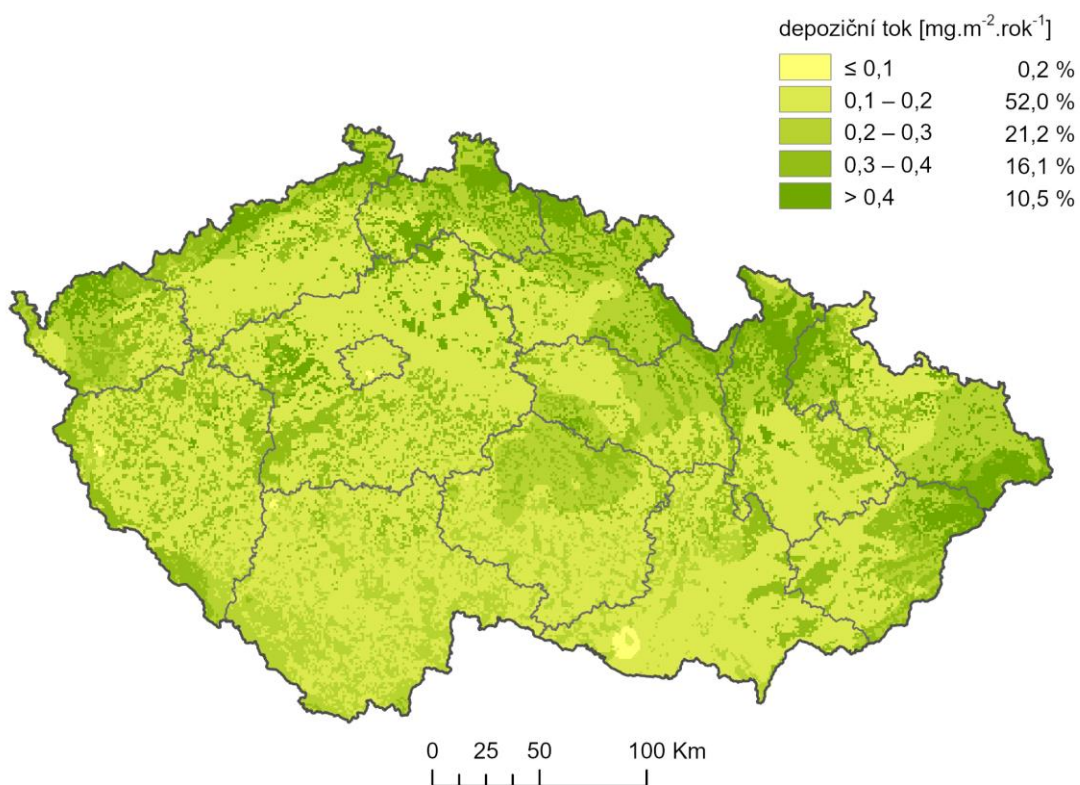
Obr. 2.7. Mapa celkové atmosférické depozice Cd v ČR, 2012



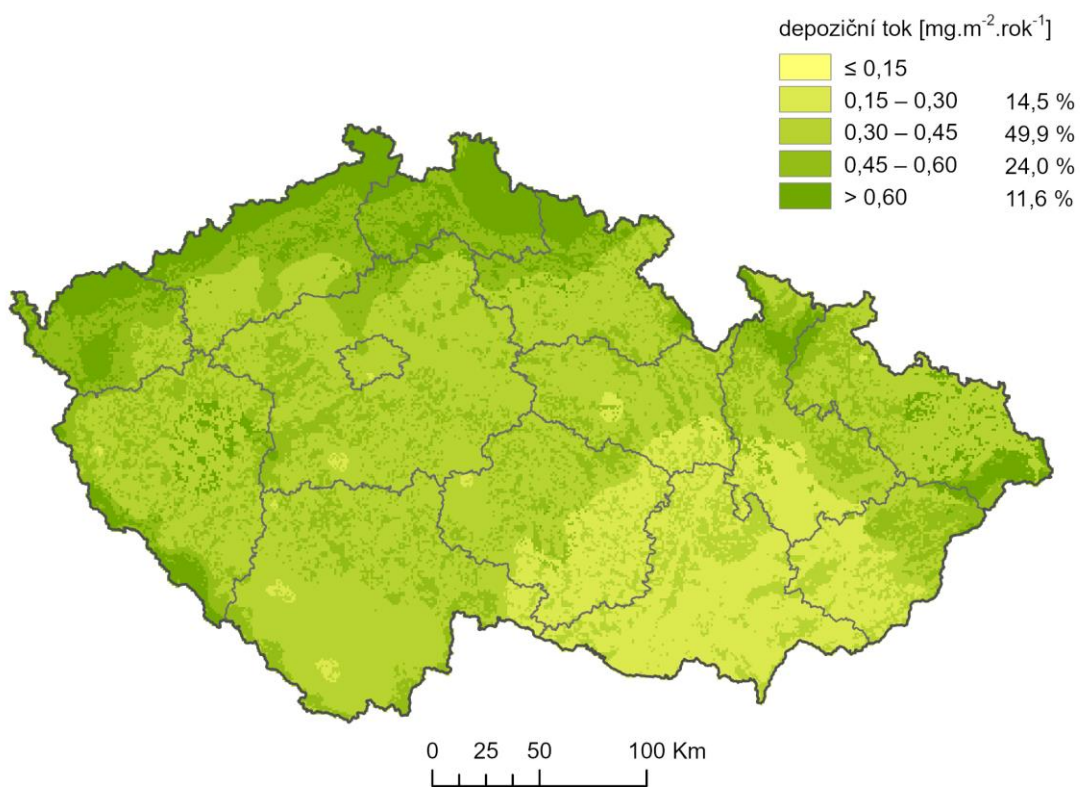
Obr. 2.8. Mapa celkové atmosférické depozice Cd v ČR, 2019



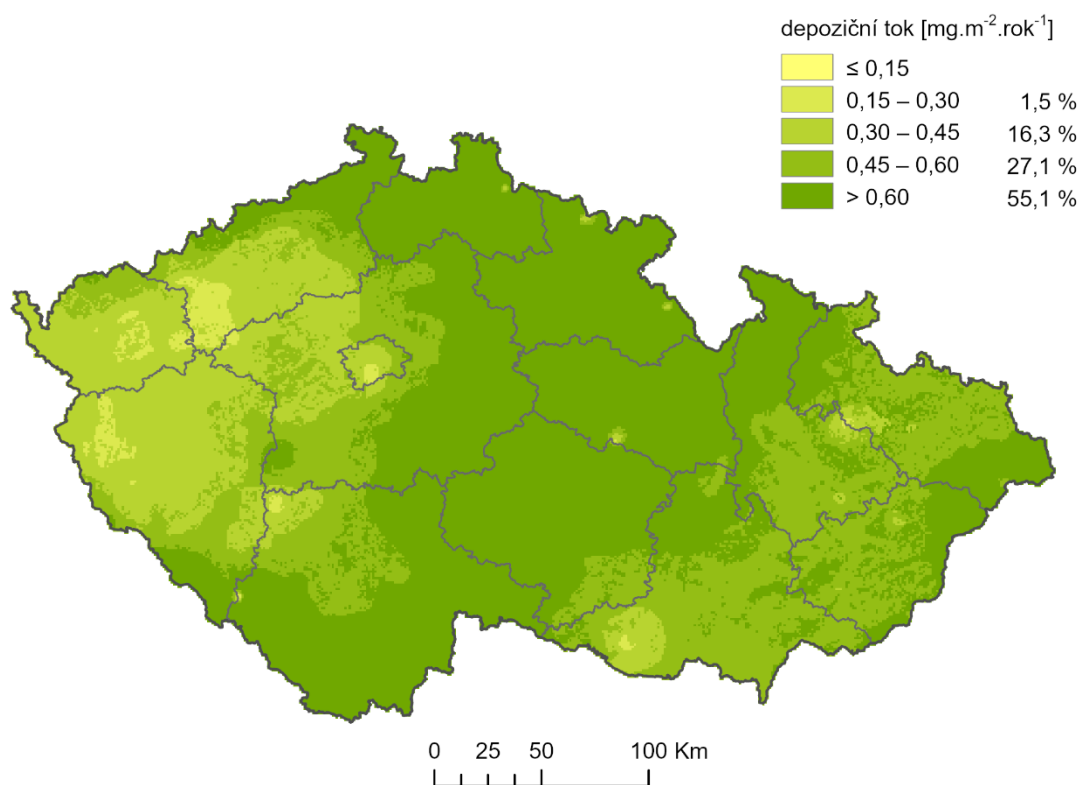
Obr. 2.9. Mapa celkové atmosférické depozice As v ČR, 2012



Obr. 2.10. Mapa celkové atmosférické depozice As v ČR, 2019



Obr. 2.11. Mapa celkové atmosférické depozice Ni v ČR, 2012



Obr. 2.12. Mapa celkové atmosférické depozice Ni v ČR, 2019

2.5 Literatura

- ČHMÚ, 2020. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2019. Český hydrometeorologický ústav, Praha. https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/19groc/gr19cz/19_rocenka_UKO_web_tisk_up1.pdf.
- Gusev A., 2020. (Meteorological Synthesizing Centre—East, Moscow, Russia). Deposition velocities for BaP for the CR. Personal communication.
- Gusev A., 2022. (Meteorological Synthesizing Centre—East, Moscow, Russia). Deposition velocities for As and Ni for the CR. Personal communication.
- Gusev A., Mantseva L., Shatalov V., Strukov B., 2005. Regional Multicompartment Model MSCE-POP; EMEP/MSC-E Technical Report 5/2005. Meteorological Synthesizing Centre-East: Moscow, Russia.
- Hůnová I., Kurfürst P., Schreiberová M., Vlasáková L., Škáchová H., 2023. Atmospheric Deposition of Lead and Cadmium in a Central European Country over the last Three Decades. *Atmosphere* 14, no. 1: 19. <https://doi.org/10.3390/atmos14010019>.
- Hůnová I., Kurfürst P., Vlasáková L., Schreiberová M., Škáchová H., 2022. Atmospheric Deposition of Benzo[a]pyrene: Developing a Spatial Pattern at a National Scale. *Atmosphere* 13, 712. <https://doi.org/10.3390/atmos13050712>.
- Keyte I.J., Harrison R.M., Lammel, G., 2013. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—A review. *Chem. Soc. Rev.* 42, 9333.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*; John Wiley: New York, NY, USA.
- Wesely M.L., Hicks B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* 34, 2261–2282.

3 Alternativní postup pro stanovení atmosférické depozice včetně jeho ověření v terénu

Doc. Ivan Suchara, CSc.

Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i.

3.1 Biomonitoring

Jako alternativní a doplňující metoda k měření atmosférických depozic bulk a podkorunových srážek v modelových povodích byla použita mezinárodně zavedená metoda bioindikace aktuálních úrovní sledovaných prvků a sloučenin pomocí chemických analýz mechu (Frontasyeva et Harmens 2020). Metoda biomonitorování aktuálních obsahů sledovaných prvků v mechových bioindikátorech byla použita v minulosti např. pro sledování změn obsahu prvků v mechu na více než 200 místech po celé ČR během národních biomonitorovacích projektů 1990, 1995, 2000, 2005 a 2010 (Suchara et al. 2017) konaných v rámci mezinárodního kooperačního programu ICP-Vegetation. Při znalosti roční produkce biomasy mechu v daných podmínkách a účinnosti příjmu prvků z atmosférické depozice je možné odhadnout z koncentrací prvků v mechu absolutní úroveň atmosférických spadů daných prvků (např. Berg et Steinnes 1998).

Dlouhodobě akumulované množství atmosférických spadů sledovaných prvků a sloučenin v modelových povodích bylo zjištěno chemickou analýzou lesního nadložního humusu. Pro zjišťování starých zátěží atmosférických spadů se analyzuje materiál z humifikační vrstvy humusu (O_h), kde jsou již jen biologicky stabilní formy humusu nepodléhající časovým změnám na rozdíl od horních vrstev opadu (O_i) a vrstvy fermentačního rozkladu opadu (O_f). Použitá metoda odběru vzorků humusu a jeho chemické analýzy byla podrobně popsána např. v Suchara et Sucharová (2000).

3.2 Provedení kampaní

V roce 2020 a 2021 byly v horní, střední a dolní části každého lesního povodí odebrány vzorky mechu *Pleurozium schreberi* a v povodí Suchého potoka, kde výše uvedený mech roste velmi vzácně, byl použit pro biomonitoring spadů druh mechu *Brachythecium rutabulum*, který má podobný růst a záchytnou schopnost jako předchozí druh mechu. Mech byl odebírán mimo zápoj korun stromů (otevřená plocha), aby zjištěné koncentrace prvků v mechu byly srovnatelné s údaji zjišťovanými měřením mokrého a suchého spadu (bulk) nebo jeho modelovanými hodnotami. Geografická pozice středu každé odběrové plochy byla zaměřena ručním navigačním přístrojem Garmin s přesností ± 4 m. Na ploše zhruba 50×50 m bylo odebráno 5–7 dílčích vzorků mechu, které byly spojeny do jednoho směsného vzorku. Pro prvkové stanovení byly vzorky mechu odebírány do PE sáčků, vzorky určené pro stanovení vytrvávajících organických sloučenin byly odebírány souběžně do sáčků vyrobených z hliníkové fólie a tyto vzorky byly přepravovány v chladící tašce a v laboratoři skladovány v mrazicím boxu. Ze vzorků mechu určených pro prvkovou analýzu byly ručně odstraněny nežádoucí příměsi a z mechu byly otrhány vrcholové zelené části mechu určené k analýze. Usušené vzorky mechu byly umlety v laboratorním mlýnku na velikost 0,25 mm. Mineralizace vzorků mechu byla provedena ve směsi HNO_3 a H_2O_2 . Ve vzorcích byly stanoveny celkové obsahy ca 35 chemických prvků metodami optické (OES-ICP) a hmotnostní (MS-ICP) spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Obsah rtuti byl stanoven přímo v pevném homogenizovaném vzorku pomocí spektrometru AMA 256. Všechny vzorky byly měřeny ve třech navážkách. Kontrola výsledků byla prováděna na analýzy standardních referenčních materiálů. Ze vzorků mechu určených ke stanovení obsahu vytrvávajících organických

sloučenin byly použity zelené vrcholové segmenty vysušené lyofilizací a homogenizované. Po extrakci organických sloučenin byly stanoveny obsahy 16 polycyklických aromatických uhlovodíků a jejich sumy a 6–7 kongenerů polychlorovaných bifenyků plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem.

Vzorky humusu určené pro prvkové stanovení byly na vzduchu usušeny, přesety na velikost 2 mm a umlety na velikost 0,25 mm. Obsahy prvků v humusu byly stanoveny po mineralizaci vzorků ve směsi $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ stejnými metodami jako v případě mechu. Z lyofilizovaných a homogenizovaných vzorků humusu byly po extrakci stanoveny obsahy 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a jejich sumy a 6–7 kongenerů polychlorovaných bifenyků (PCB) stejně jako v případě vzorků mechu.

Mapové výstupy byly vytvořeny v GIS kombinací sloupcových grafů zjištěných obsahů prvků nebo organických sloučenin v mechu nebo humusu, které byly umístěny na základní mapový podklad do pozic odběrových ploch v každém povodí. Pro přehlednost grafů byly v mapách kombinovány vždy prvky s podobným koncentračním rozsahem. Celkem bylo vytvořeno 30 mapových výstupů znázorňujících obsahy 11 vybraných prvků, 16 PAU a jejich sumy a 6 kongenerů PCB. Mapy byly opatřeny podrobným komentářem, který vysvětluje zjištěné koncentrace prvků a organických sloučenin v mechu a humusu vzhledem k lokalizaci významných zdrojů znečištění ovzduší, šíření emisí v závislosti na převládajícím směru větru a podmínkách pro atmosférickou depozici (orientace a sklon svahu, porosty lesa, geomorfologie území atp.). Atmosférické spady bioindikované mechem odpovídají průměrné úrovni spadů za poslední tři roky před datem odběru vzorků mechu, protože analyzované segmenty mechu jsou 2,5 až 3 roky staré. Zjištěné obsahy prvků a sloučenin zjištěné v humusu odpovídají dlouhodobě akumulovaným atmosférickým spadům, za období trvání humusové vrstvy, tedy zhruba době stáří lesa. Část atmosférických spadů je však adsorbována ve fermentační vrstvě a opadu, takže obsah prvků v humusové vrstvě (O_h) tvoří jen větší část atmosférických spadů deponovaných na sledovanou plochu v závislosti na tloušťce fermentačního horizontu a horizontu opadu. Na prudkých svazích v povodích však dosází k vodní erozi vrstev humusu a jejich přesouvání a promíchávání. Obsahy sledovaných prvků a sloučenin zjištěné v mechu a humusu byly vzájemně porovnány jak v rámci jednotlivých povodí, tak i mezi povodími.

Pro odběrové plochy mechu a humusu v jednotlivých povodích byla ČHMÚ poskytnuta data modelovaných absolutních úrovní spadů As, Cd, Pb a Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$) za rok 2020 a 2021. Podle zjištěného obsahu uvedených prvků v mechu byl proveden bioindikovaný odhad ročních spadů těchto prvků na základě vynásobení zjištěného obsahu prvků v mechu a roční produkce biomasy mechu a dělením jejich součinu koeficientem příjmu prvku mechem. Z technických důvodů nemohla být zjišťována roční produkce biomasy mechu na odběrových plochách v povodích, proto pro oba druhy mechu a všechny odběrové plochy byla použita průměrná produkce mechu *Pleurozium schreberi* v ČR $130 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ zjišťovaná během národního biomonitoringu (Sucharová et Suchara 1998). Koeficienty příjmu sledovaných toxických prvků mechem (0,15–1,00) byly převzaty jako střední hodnoty nejčastěji udávaných rozpětí koeficientů příjmu prvků publikovaných v odborné literatuře (např. Berg et al. 1995, Berg et Steinnes 1998, Berg et al. 2003).

V daných podmínkách povodí obsahy prvků a sloučenin v lesním humusu nebyly převáděny na roční úroveň depozic a sloužily jen pro porovnání relativních zátěží lokalit dlouhodobým spadem sledovaných prvků a sloučenin.

3.3 Výsledky

Zjištěné obsahy 11 rizikových prvků, 16 PAU a 6–7 PCB byly prezentovány v mapových výstupech a podrobně byly diskutovány v komentářích k jednotlivým mapovým výstupům (<https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap=>).

Obecně byly zjištěny nejvyšší obsahy hlavně prvků typických pro emise hutního a metalurgického průmyslu (Cr, Ni, Pb, Zn) a organických sloučenin v mechu a v humusu v povodí Suchého potoka. S velmi vysokou pravděpodobností vysoké obsahy těchto prvků a sloučenin v bioindikátorech jsou důsledkem zvýšených suchých a mokřích atmosférických spadů z ovzduší znečištěného emisemi z průmyslových zdrojů, dopravy a domácích topenišť koncentrovaných na Třinecku a Ostravsku-Karvinsku. Menší obsahy sledovaných prvků a sloučenin v mechu a humusu než v povodí Suchého potoka byly zjištěny v povodí Hřebenového potoka. Hlavním zdrojem sledovaných prvků a sloučenin v atmosférických depozicích jsou zde průmyslové emisní zdroje (sklářny), doprava a domácí topeniště koncentrované v oblasti Tanvald–Desná. Nejmenší obsahy zjišťovaných rizikových prvků a organických sloučenin v mechu a humusu byly zjištěny v povodí Anenského potoka, které je ovlivněno spady jen z ovzduší málo znečištěného hlavně domácími topeništi venkovských sídel. Přesto obsahy některých prvků, hlavně v humusu, byly překvapivě srovnatelné s jejich obsahy v povodí Hřebenového potoka. Důvodem je zvýšený spad převážně litogenních prvků obsažených ve větrem erodovaných půdních částicích z okolí Anenského potoka a snížená adsorpční schopnost humusu v povodí Hřebenového potoka ovlivněného kyselejšími srážkami a promývaného mnohem vyššími úhrny srážek než v případě humusu v povodí Anenského potoka. Ve všech povodích obsahy prvků a sloučenin v humusu byly 2 až 8 krát vyšší než obsahy těchto prvků zjištěné v mechu rostoucím na stejných odběrových plochách.

Obsahy prvků a sloučenin v mechu a humusu se více nebo méně lišily v dolní, střední a horní části u všech sledovaných povodí. Pro většinu sledovaných prvků a sloučenin byly zjišťovány jejich nejvyšší obsahy v mechu a humusu v horní nebo střední části všech povodí, což je patrné např. v mapových výstupech

<https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap=>

≡.

Povodí Suchého a Hřebenového potoka je situováno na návětrných svazích, které jsou vystaveny převládajícím větrům transportujícím převážně znečištění vázané na pevné částice. V horní a střední části návětrných svahů jsou proto očekávány nejvyšší úrovně atmosférických spadů polévatého prachu. V případě Anenského potoka západní, návětrná strana povodí s menším podílem lesa, je nejvíce ovlivňována zřejmě zvýšenými spady erodovaných prachových částic z okolních polí. V dolní části povodí hlavně Suchého a Hřebenového potoka byly zjištěny v mechu a humusu nejvyšší obsahy jednotlivých PAU a jejich sumy. Dolní části obou povodí jsou umístěna v mírné terénní depresi porostlé vysokým lesem, kde je výrazně zpomaleno proudění vzduchu, proto předpokládáme, že PAU vázané na jemnější aerosoly (< PM_{2,5}) jsou v dolních částech sledovaných povodí pomaleji rozptylovány a proto se mohou ve větší míře ukládat na půdní povrch a nadzemní části stromů, ze kterých jsou následně podkorunovým spadem smývány na půdní povrch. Distribuce obsahů kongenerů PCB v mechu a humusu v rámci jednotlivých částí povodí však byla většinou odlišná od PAU. Proto předpokládáme, že PCB jsou vázány na jiný typ částic, které sedimentují jinak než v případě jemných aerosolů PAU. Distribuce obsahu jednotlivých prvků a vytrvávajících organických sloučenin v mechu a humusu v rámci jednotlivých povodí jako bioindikované úrovně atmosférických spadů jsou podrobně popsány a diskutovány v komentáři k jednotlivým mapám dostupným na <https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap=>.

Obsahy sledovaných prvků a sloučenin v mechu a humusu ukazují na podobné relativní rozdíly v úrovních atmosférických zátěží mezi povodími i jednotlivými částmi povodí, ale korelace nejsou příliš

silné ($r=0,3-0,6$). Jedním z důležitých důvodů je zřejmě velká potenciální míra eroze humusu na integraci atmosférických depozic v humusu. Výsledky stanovení obsahu prvků a sloučenin ovlivňuje i přemísťování a promíchávání vrstev humusu erozí nebo činností zvířat nebo hospodářskými aktivitami v lesích.

Předběžné porovnání bioindikovaných absolutních úrovní prvků podle jejich obsahu v mechu s údaji spadů těchto prvků podle dat ČHMÚ ukazuje shodu ve zjištěných relativních úrovních atmosférických spadů pro jednotlivá povodí (pokles depoziční zátěže Suchý potok>Hřebenový potok≥Anenský potok. Porovnání bioindikovaných a modelovaných absolutních hodnot spadů ukázalo malé, ale v některých případech až dvojnásobné nebo trojnásobné rozdíly. Zároveň byly zjištěny i v některých případech relativně velké rozdíly v bioindikovaných a modelovaných úrovních spadů v různých letech. Vzhledem k tomu, že data modelovaných úrovní spadů za rok 2021 byly získány až koncem roku 2022, podrobné porovnání a statistické hodnocení bioindikovaných a modelovaných úrovní spadů pro dané prvky (As, Cd, Pb a Ni) není ještě dokončeno. Konečné výsledky však budou zveřejněny v článku připravovaném ke zveřejnění během prvního pololetí (Suchara et al. 2023).

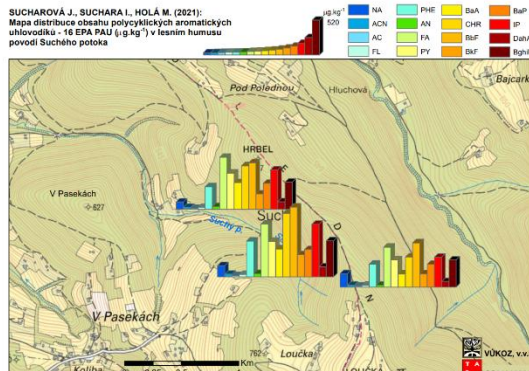
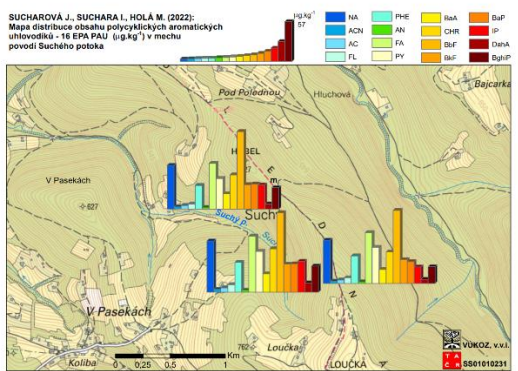
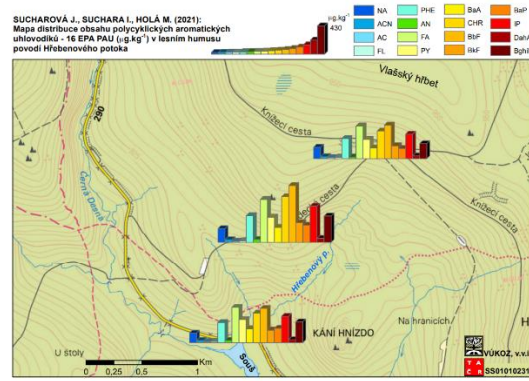
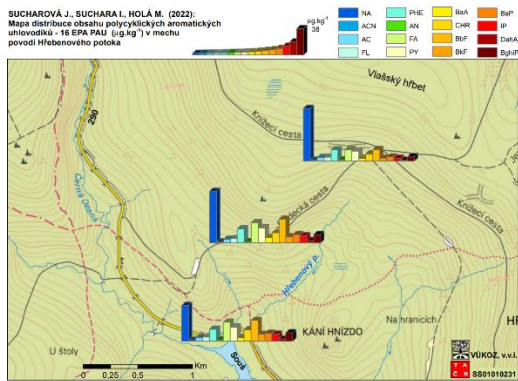
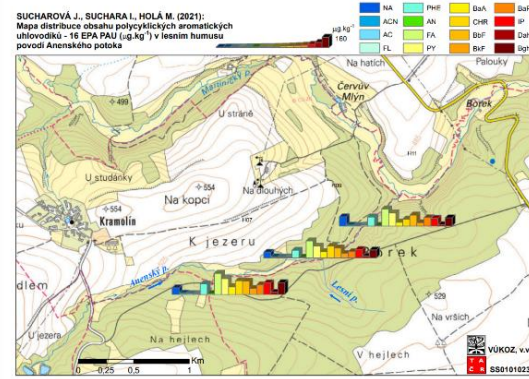
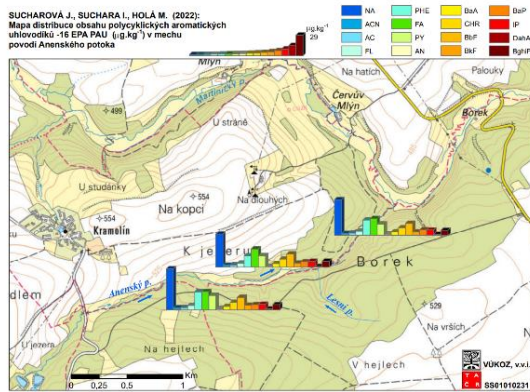
3.4 Závěr

Výsledky biomonitoringu úrovní atmosférických spadů rizikových prvků a sloučenin jsou v dobré shodě s ostatními metodami měření atmosférických spadů (měření bulk a modelová data spadů) při zjišťování relativních rozdílů (nejvyšší, střední, nejnižší) v úrovních atmosférických spadů sledovaných prvků a sloučenin na území jednotlivých povodí. Porovnání měřených, modelovaných a bioindikovaných absolutních úrovní atmosférických spadů ukazuje na srovnatelné, ale i na až několikanásobné rozdíly, přičemž existují rozdíly mezi jednotlivými metodami stanovení spadů, jednotlivými roky a povodími. Z časových důvodů nemohly být příčiny těchto rozdílů podrobně analyzovány, což bude provedeno v nejbližší době a výsledky budou zveřejněny a podrobněji diskutovány v připravovaných publikacích. Příčinou zjištěných rozdílů mohou být odlišné úrovně příjmu látek z atmosférických depozic vlivem rozdílných chemických forem polutantů z jednotlivých emisních zdrojů, nevhodný výběr hodnot koeficientů příjmu znečišťujících látek z udávaného širokého rozpětí (např. 0,10–0,25), výsledky ovlivní i dynamika proměnlivosti podílů prvků z průmyslových emisí a půdního prachu přítomných ve spadech, rozdílné klimatické poměry mezi roky (rozdílné zastoupení prvků v suché a mokré depozici), rozdílná adsorpce depozic u odlišných druhů mechu, odlišnosti mikroreliefu a typů půdních pokryvů v místech růstu odebraného bioindikátoru, vliv dalších faktorů ovlivňujících atmosférické depozice nedostatečně zohledněný v modelech atmosférických depozic atp.

Pomocí starších údajů o obsahu sledovaných prvků a sloučenin v mechu a humusu v okolí modelových povodí lze usuzovat i na variabilitu spadů v okolí jednotlivých povodí nebo na časové změny úrovní spadů v zájmových územích. Národní monitorovací programy udávající aktuální obsahy rizikových prvků v mechu na území ČR (1995-2000-2005-2010) a humusu (1995-2010) zahrnují i data z relativně blízkých trvale monitorovaných ploch u sledovaných povodí (dolní část Anenského potoka u Košetic, les Mýtiny východně u Desné, les severovýchodně nad obcí Nýdek). Data z národního biomonitoringu 2020 budou kompletní až na začátku roku 2023.

Biomonitoring dlouhodobých úrovní atmosférických spadů v okolí skláren zjišťovaný v jiném projektu v roce 2019 např. ukázal na mnohem větší depozice některých rizikových prvků u hráze vodní nádrže Souš a v místech stanice ČHMÚ měřící atmosférické spady než v povodí Hřebenového potoka situovaného jen asi 2,5 km severněji (ackup.isvavai.cz/riv?s=jednoduche-vyhledavani&ss=detail&h=RIV%2F00027073%3A_____%2F21%3AN0000027%21RIV22-MZP-00027073).

Data o obsazích prvků v mechu a humusu z povodí budou porovnána i s relevantními údaji zjištěnými ve výše uvedených národních monitorovacích programech a výsledky budou zveřejněny a diskutovány v připravované publikaci (Suchara et al. 2023).



Obr. 3.1 Ukázka map znečištění mechu a humusu v zájmových povodích

3.5 Literatura

- Aguillaume L., Rodrigo A., Avila A. 2016. Long-term effects of changing atmospheric pollution on throughfall, bulk deposition and streamwaters in a Mediterranean forest. *Science of the Total Environment* 544: 919–928.
- Avila A., Rodrigo A. 2004. Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment* 38: 171–180.
- Balestrini R., Arisci S., Brizzio M.C., Mosello R., Rogora M., Tagliaferri A. 2007. Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmospheric Environment* 41(4): 745–756.
- Berg T., Røyset O., Steinnes E. 1995. Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: Estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment* 29(3): 353–360.
- Berg T., Steinnes E. 1998. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: From relative to absolute values. *Environmental Pollution* 98: 61–71.
- Berg T., Hjellbrekke A., Rühling Å., Steinnes E. 2003. Maps of the absolute deposition of heavy metals for the Nordic countries based on moss surveys. *Journal de Physique IV (Proceedings)* 107: 155–158.
- Couto J.A., Fernández J.A., Aboal J.R., Carballeira A. 2004. Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: A comparison of bulk and dry deposition. *Science of the Total Environment* 324(1–3): 211–222.
- Frontasyeva M., Harmens H. 2020. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and POPs in Europe using bryophytes. Monitoring manual 2020 survey. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. United Nations Commission for Europe Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna and Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, 27 p.
- Izquierdo R., Avila A. 2012. Comparison of collection methods to determine atmospheric deposition in a rural Mediterranean site (NE Spain). *Journal of Atmospheric Chemistry* 69(4): 351–368.
- Lindroos A.J., Derome J., Niska K. 1998. The effect of emissions from Cu-Ni smelters at Nikel, NW Russia, on the quality of bulk deposition, stand throughfall and percolation water in four Scots pine stands in northern Norway and Finland. *Chemosphere* 36(4/5): 1101–1106.
- Peng Y., Yang W., Wang B., Zhang H., Yue K., Wu F. 2015. Heavy metal output and content of headwater streams in an alpine forest in the upper reaches of the Yangtze River. *Fresenius Environmental Bulletin* 24(1): 132–138.
- Pierret M.-C., Viville D., Dambrine E., Cotel S., Probst A. 2019. Twenty-five year record of chemicals in open field precipitation and throughfall from a medium-altitude forest catchment (Strengbach - NE France): An obvious response to atmospheric pollution trends. *Atmospheric Environment* 202: 296–314.
- Schröder W., Nickel S., Schönrock S., Schmalfluss R., Wosniok W., Meyer M., Harmens H., Frontasyeva M.V., Alber R., Aleksiyenak J., Barandovski L., Blum O., Carballeira A., Dam M., Danielsson H., de

- Temmermann L., Dunaev A.M., Godzik B., Hoydal K., Jeran Z., Karlsson G.P., Lazo P., Leblond S., Lindroos J., Liiv S., Magnússon S.H., Mankovska B., Núñez-Olivera E., Piispanen J., Popescu I.V., Quarri F., Santamaria J.M., Skudnik M., Špirić Z., Stafilov T., Steinnes E., Stihl C., Suchara I., Thöni L., Uggerud H.T., Zechmeister H.G. (2017): Bioindication and modelling of atmospheric deposition in forests enable exposure and effect monitoring at high spatial density across scales. *Annals of Forest Science* 74(2): 31.
- Shi M., Geng B., Zhao T, Wang F. 2021. Influence of atmospheric deposition on surface water quality and DBP formation potential as well as control technology of rainwater DBPs: a review. *Environmental Science: Water Research and Technology* 7(12): 2156-2165.
- Sucharová J., Suchara I. (1998): Biomonitoring of the atmospheric deposition of metals and sulphur compounds using moss analysis in the Czech Republic. Results of international biomonitoring programme 1995. Výzkumný ústav okrasného zahradnictví (VÚOZ), Průhonice, 183 p.
- Suchara I., Sucharová J., Holá M. 2017. A quarter century of biomonitoring atmospheric pollution in the Czech Republic. *Environmental Science and Pollution Research* 24(13): 11949–11963.
- Suchara I., Sucharová J. 2000. Distribution of long-term accumulated atmospheric deposition loads of metal and sulphur compounds in the Czech Republic determined through forest floor humus analyses. *Acta Průhoniana*, 69: 1–178.
- Suchara I., Semerádová S., Sucharová J., Mičaník T., Holá M., Sýkora F., Hůnová I. 2023. Comparison of measured and bioindicated inputs of atmospheric deposition rates of six risk elements into three small forest catchments in various atmospheric contamination regions of the Czech Republic. V přípravě.
- Thimonier A. 1998. Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: Some recommendations for equipment and sampling design. *Environmental Monitoring and Assessment* 52, 353-387.
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J., Ruoho-Airola T. 2001. Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environmental Pollution* 114: 63-75.
- Vlasáková L., Škáchová H. (eds.) 2021. Systém sběru, zpracování a hodnocení dat v roce 2020. Znečištění a kvalita ovzduší, Atmosférická depozice, Skleníkové plyny. Český hydrometeorologický ústav, Praha, 43 p.

4 Terénní část projektu – analýza srážek a povrchových vod

Ing. František Sýkora, Ing. Tomáš Mičaník, PhD.

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.

4.1 Výběr území

Na základě dostupných dat o stavu povrchových a podzemních vod, atmosférické depozice byly vybrány 3 modelové lokality, kde jsou významné atmosférické emise vybraných kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU).

Během května až července roku 2020 bylo podniknuto do těchto vybraných lokalit několik služebních výjezdů společně s pracovníkem Výzkumného ústavu Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v.v.i., za účelem seznámení se s terénními poměry, výběrem vhodných profilů pro vzorkování, hydrologickými podmínkami, antropogenními vlivy, apod. Pro výběr lokalit byla rozhodující následující kritéria:

- blízkost monitorovacích míst ČHMÚ k monitorování množství srážek,
- dostatečné množství míst s výskytem mechu Travník Schreberův (*Pleurozium shreberi*),
- podchycení antropogenního vlivu na vybrané lokality,
- dostatečný vodní stav po celou dobu vzorkování (i v případě nízkých průtoků v letním období),
- minimalizace rizika zcizení nebo poškození srážkoměrů a pasivních vzorkovačů cizí osobou,
- vhodnost lokality z hlediska převládajícího směru větru a reliéfu krajiny,
- ucelené mikropovodí pro screening kvality atmosférických srážek, povrchových vod a dalších matric ŽP.

Při těchto výjezdech bylo zároveň jednáno s pracovníky Národní Atmosférické observatoře v Košetických a s hrázným VN Souš, který byl seznámen s plánovanými aktivitami v ochranném pásmu vodního zdroje (OPVZ). Dále byla dojednána a podepsána Smlouva o vzájemné spolupráci s Povodím Labe s. p. při řešení tohoto výzkumného projektu (nutné pro vstup do OPVZ a poskytnutí relevantních dat o lokalitě správcem povodí). S pracovníky ČHMÚ bylo dojednáno zpracování větrné růžice pro tyto lokality, a to celoroční a zvláště zimní měsíce, a sumárního množství měsíčních srážek. To bylo důležité pro zvolení dostatečné plochy srážkoměrů (k zachytu dostatečného objemu vzorku pro analýzu PAU a vybraných těžkých kovů), které byly následně vyrobeny.

4.1.1 Lokalita Suchý potok

Kraj: Moravskoslezský

Okres: Frýdek-Místek

Obec: Bystřice

Lokalita: povodí Suchého potoka

Souřadnice: 49.63291N 18.77408E

Nadmořská výška: 593 m n. m.

Povodí: Olše, dílčí povodí Hlučková

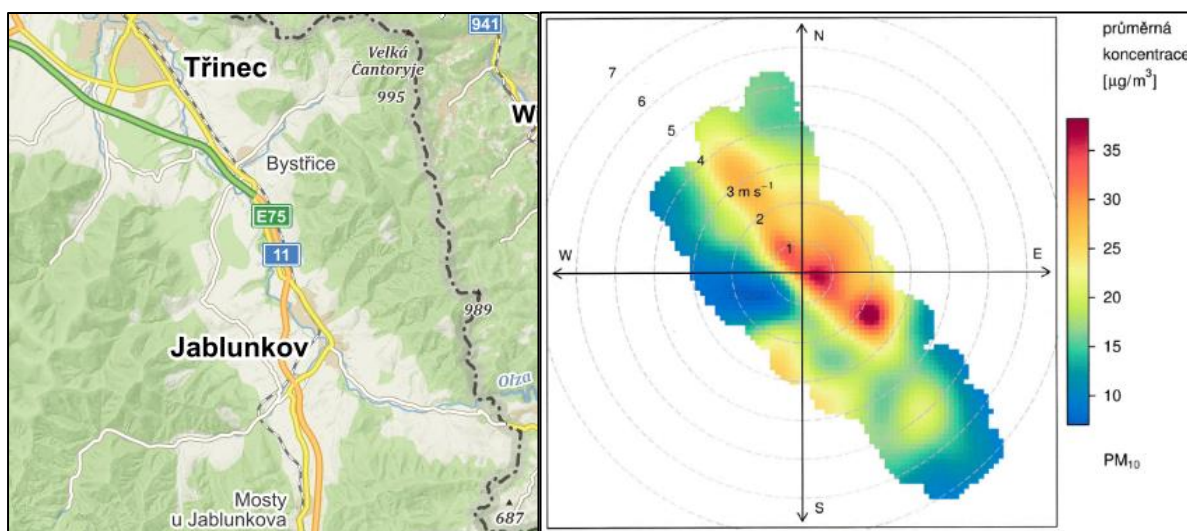
Popis lokality:

Lokalita se nachází v horní části Suchého potoka, ř. km 3,4.

Údolí Suchého potoka je v horní části sevřeno z jižní strany vrchem Javorový (627 m n. m.), který směrem na východ vytváří hřeben spojený s hlavním hřebenem tvořeným vrcholy Polední (672 m n. m.) – Hrbel (727 m n. m.) – Loučka (835 m n. m.) a Filipka (771 m n. m.). Údolí Suchého potoka je otevřené směrem na západ k aglomeraci Třinec a Bystřice.

Horní část povodí Suchého potoka je z cca 90 % tvořeno lesy, zbytek připadá na louky. Lesy převládají smíšené, v nejvrchnějších partiích smrkové. Ve vybrané lokalitě a nad ní listnatý porost tvoří až 85 %. Těžba dřeva vlivem kůrovcové kalamity byla v době řešení projektu v tomto povodí minimální. Vybraná lokalita co do vhodnosti je v dané oblasti s významným spadem PM_{10} nejpříznivější pro zamýšlené řešení projektu. V povodí Suchého potoka je možno nalézt mech druhu Travník Schreberův vzhledem k převládajícímu listnatému porostu jen sporadicky. Potok tvoří v tomto místě hlubší tůň (v květnu cca 30 cm hluboké) vhodné pro aplikaci pasivního vzorkovače. V místě byl vzrostlý smrk s bohatším porostem jehličí, vhodný pro měření podkorunové depozice. V lokalitě se také nacházel částečně otevřený prostor pro umístění srážkoměru k měření BULK depozice.

Sledované polutanty: lokalita se nalézá v oblasti s výrazným spadem PAU a pevných částic o velikosti $10\ \mu\text{m}$ PM_{10} (Obr. 4.1).



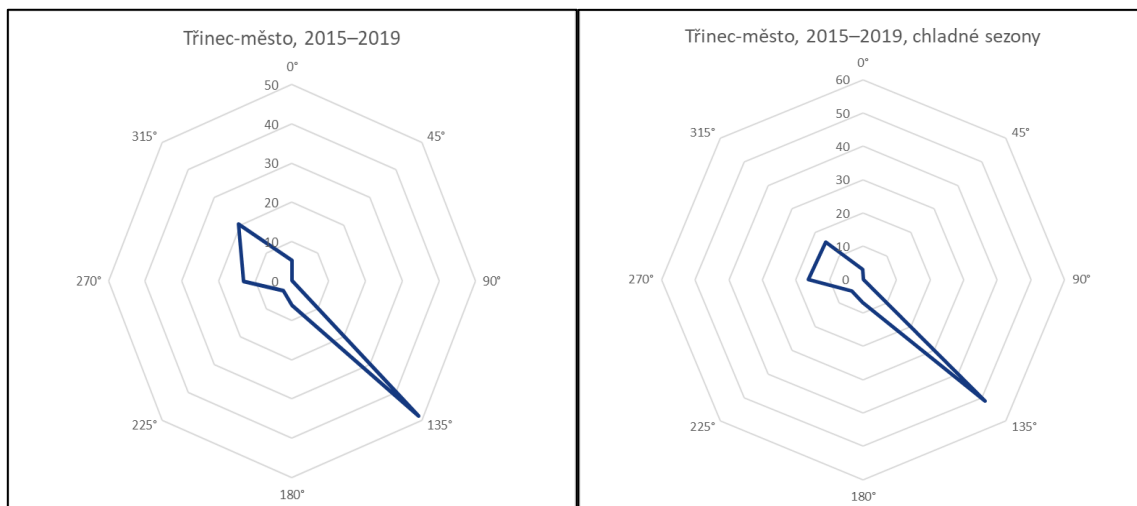
Obr. 4.1. Průměrná koncentrace PM_{10} pro stanici Třinec-město (Zdroj ČHMÚ)

Z regionálně geologického pohledu je zájmové území součástí Západních Karpat, kde je podloží vyplněno nezvrásněnými mezozoickými sedimenty, spočívajícími na brunovistuliku Českého masívu. Toto rozhraní je místy tvořeno tektonickými liniemi, místy jde o transgresivní nasunutí mezozoika na horniny Českého masívu. Jedná se o tzv. moravskobeskydský flyš. Předkvartérní podloží je tvořeno sedimentárními horninami mezozoického stáří slezské jednotky v godulském vývoji. Jedná se o svrchní oddíl godulských vrstev, tvořený drobně rytmičným flyšem s glaukonitickými pískovci. V připovrchové vrstvě jsou horniny skalního podloží intenzivně zvětralé, resp. přecházejí do hlinitokamenitých eluvií. Kvartérní pokryv tvoří deluvia malých mocností, hlinitého až hlinitokamenitého charakteru (Marschalko, 2005).

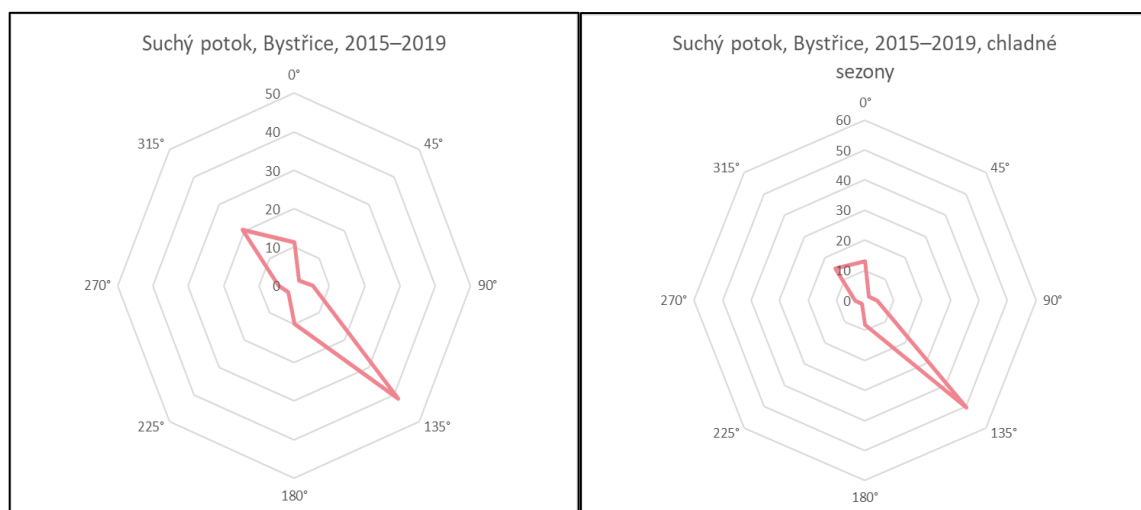
Antropogenní ovlivnění: v této části Moravskoslezských Beskyd bylo poměrně obtížné najít lokalitu, která by byla zcela neovlivněna sídly trvalého bydlení nebo rekreace, aby to vyhovovalo zamýšlenému screeningu PAU bez ovlivnění lokálními topeništi v blízkosti monitorovací lokality. V tomto směru je horní část Suchého potoka ideální. Nejbližší 3 objekty jsou vzdáleny cca 500 až 600 m, z toho jeden pravděpodobně neužívaný, druhý sloužící pro rekreaci a třetí výše položený „pod Hrblem“, trvale obývaný, je mírně stranou lokality. Hranice rekreačního a trvalého bydlení obce Bystřice západně od

lokality je vzdálena 1,65 km. Sídla ve výše položené lokalitě „V Pasekách“ mohou lokalitu Suchého potoka částečně ovlivnit při proudění větru od jihu. Tato část Moravskoslezských Beskyd je silně ovlivněna emisemi z průmyslové ostravsko-karvinské oblasti a z lidských sídel.

Z dostupných meteorologických dat stanice Třinec-město byly zpracovány větrné růžice pro období 2015-2019 jako celoroční a samostatně pro chladné období říjen až březen v uvedeném pětiletí (Obr. 4.2). Shodně byly ČHMÚ zpracovány větrné růžice přímo pro lokalitu Suchý potok (Obr. 4.3).

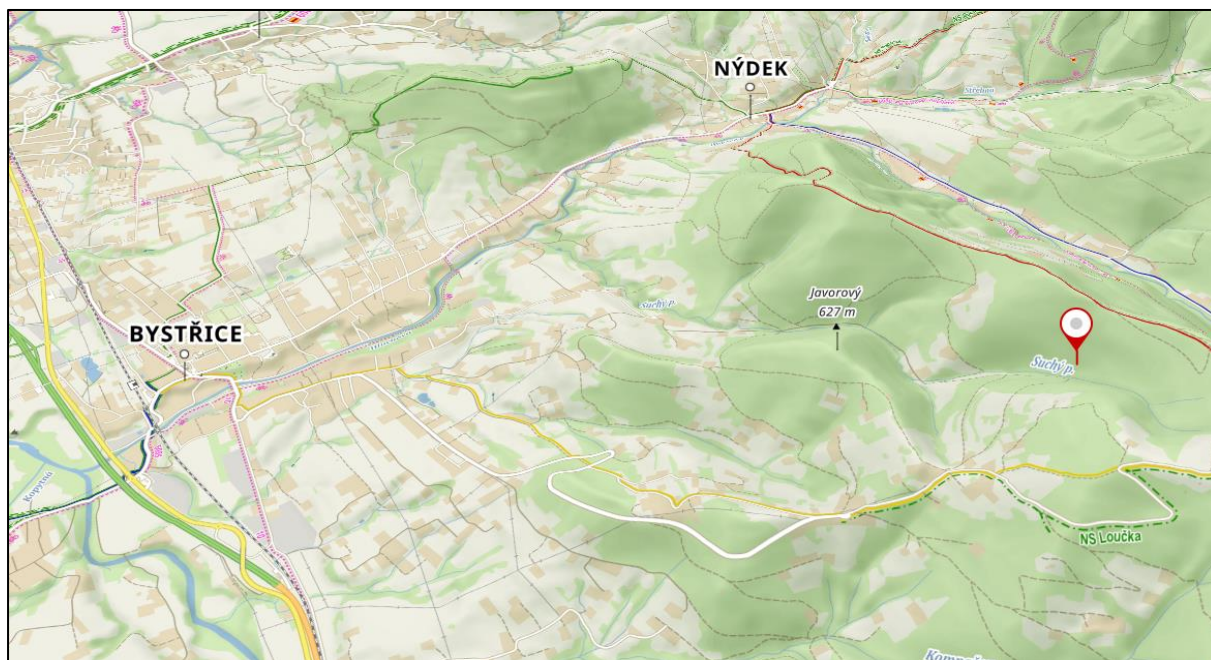


Obr. 4.2. Větrné růžice pro stanici Třinec-město

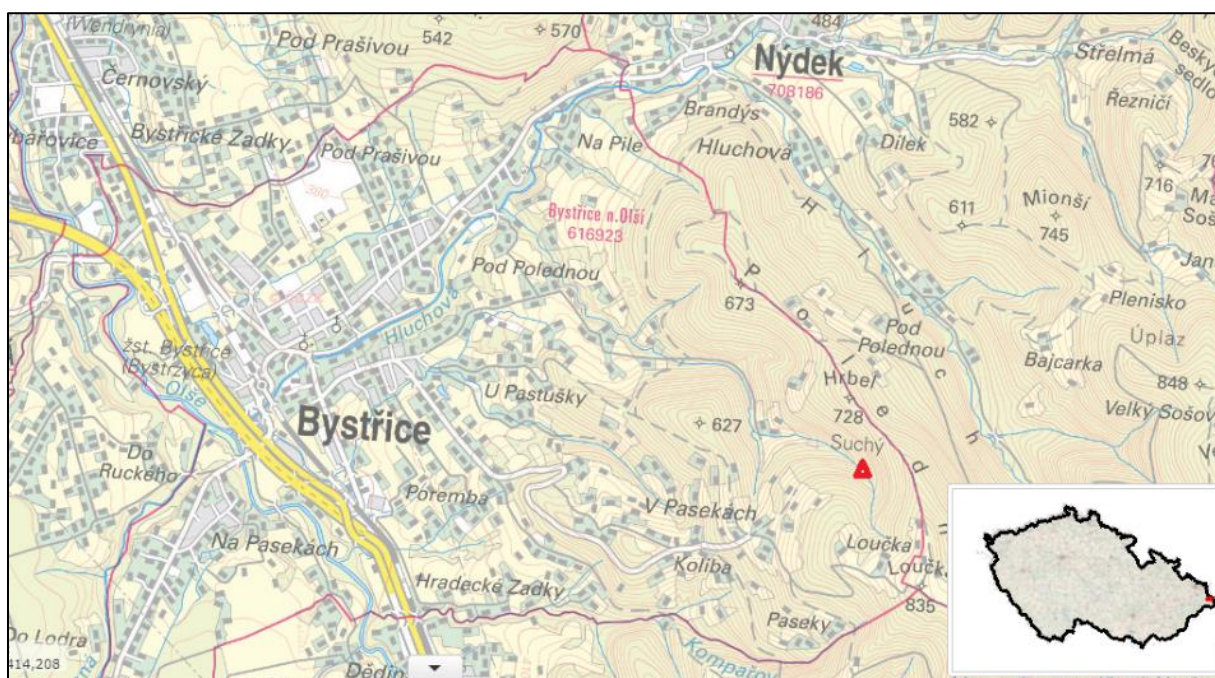


Obr. 4.3. Větrné růžice pro lokalitu Suchý potok

Větrné růžice jsou významně ovlivněny reliéfem terénu s dominantním prouděním severozápad-jihovýchod a pro obě lokality jsou téměř identické. Reliéf terénu je patrný z následujících situačních map.



Obr. 4.4. Situační mapa lokality Suchý potok (Zdroj: Mapy.cz)



Obr. 4.5. Situační mapa okolí lokality Suchý potok (Zdroj: HEIS VÚV)



Obr. 4.6. Suchý potok a vzrostlý smrk pro umístění srážkoměru pro měření podkorunové depozice

4.1.2 Lokalita Lesní potok

Kraj: Vysočina

Okres: Pelhřimov

Obec: Košetice

Lokalita: povodí Martinického potoka

Souřadnice: 49.5683994N, 15.0855086E

Nadmořská výška: 485 m n. m.

Povodí: Vltavy, dílčí povodí Martinický potok

Popis lokality:

Lokalita se nachází severozápadně od obce Košetice v lese Borek u prostřední části Anenského potoka, ř. km 0,7, který následně ústí do Martinického potoka na 23,1 ř. km.

Povodí Lesního potoka je součástí měřících aktivit Observatoře Košetice od samého vzniku stanice. Sledované povodí je situováno 1 km jižně od observatoře, jeho rozloha činí 0,292 km². Dlouhodobý průměrný roční průtok je 0,43 l.s⁻¹, specifický odtok 1,49 l.s⁻¹.km⁻². Přibližně 90 % povodí je zalesněno, zbytek tvoří zemědělsky využívaná půda. Zalesněná část povodí je pokrytá převážně smrkovými

monokulturami, převažují porosty ve věku cca 90 let s příměsí borovice, buku, modřínu a břízy. Lesní potok je jediným trvalým přítokem Anenského potoka.

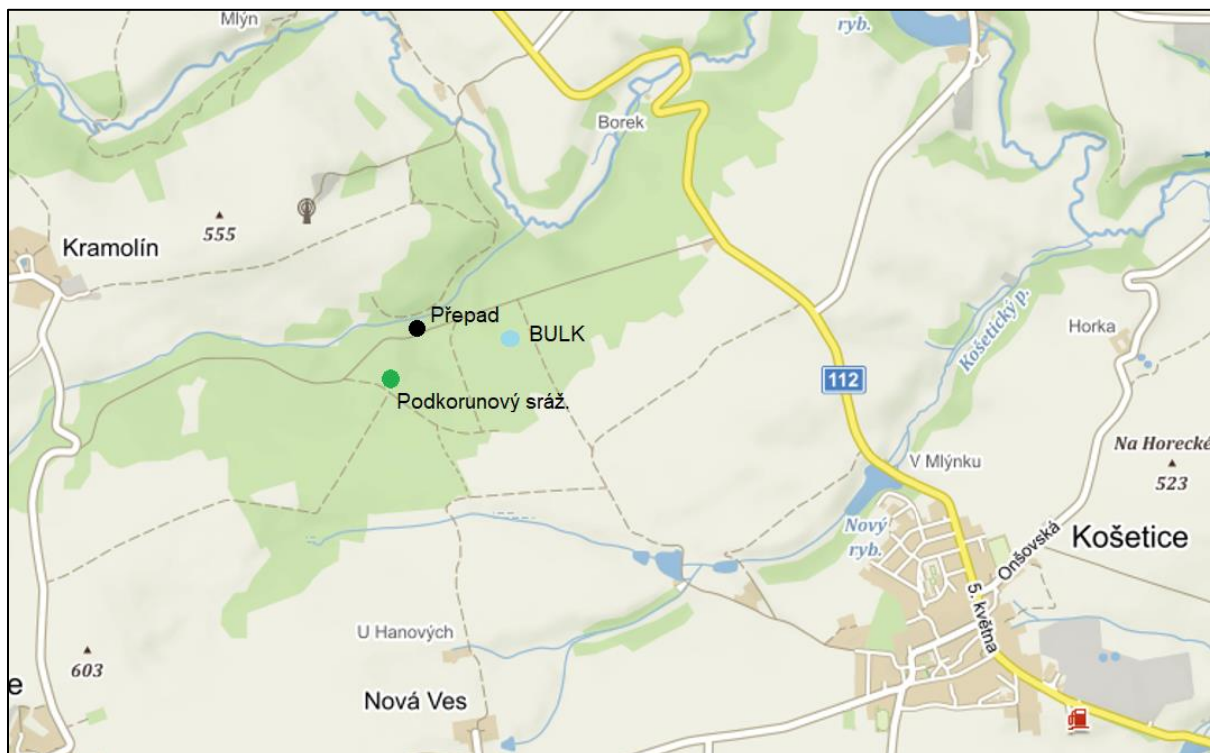
Na 250 m dlouhém Lesním potoce je při jeho ústí umístěno měrné zařízení – hydrologický přepad, osazený ultrazvukovou sondou s registrační jednotkou pro kontinuální měření výšky hladiny, průtoku a teploty vzduchu. Hodnoty průtoku jsou pravidelně ověřovány manuálním měřením zároveň s měřením teploty vody, která není měřena automaticky. V pravidelném měsíčním intervalu byly na přepadu z měrného žlabu odebírány vzorky povrchové vody k chemickým analýzám. Od roku 2008 je prameniště Lesního potoka součástí monitorovací sítě podzemních vod ČHMÚ.

Půdy v povodí Lesního potoka jsou vyvinuté na biotitických až dvojslídých pararulách, oblast je součástí nejstarší stavební jednotky Českého masivu – moldanubika.

V lese Borek je možno nalézt ostrůvky mechu druhu Travník Schreberův, který se vyskytuje na půdě i na mrtvém dřevu, délka lodyh max. 4 – 5 cm.

Pod hydrologickým přepadem bylo vhodné místo pro umístění pasivního vzorkovače. V nedalekém místě od hydrologického přepadu je vzrostlý smrkový les s bohatým porostem jehličí, vhodný pro měření podkorunové depozice a taktéž volná proluka pro umístění srážkoměru k měření BULK depozice, které vznikla po těžbě vlivem kůrovcové kalamity.

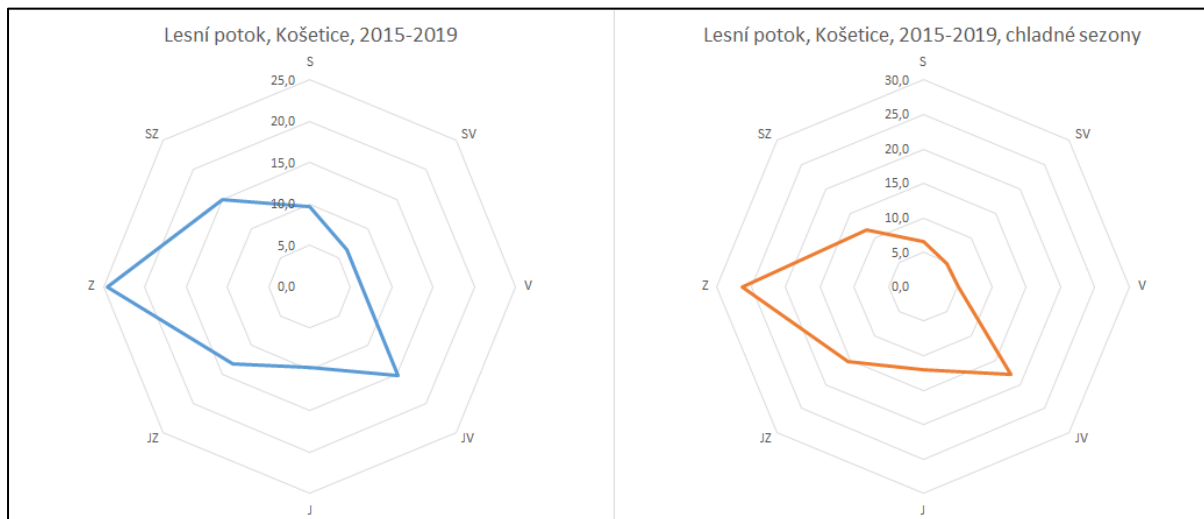
Sledované polutanty: lokalita se nenalézá v oblasti s výrazným spadem PAU a těžkých kovů, proto je vhodná jako referenční pro srovnání s vybranými více antropogenně zatíženými lokalitami vybranými v rámci řešení tohoto projektu.



Obr. 4.7. Situační plánec lokality Lesní potok

Lokalita vyhovuje zamýšlenému screeningu PAU bez přímého ovlivnění lokálními topeništi v blízkosti monitorovací lokality (v okruhu 1,6 km se nenachází žádné obydlené oblasti).

Pro lokalitu byly z dostupných meteorologických dat ČHMÚ zpracovány větrné růžice (Obr. 4.8) pro stanici Košetice za období 2015-2019 samostatně pro období celého roku a samostatně pro chladné období říjen až březen v uvedeném pětiletí.



Obr. 4.8. Větrné růžice pro lokalitu Lesní potok

Větrné růžice jsou významně ovlivněny reliéfem terénu s východním a severozápadním prouděním.



Obr. 4.9. Stanoviště pro umístění srážkoměru BULK s čerstvým odlesněním



Obr. 4.10. Lesní potok v blízkosti měřicího objektu nedaleko ústí do Anenského potoka

4.1.3 Lokalita Souš

Kraj: Liberecký

Okres: Jablonec nad Nisou

Obec: Souš

Lokalita: povodí Hřebového potoka, levostranného přítoku Černé Desné (do VN Souš)

Souřadnice: 50.8046458N, 15.3043292E

Nadmořská výška: 765 m n. m.

Povodí: Labe, dílčí povodí Černá Desná

Popis lokality:

Lokalita se nachází v severozápadní části VN Souš na přítoku Černé Desné v 9,3 ř. km (Hřebový potok). Řeka Černá Desná pramení severně od VN v nadmořské výšce cca 880 m n. m., v údolí mezi Jizerou (1 122 m n. m.) a Černým Vrchem (1 025 m n. m.).

Povodí Hřebového potoka (někdy také Hřebenový potok) je v horní části tvořeno Vlašským hřbetem, kde potok v 860 m n. m. pramení a v dolní části západním svahem vrcholku Kání hnízdo 850 m n. m. Potok dlouhý 1,17 km postupně klesá až k VN Souš do nadmořské výšky 765 m n. m. Měrný profil pro odběr povrchové vody, říčního sedimentu a pro pasivní vzorkování byl situován mezi ústím potoka do VN Souš a silnicí (viz Obr. 4.11.).

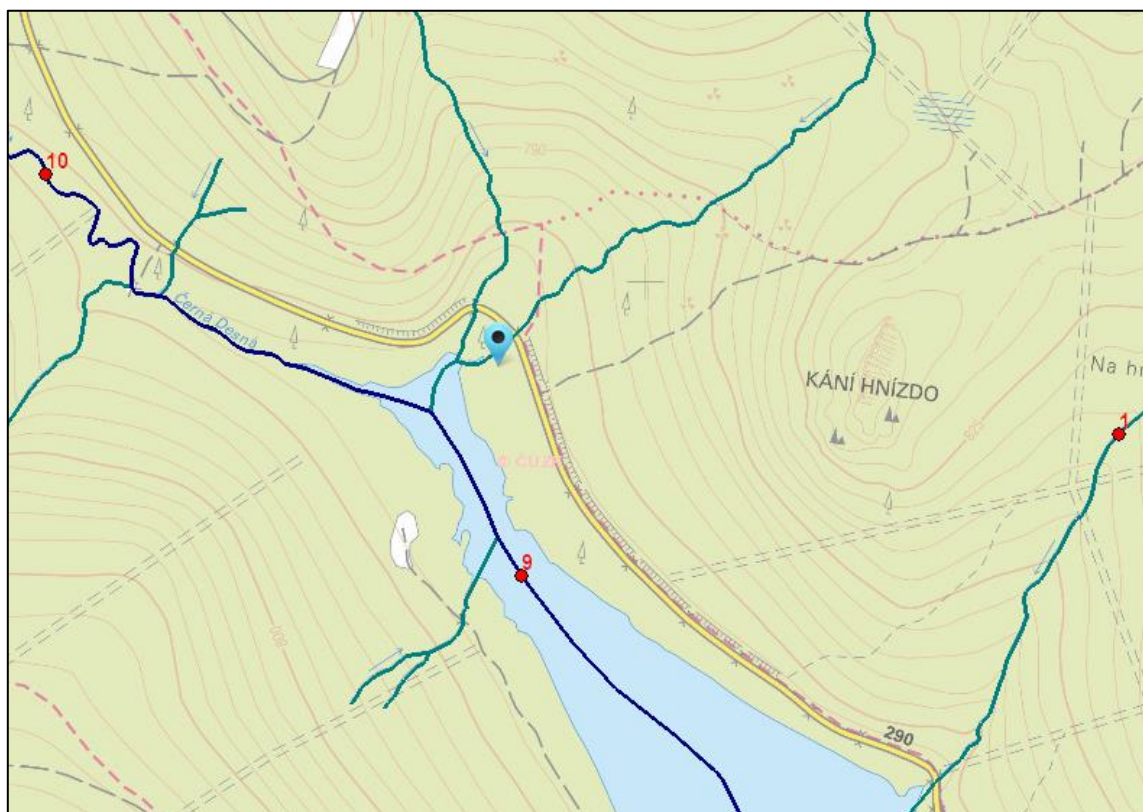
Celá část povodí je zalesněná převážně smrkovými monokulturami, převažují porosty ve věku cca 40 let, jelikož v průběhu 80. let 20. století bylo téměř celé povodí nádrže Souš odlesněno. Po tomto zásahu se zvýšil transport organických látek doprovázený vyššími koncentracemi hliníku.

V centrální části CHKO Jizerské hory se vyskytují zejména kambizemní podzoly, často zrašelinělé. Ve vrcholových partiích (nad 1000 m n. m.) jsou uváděny typické podzoly. Zastoupeny jsou též dystrické kambizemě. Na vrchovištních rašeliništích se vyskytují organozemě a organozemní gleje.

Z hlediska zrnitosti převažují v nižších polohách půdy zrnit jílové a jílovitohlinité. V horských polohách se nacházejí lehčí půdy, které obsahují méně jílovitých částic a větší podíl šterku. Z hlediska půdní reakce se jedná o půdy silně kyselé až kyselé (pH 3,5 – 5,5) a co do obsahu humusu středně až silně humózní.

V okolí vybrané lokality jsou četné ostrůvky mechu druhu Travník Schreberův, který se vyskytuje na půdě i na mrtvém dřevu, délka lodyh max. 4 – 5 cm.

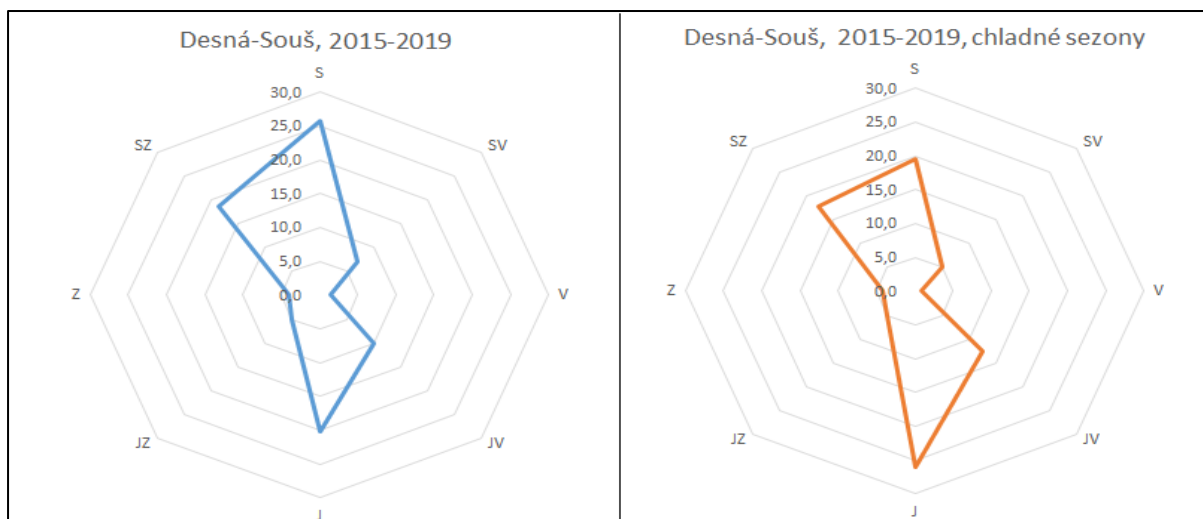
Sledované polutanty: lokalita se nalézá v oblasti s historickým spadem vybraných těžkých kovů původem ze sklářského průmyslu (emise byly v minulých desetiletích výrazně vyšší než v současnosti).



Obr. 4.11. Situační mapa lokality Souš, Hřebový potok

Lokalita vyhovuje zamýšlenému screeningu těžkých kovů bez přímého ovlivnění případnými lokálními topeništi v blízkosti monitorovací lokality. Antropogenní ovlivnění v této části lokality by mělo převládat ze sklářského průmyslu, elektrárny Turów a Liberecko-Jablonecké aglomerace.

Pro lokalitu byly z dostupných dat zpracovány větrné růžice (Obr. 4.12.) pro stanici Souš za období 2015-2019 samostatně pro období celého roku a samostatně pro chladné období říjen až březen v uvedeném pětiletí.



Obr. 4.12. Větrné růžice pro stanici Desná-Souš

Větrné růžice jsou významně ovlivněny reliéfem terénu se severním a jižním prouděním.



Obr. 4.13. Lokalita Souš, Hřebový potok

4.2 Plán a provedení kampaní

Začátkem měsíce října roku 2020 byl ve všech třech vybraných lokalitách zahájen monitoring v měsíčním kroku (viz. Tab. 4.1. až 4.3.). Ve všech lokalitách byly nainstalovány srážkoměry pro záchyt atmosférických srážek na volné ploše (BULK) a v lesním porostu pro záchyt podkorunových srážek

(THRO). Pro zachytávání srážek pro stanovení vybraných kovů byl zvolen srážkoměr z polyetylenu o zachytné ploše 19,6 cm² (Obr. 4.14.), pro zachytávání srážek pro stanovení PAU byl zvolen srážkoměr z nerezové oceli o zachytné ploše 52,4 cm² (Obr. 4.15.).

Přehled zvolených matric pro screening vybraných kovů a PAU:

- říční sediment,
- povrchová voda,
- atmosférická srážka na volné ploše,
- atmosférická srážka v lesním porostu,
- pasivní vzorkovače SR pro záchyt PAU a DGT pro záchyt kovů (povrchová voda),
- mech Travník Schreberův,
- nadložní humus.

Při zahájení a konci monitoringu byly ve všech vybraných lokalitách odebrány vzorky sedimentu pro stanovení vybraných kovů. V lokalitách, kde se sleduje i depozice benzo(a)pyrenu, byly odebrány i vzorky říčního sedimentu na stanovení PAU.

Četnost vzorkování a druh matric se u jednotlivých lokalit mírně lišila.



Obr. 4.14. Polyetylenový srážkoměr



Obr. 4.15. Srážkoměr z nerezové oceli

V každé kampani byly odebrány vzorky povrchové vody pro stanovení vybraných kovů (Hg, As, Cd, Ni a Pb). V případě lokalit Suchý potok a Lesní potok byly navíc odebrány vzorky povrchové vody pro stanovení PAU.

Pro monitoring povrchové vody byly dále využity dva druhy pasivních vzorkovačů: DGT (Diffusive Gradients in Thin-films) a SR (Silicone rubbers).

Technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) umožňuje měření koncentrace kovů ve vodních systémech, sedimentech a půdách (Obr. 4.16.). Díky své schopnosti lze tuto techniku využít i pro stanovení koncentrace stopových kovů. Základním principem techniky DGT je kinetická separace kovů procesem difúze v tenké vrstvě polyakrylamidového hydrogelu a jejich kumulace v sorpčním mediu. Doba nepřetržité expozice činila přibližně 30 dní (pouze letní a jarní kampaň).

Metoda pasivního vzorkování pomocí silikonových gum (Silicone Rubbers), používaná zkratka SR (Obr. 4.17. a 4.18.), je určena k zachytu nepolárních organických látek ve vodním prostředí. Vysoce čisté silikonové gummy se používají pro analýzu hydrofóbních perzistentních kontaminantů a dalších nepolárních látek, v našem případě pro měření koncentrace PAU. Doba nepřetržité expozice činila přibližně 30 dní (pouze letní a jarní kampaň).

Při ukončení jednotlivých měsíčních vzorkovacích kampaní byly podle aktuálního srážkového období (dostatečné množství pro analýzu) odebrány zachycené srážky v srážkoměrech na volné ploše (BULK) a v lesním porostu (THRO). V případě, kdy ve srážkoměru nebylo dostatečné množství vzorku pro analýzu (150 ml pro stanovení kovů a 2 000 ml pro stanovení PAU), byla zachycená srážka v lokalitě ponechána a odebrána až v následující kampani jako tzv. spojená kampaň.

Měsíc	Číslo	Suchý potok	Lesní potok	Hřebový potok
Říjen 2020	1	6. 10. – 5. 11. 2020	7. 10. – 6. 11. 2020	6. 10. – 5. 11. 2020
Listopad 2020	2	5. 11. – 7. 12. 2020	6. 11. – 8. 12. 2020	5. 11. – 7. 12. 2020
Prosinec 2020	3	7. 12. – 6. 1. 2021	8. 12. – 7. 1. 2021	7. 12. – 6. 1. 2021
Leden 2021	4	6. 1. – 5. 2. 2021	7. 1. – 8. 2. 2021	6. 1. – 5. 2. 2021
Únor 2021	5	5. 2. – 5. 3. 2021	8. 2. – 8. 3. 2021	5. 2. – 5. 3. 2021
Březen 2021	6	5. 3. – 6. 4. 2021	8. 3. – 7. 4. 2021	5. 3. – 6. 4. 2021
Duben 2021	7	6. 4. – 6. 5. 2021	7. 4. – 7. 5. 2021	6. 4. – 6. 5. 2021
Květen 2021	8	6. 5. – 7. 6. 2021	7. 5. – 8. 6. 2021	6. 5. – 7. 6. 2021
Červen 2021	9	7. 6. – 7. 7. 2021	8. 6. – 8. 7. 2021	7. 6. – 7. 7. 2021
Červenec 2021	10	7. 7. – 6. 8. 2021	8. 7. – 9. 8. 2021	7. 7. – 6. 8. 2021
Srpen 2021	11	6. 8. – 6. 9. 2021	9. 8. – 7. 9. 2021	6. 8. – 6. 9. 2021
Září 2021	12	6. 9. – 6. 10. 2021	7. 9. – 7. 10. 2021	6. 9. – 6. 10. 2021

Tabulka 4.1. – Přehled jednotlivých kampaní

Lokalita	Suchý potok [mm]	Lesní potok [mm]	Hřebový potok [mm]
Říjen 2020	197,3	85,2	175,4
Listopad 2020	22,1	9,2*	35,1
Prosinec 2020	59,5	25,0*	60,4
Leden 2021	149,9	70,2	149,3
Únor 2021	90,3	14,3*	30,0
Březen 2021	96,3	23,5*	73,2
Duben 2021	148,1	42,2	89,1
Květen 2021	179,2	86,2	92,5
Červen 2021	75,4	100,7	101,2
Červenec 2021	198,8	126,3	164,5
Srpen 2021	224,8	30,1*	144,6
Září 2021	83,4	32,1*	75,3

* spojená kampaň

Tabulka 4.2. – Množství měsíčních srážek v jednotlivých lokalitách (data ze stanic ČHMÚ)

Lokalita	Suchý potok	Lesní potok	Hřebový potok
	[m ³ .s ⁻¹]	[m ³ .s ⁻¹]	[m ³ .s ⁻¹]
Říjen 2020	0,0224	0,0009	0,0819
Listopad 2020	0,0050	0,0007	0,0192
Prosinec 2020	0,0059	0,0004	0,0300
Leden 2021	0,0088	0,0010	0,0265
Únor 2021	0,0140	0,0021	0,0260
Březen 2021	0,0099	0,0010	0,0359
Duben 2021	0,0151	0,0007	0,0759
Květen 2021	0,0176	0,0029	0,0617
Červen 2021	0,0031	0,0008	0,0208
Červenec 2021	0,0041	0,0014	0,0376
Srpen 2021	0,0148	0,0007	0,0353
Září 2021	0,0047	0,0003	0,0183

Tabulka 4.3. – Průměrné měsíční průtoky ve vodotečích pilotních lokalit



Obr. 4.16. Pasivní vzorkovač DGT (Diffusive Gradients in Thin-films)



Obr. 4.17. Pasivní vzorkovač SR (Silicone Rubber) v nerezovém koši



Obr. 4.18. Pasivní vzorkovač SR (Silicone Rubber) v nerezové nádobě, povodí Lesního potoka



Obr. 4.19. Srážkoměry v lesním porostu, povodí Lesního potoka



Obr. 4.20. Srážkoměry na volné ploše, povodí Lesního potoka

Látka	Voda	Sediment	SR	DGT	BULK	THRO
PAU	12	2	9	-	12	12
Cd, Ni, Pb	12	2	-	7	12	12
As, Hg	12	2	-	7	12	12

Tabulka 4.4. Četnost provedeného monitoringu, lokalita Suchý potok, Bystřice

Látka	Voda	Sediment	SR	DGT	BULK	THRO
PAU	12	2	9	-	12	12
Cd, Ni, Pb	12	3	-	7	12	12
As, Hg	12	3	-	7	12	12

Tabulka 4.5. Četnost provedeného monitoringu, lokalita Lesní potok, Košetice

Látka	Voda	Sediment	DGT	BULK	THRO
Cd, Ni, Pb	12	2	4	12	12
As, Hg	12	2	4	12	12

Tabulka 4.6. Četnost provedeného monitoringu, lokalita Hřebový potok, Souš

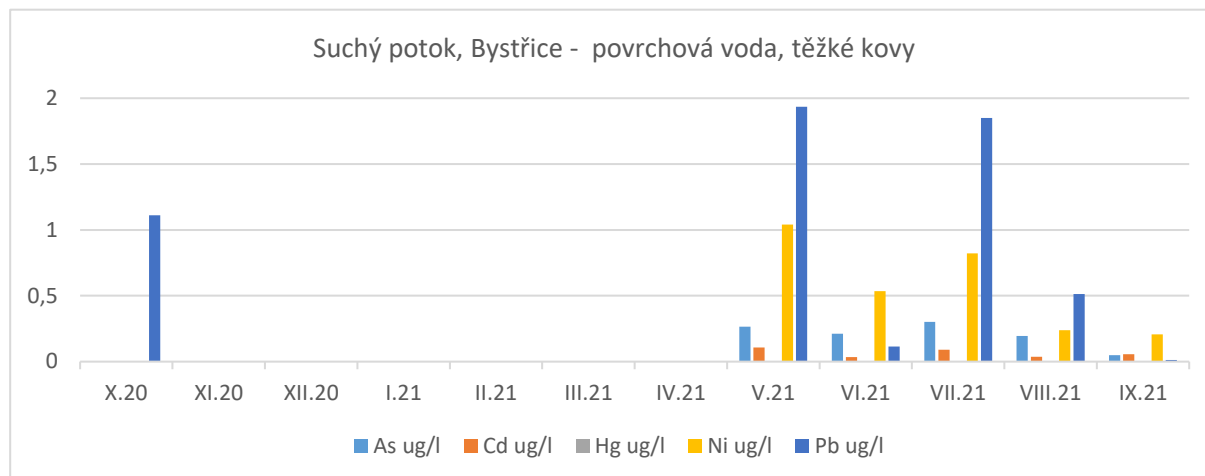
4.3 Výsledky monitoringu jednotlivých kampaní

4.3.1 Lokalita Bystřice – Suchý potok

Kampaň	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Hg [µg/l]	Ni [µg/l]	Pb [µg/l]	TOC mg/l
Říjen	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	1,1	-
Listopad	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Prosinec	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Leden	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Únor	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	2,29
Březen	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Duben	< 1,0	< 0,10	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Květen	0,265	0,108	< 0,006	1,040	1,934	-
Červen	0,212	0,034	< 0,006	0,536	0,115	-
Červenec	0,301	0,091	< 0,006	0,822	1,850	-
Srpen	0,194	0,037	< 0,006	0,238	0,512	-
Září	0,048	0,056	< 0,006	0,207	0,013	-

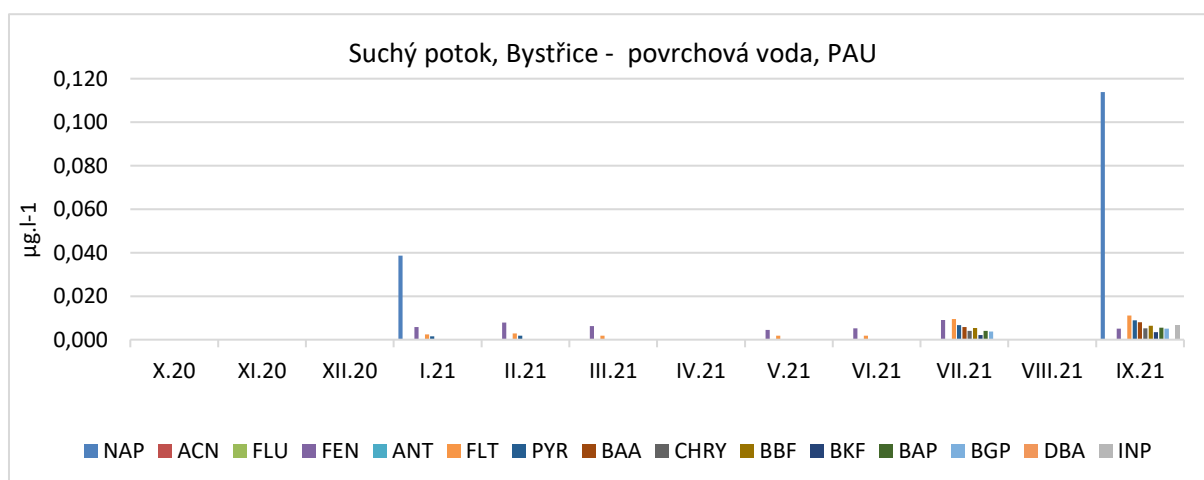
Tabulka 4.7. Monitoring těžkých kovů a TOC v Suchém potoce od října 2020 do září 2021

Z výsledků uvedených v Tabulce 7 je zřejmé, že od květnové kampaně bylo využíváno stanovení kovů v laboratoři používající citlivější analytickou techniku dosahující nižší mez stanovitelnosti. Vzorky povrchové vody byly v první části řešení projektu analyzovány metodou ETA-AAS pro kovy a AMA 254 pro rtuť, následně bylo vybráno citlivější stanovení As, Cd, Ni a Pb metodami hmotnostní spektrometrie a rtuť pomocí AAS-Hg.



Graf 4.1. Suchý potok – koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě

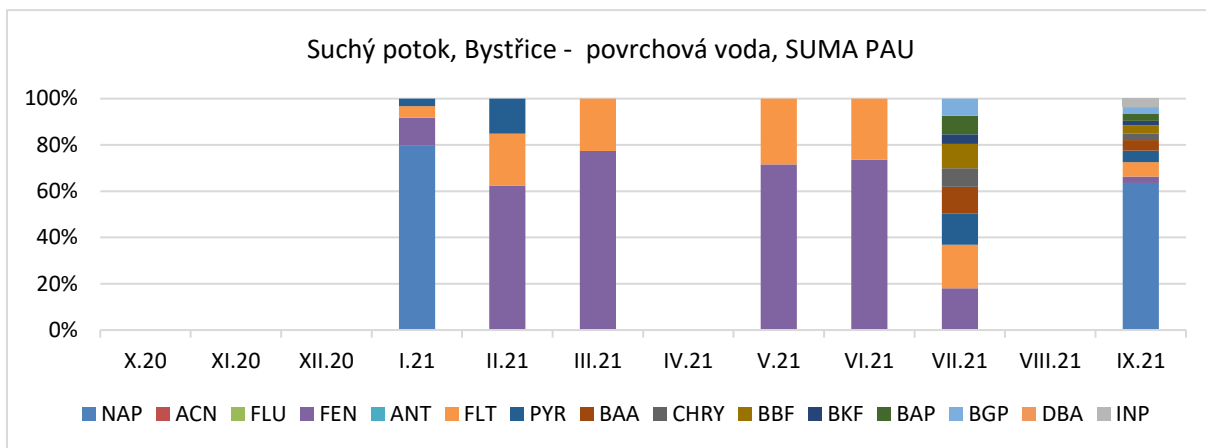
Nejvyšší koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě v Suchém potoce dosahuje olovo, nikl a arsen. Koncentrace rtuti v žádné kampani nepřesahovala mez stanovitelnosti (< 0,05 nebo < 0,006 µg/l). Vyšší zátěž olovem je specifická pro hutní průmysl.



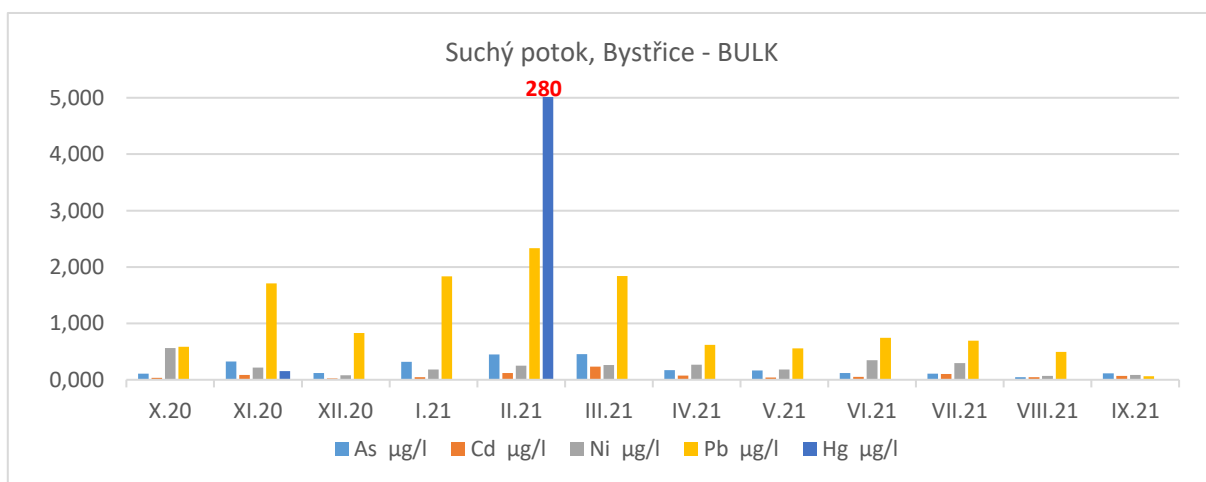
Graf 4.2. Suchý potok – koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků v povrchové vodě

Nejvyšší koncentrace z 15 stanovovaných polycyklických aromatických uhlovodíků (dále jen PAU) v povrchové vodě na lokalitě Suchý potok byla zjištěna u naftalenu (leden a září). Větší spektrum sloučenin PAU se projevuje důsledkem velkých srážkových epizod (kampaně VII.21 a IX.21).

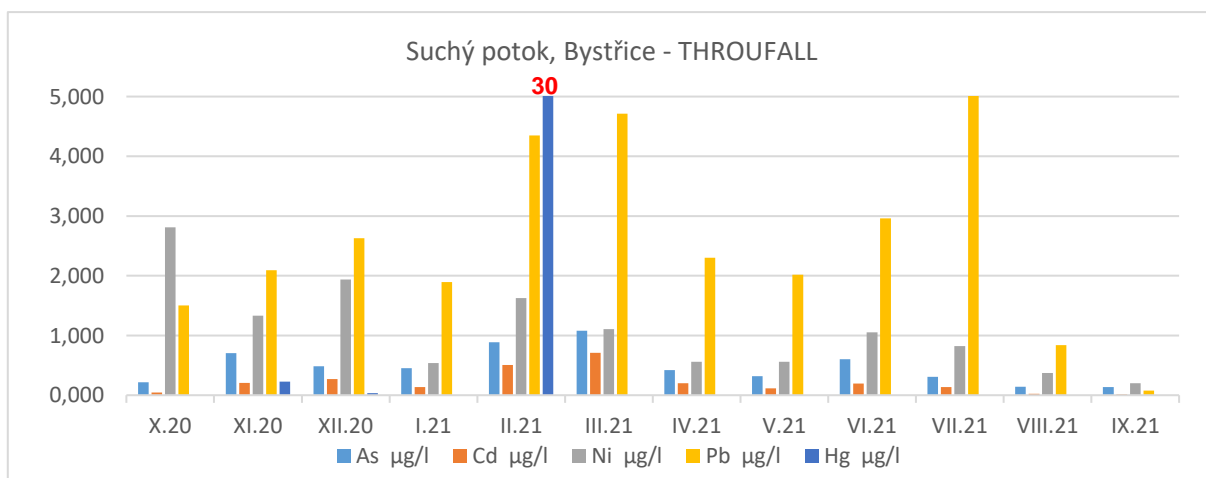
Bližší rozložení zastoupení jednotlivých 15 PAU přibližuje Graf 4.3. V zimním období dominují koncentrace naftalenu, fenantrenu a fluoranthenu. Období říjen, listopad, prosinec, duben a srpen byly hodnoty PAU pod mezí stanovitelnosti.



Graf 4.3. Suchý potok – rozložení jednotlivých PAU v povrchové vodě

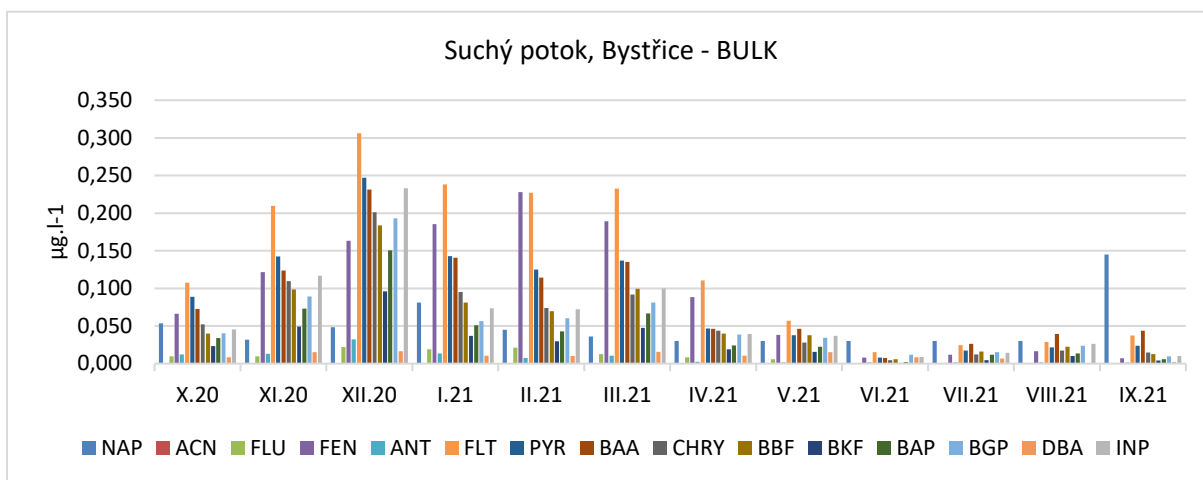


Graf 4.4. Suchý potok – koncentrace těžkých kovů ve srážkách: BULK

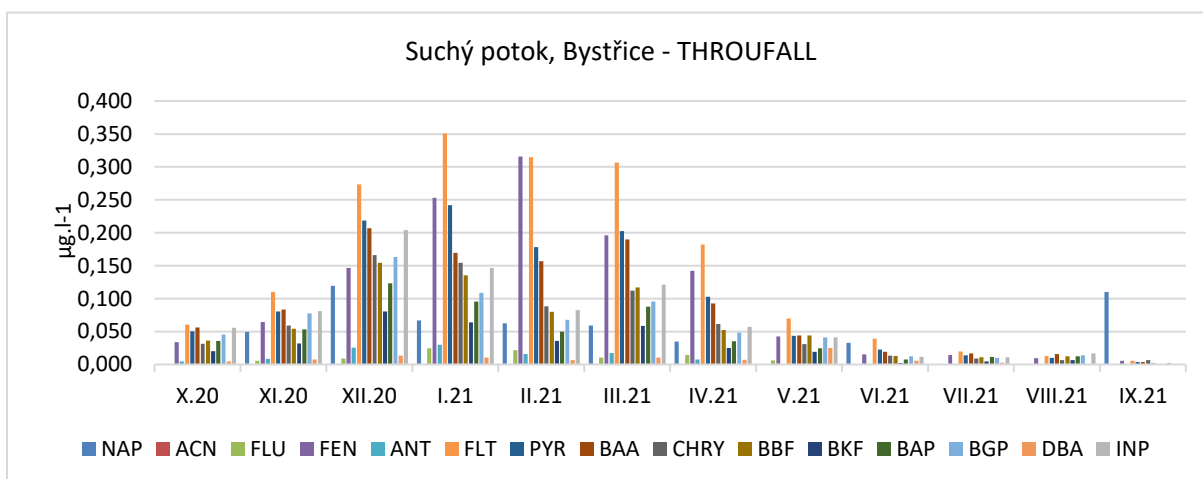


Graf 4.5. Suchý potok – koncentrace těžkých kovů ve srážkách: THROUFALL

Z uvedených Grafů 4.4. a 4.5. lze vyhodnotit, že v lokalitě Suchý potok, Bystřice převládají v atmosférické depozici olovo a nikl. Koncentrace v podkorunové depozici (THROUFALL) je významně vyšší než v depozici na volné ploše (BULK). Abnormálně zvýšená koncentrace rtuti v měsíci únoru je připisována sporadické, ale intenzivní epizodě depozice písku ze Sahary. Podrobnosti o této události jsou uvedeny na konci této kapitoly.

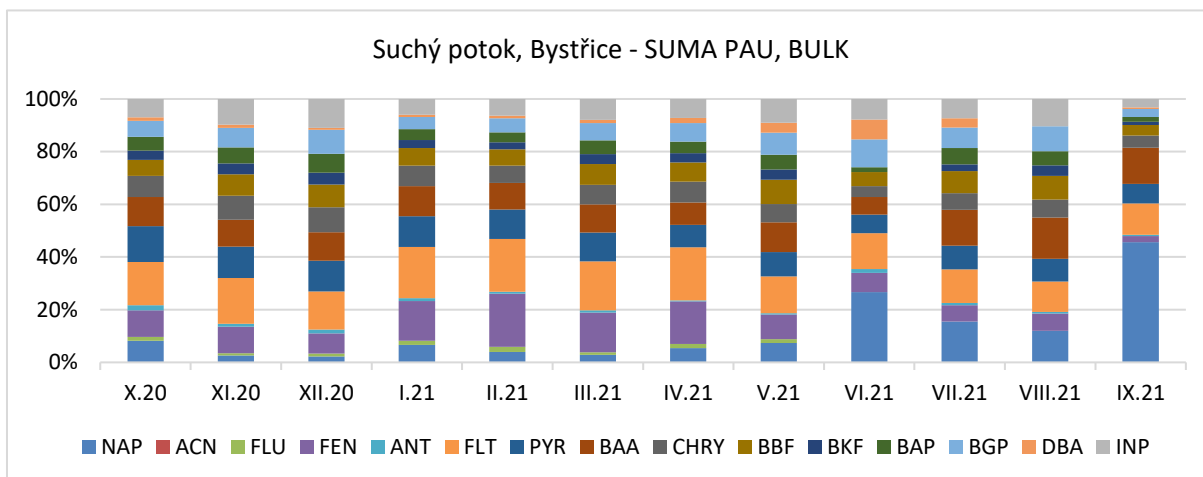


Graf 4.6. Suchý potok – koncentrace PAU ve srážkách: BULK

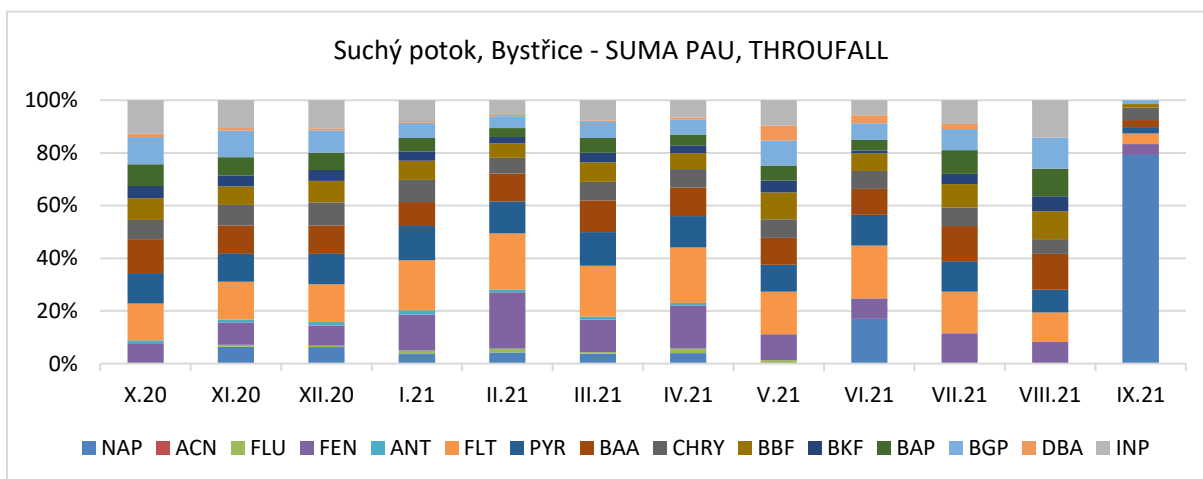


Graf 4.7. Suchý potok – koncentrace PAU ve srážkách: THROUFALL

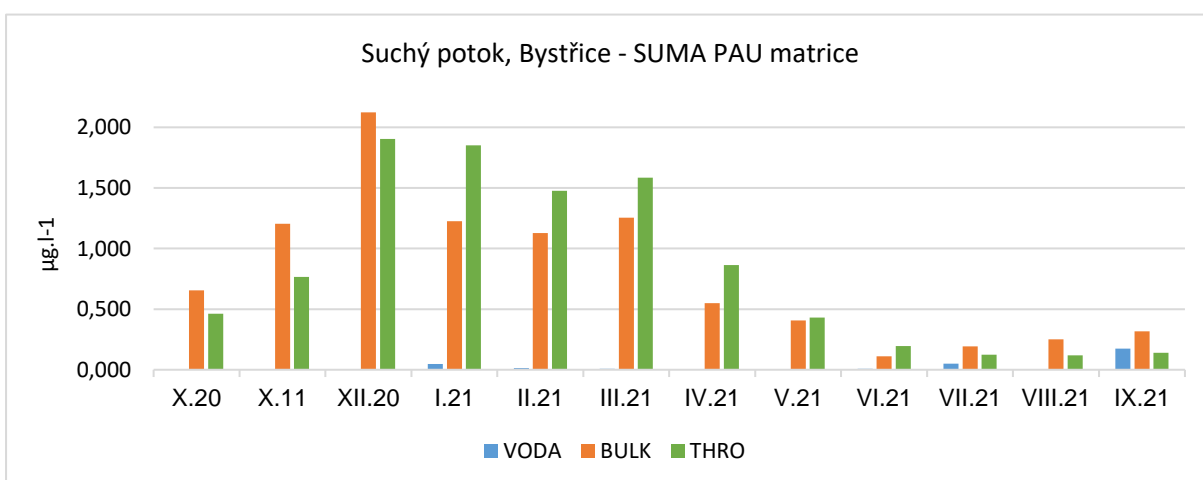
V Grafech 4.6. a 4.7. lze zaznamenat trend znečištění PAU v zimním a letním období. Na nárůst koncentrací v zimním období mají s největší pravděpodobností vliv lokální topeniště a meteorologické podmínky během chladnější části roku. U jednotlivých sloučenin PAU převládají v atmosférických srážkách koncentrace fluoranthenu, fenanthrenu, pyrenu a bezo[a]pyrenu, což lze pozorovat i v Grafech 4.8. a 4.9., které znázorňují rozložení 15 PAU ve srážkách BULK a THROUFALL.



Graf 4.8. Suchý potok – rozložení jednotlivých PAU ve srážkách: BULK



Graf 4.9. Suchý potok – rozložení jednotlivých PAU ve srážkách: THROUFALL

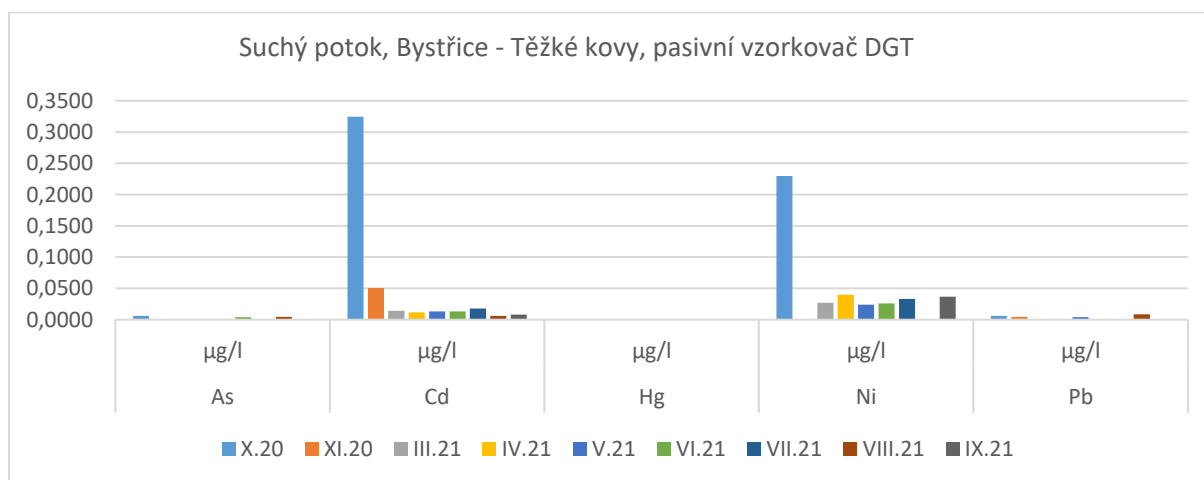


Graf 4.10. Suchý potok – suma PAU zastoupená v jednotlivých sledovaných maticích

Z Grafu 4.10. je zřejmé, že zastoupení PAU v povrchové vodě je ve vztahu k atmosférické depozici výrazně nižší. Svrchní vrstvy půdy a vegetační pokryv zachycují převážnou část těchto nepolárních organických látek, které se snadno sorbují na jemné prachové částice. Vysoké koncentrace PAU v atmosférické depozici převažují v zimním období. Koncentrace PAU v podkorunové depozici (THROUFALL) byla v počátečních měsících roku 2021 vyšší než ve srážkách na volném prostranství (BULK) patrně v souvislosti s meteorologickými podmínkami v této lokalitě.

Kampaň	As [$\mu\text{g/l}$]	Cd [$\mu\text{g/l}$]	Hg [$\mu\text{g/l}$]	Ni [$\mu\text{g/l}$]	Pb [$\mu\text{g/l}$]
Březen	< 0,1	0,0140	< 0,05	0,0270	< 1
Duben	ZTRÁTA	0,0118	ZTRÁTA	0,0397	< 1
Květen	< 0,1	0,0134	< 0,05	0,0241	0,0038
Červen	0,0041	0,0134	< 0,05	0,0262	0,0000
Červenec	< 0,1	0,0179	< 0,05	0,0334	0,0000
Srpen	0,0043	0,0060	< 0,05	0,0000	0,0086
Září	< 0,1	0,0083	< 0,05	0,0369	0,0000

Tabulka 4.8. Koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě – pasivní vzorkovač DGT



Graf 4.11. Suchý potok – koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě přepočtená z obsahu v pasivním vzorkovači DGT

Množství kovů zachycených pasivním vzorkovačem DGT je možné přepočítat na průměrnou koncentraci ve vodě během expozice. Vyšší koncentrace kadmia a niklu v povrchové vodě Suchého potoka potvrzují také výsledky pasivního vzorkování v Grafu 4.11., nicméně je třeba poznamenat, že přepočtené koncentrace ze vzorkovače neodpovídají koncentracím zjištěným z bodového odběru povrchové vody. Rtuť nebyla vzorkovači DGT zjištěna.

Kampaň	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
Listopad 2020	6,65	0,77	< 0,2	16,7	36,0
Září 2021	5,49	0,54	< 0,2	15,4	24,5

Tabulka 4.9. Suchý potok – koncentrace těžkých kovů v sedimentu

Látka	Kampaň	
	Listopad 2020	Září 2021
	[mg/kg]	[mg/kg]
Naftalen	0,013	0,014
Acenaftalen	< 0,002	0,004
Fluoren	< 0,002	0,004
Fenanthren	0,016	0,034
Anthracen	0,002	0,004
Fluoranthren	0,039	0,070
Pyren	0,028	0,050
Benzo[a]anthracen	0,033	0,072
Chrysen	0,016	0,032
Benzo[b]fluoranthren	0,021	0,039
Benzo[k]fluoranthren	0,010	0,017
Benzo[a]pyren	0,016	0,031
Dibenzo[ah]anthracen	0,016	0,031
Benzo[ghi]perylen	0,002	0,004
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,019	0,043

Tabulka 4.10. Suchý potok – koncentrace PAU v říčním sedimentu

Z odebraného a lyofilizovaného říčního sedimentu byla analyzována frakce pod 2 mm. Zjištěný obsah polycyklických aromatických uhlovodíků je v sedimentu vyšší než v povrchové vodě. Obsah jemné frakce v sedimentu tohoto horského toku je ale velice nízký. Morfologie dna a dynamika proudění neumožňuje deponování jemné frakce.

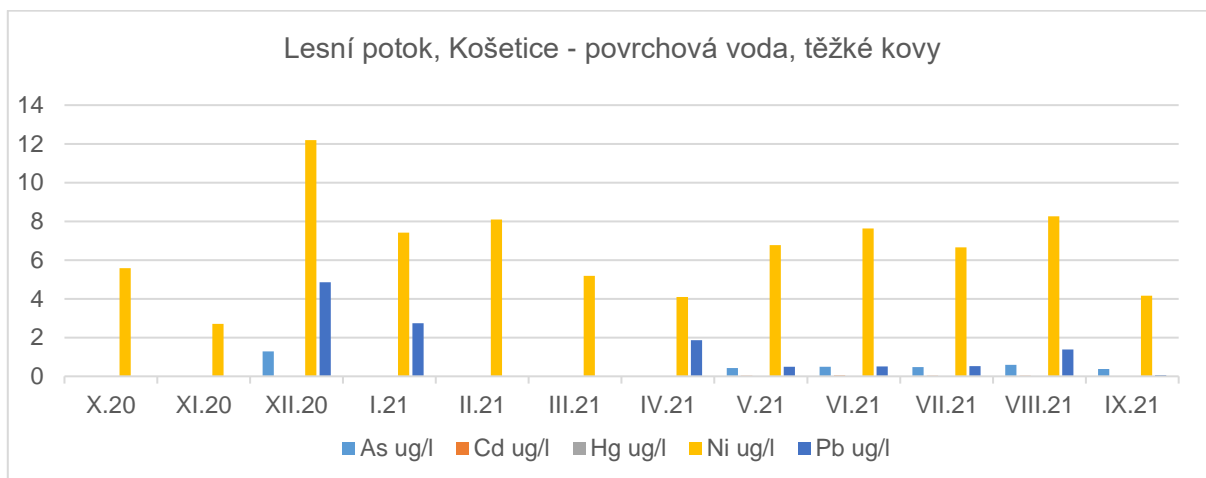
4.3.2 Lokalita Košetice – Lesní potok

Kampaň	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Hg [µg/l]	Ni [µg/l]	Pb [µg/l]	TOC mg/l
Říjen	< 1,0	< 0,10	< 0,05	5,59	< 1,0	-
Listopad	< 1,0	< 0,10	< 0,05	2,70	< 1,0	-
Prosinec	< 1,0	< 0,10	< 0,05	12,2	4,85	-
Leden	< 1,0	< 0,10	< 0,05	7,41	2,74	-
Únor	< 1,0	< 0,10	< 0,05	8,09	< 1,0	8,20
Březen	< 1,0	< 0,10	< 0,05	5,19	< 1,0	-
Duben	< 1,0	< 0,10	< 0,05	4,10	1,87	-
Květen	0,425	0,0366	< 0,006	6,77	0,501	-
Červen	0,491	0,041	< 0,006	7,63	0,509	-
Červenec	0,476	0,036	< 0,006	6,653	0,528	-
Srpen	0,585	0,038	< 0,006	8,264	1,38	-
Září	0,377	0,02	< 0,006	4,156	0,059	-

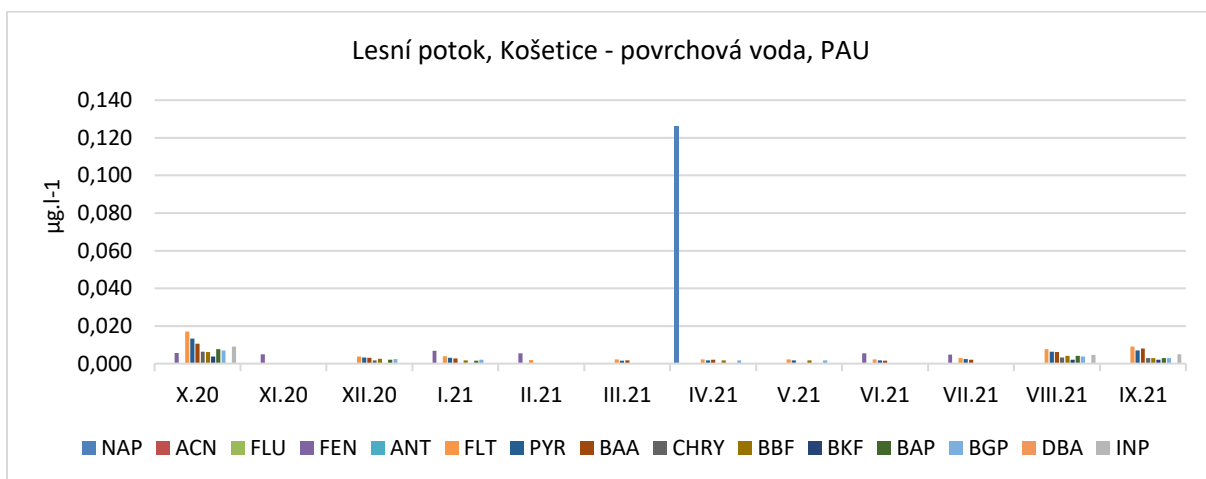
Tabulka 4.11. Monitoring těžkých kovů a celkového organického uhlíku (TOC) v povrchové vodě Lesního potoka

V Tabulce 4.11. lze zaznamenat, jak již bylo zmíněno u lokality Bystřice, že od květnové kampaně bylo využíváno stanovení kovů s nižší mezí stanovitelnosti, protože předchozí koncentrace většiny těžkých

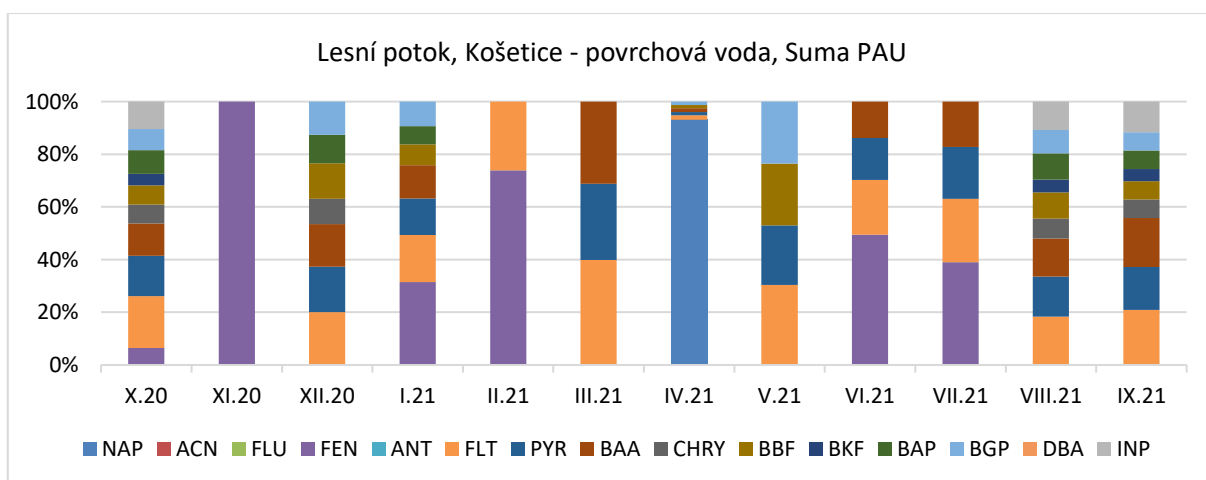
kovů byly pod mezí stanovitelnosti. Ačkoliv následná analytická metoda byla velmi citlivá, koncentrace rtuti v povrchové vodě se nepotvrdila.



Graf 4.12. Lesní potok – koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě



Graf 4.13. Lesní potok – koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků v povrchové vodě

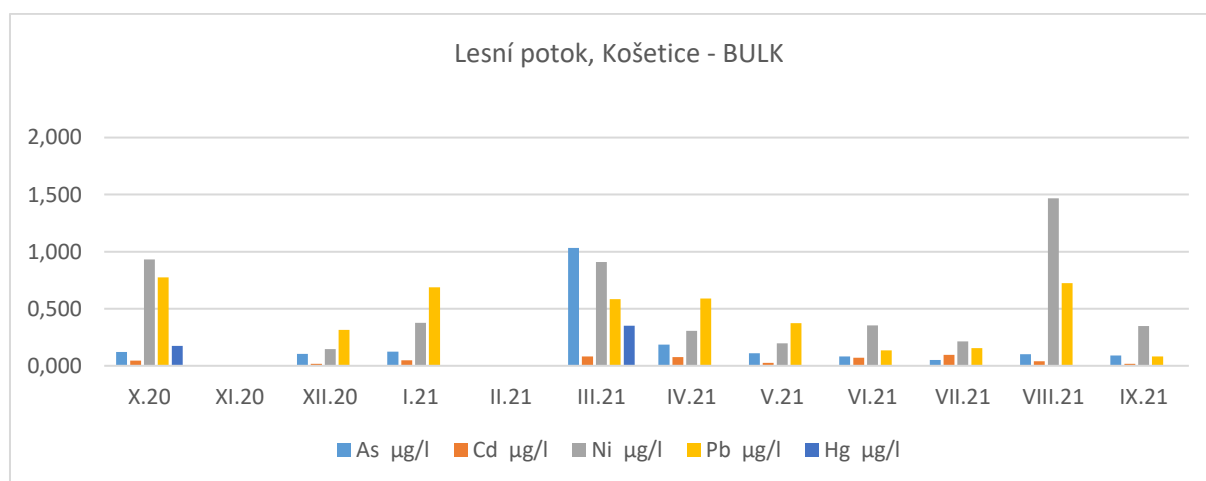


Graf 4.14. Lesní potok – rozložení jednotlivých PAU v povrchové vodě

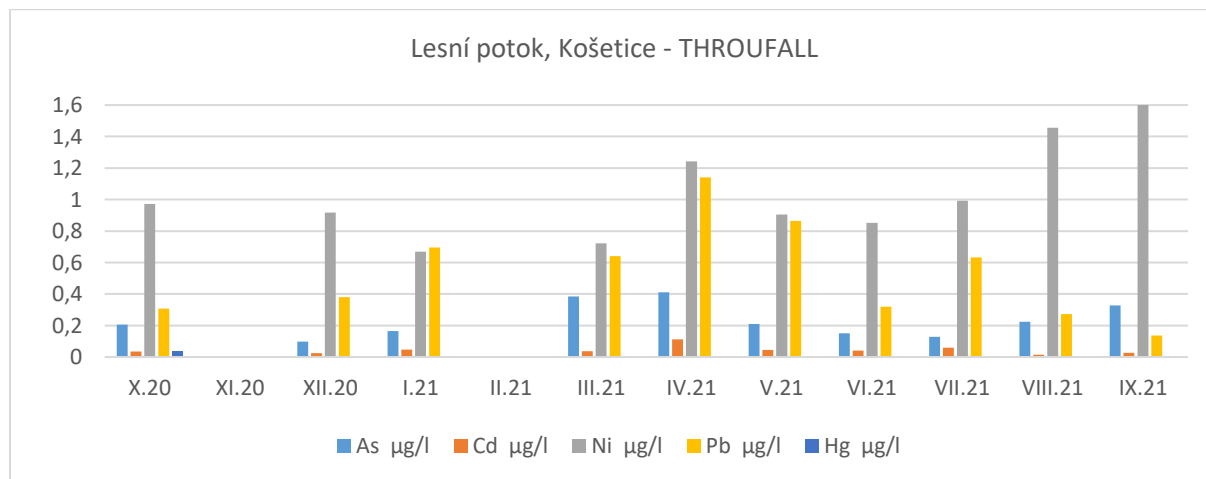
Nejvyšší koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě Lesního potoka dosahuje niklu, olovo a arsen. Koncentrace rtuti v žádné kampani nepřesahovala mez stanovitelnosti (< 0,05 nebo < 0,006 µg/l). Vyšší koncentrace niklu představuje přirozené horninové pozadí v dané lokalitě.

Nejvyšší koncentrace z 15 stanovovaných polycyklických aromatických uhlovodíků v povrchové vodě v lokalitě Lesní potok byla zjištěna u naftalenu v měsíci dubnu.

Bližší rozložení jednotlivých 15 PAU přibližuje Graf 4.14. V zimním období dominují koncentrace fluoranthenu, fenantrenu, benzo[a]pyrenu a pyrenu. Skladba jednotlivých sloučenin PAU v povrchové vodě taktéž koreluje s vyššími srážkovými epizodami.



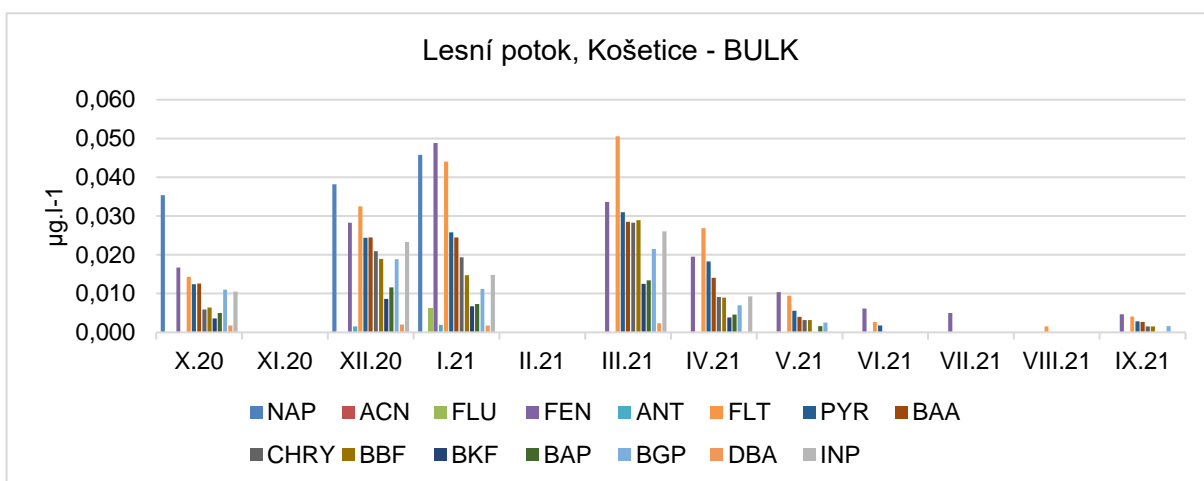
Graf 4.15. Lesní potok – těžké kovy ve srážkách: BULK



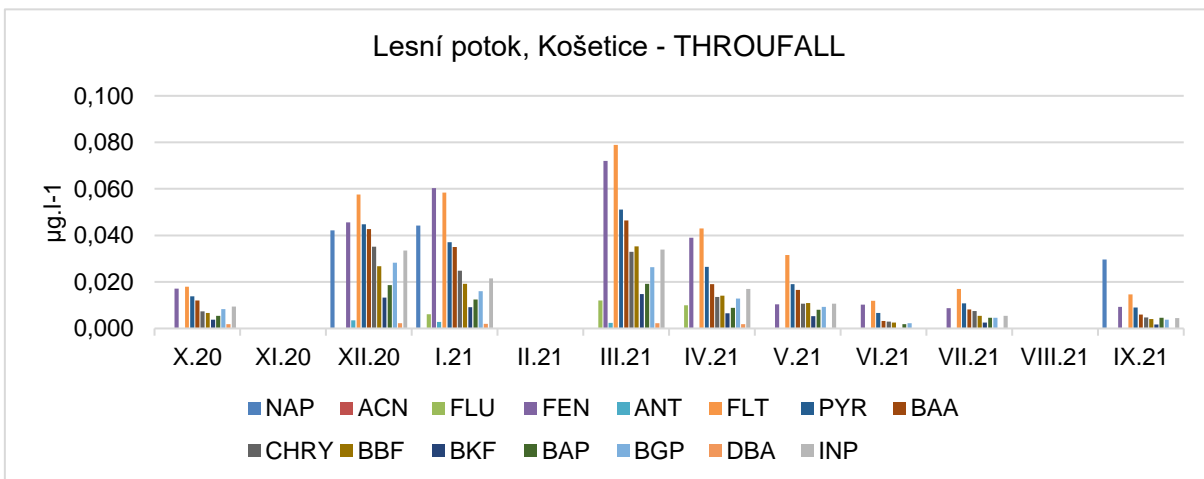
Graf 4.16. Lesní potok – těžké kovy ve srážkách: THROUFALL

Z Grafů 4.15. a 4.16. lze vyvodit, že v lokalitě Košetice převládají ve srážkách vyšší koncentrace niklu, olova a arsenu. Potvrzuje se, že koncentrace v podkorunové depozici (THROUFALL) je vyšší než na volné ploše (BULK). Proluky v grafech jsou spojené kampaně (listopad + prosinec, únor + březen a srpen + září), důvodem spojení bylo nedostatečné množství srážek.

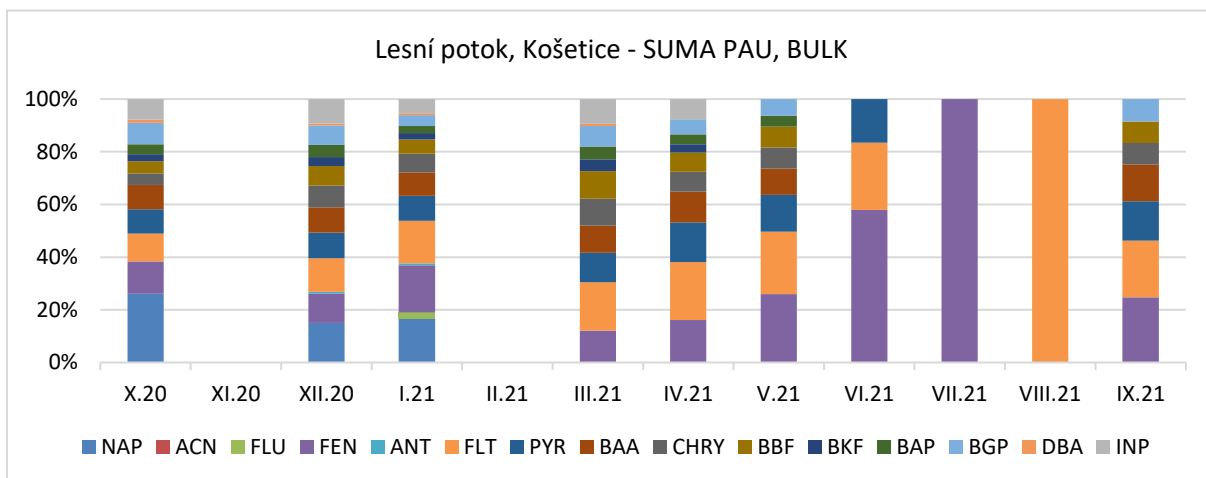
V následujících grafech 4.17. a 4.18. lze opět jako u lokality Bystřice zaznamenat trend zimního a letního období, na nárůst koncentrací v zimním období mají s největší pravděpodobností vliv lokální topeniště a meteorologické podmínky v chladné části roku. U jednotlivých PAU převládají v atmosférických srážkách koncentrace fluoranthenu, fenanthrenu, naftalenu a bezo[a]pyrenu, což lze pozorovat i v Grafech 19 a 20, které znázorňují rozložení 15 PAU ve srážkách BULK a THROUFALL. Proluky v grafech jsou spojené kampaně (listopad + prosinec, únor + březen a srpen + září), důvodem spojení bylo nedostatečné množství srážek v této lokalitě.



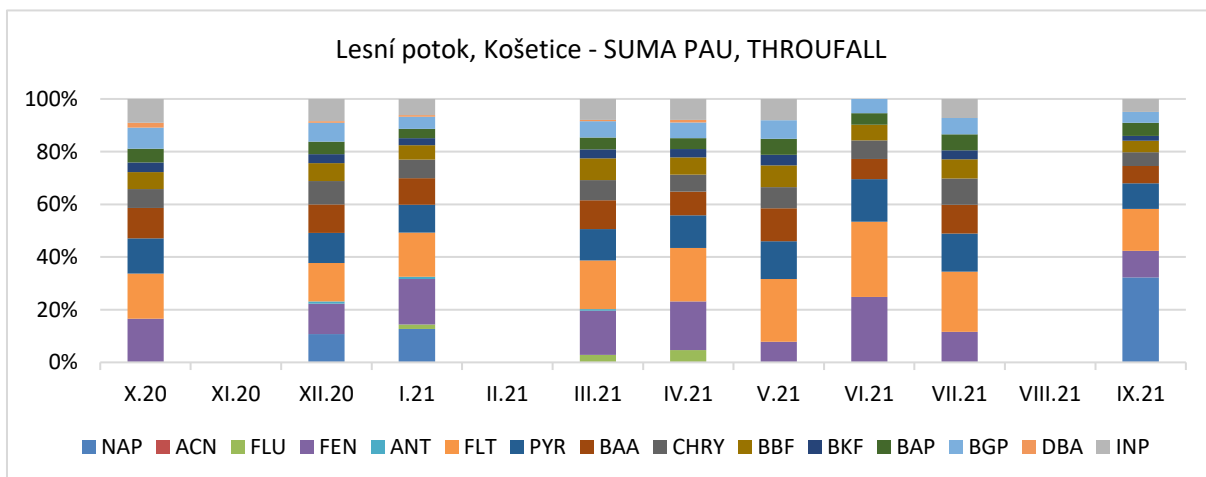
Graf 4.17. Lesní potok – PAU ve srážkách: BULK



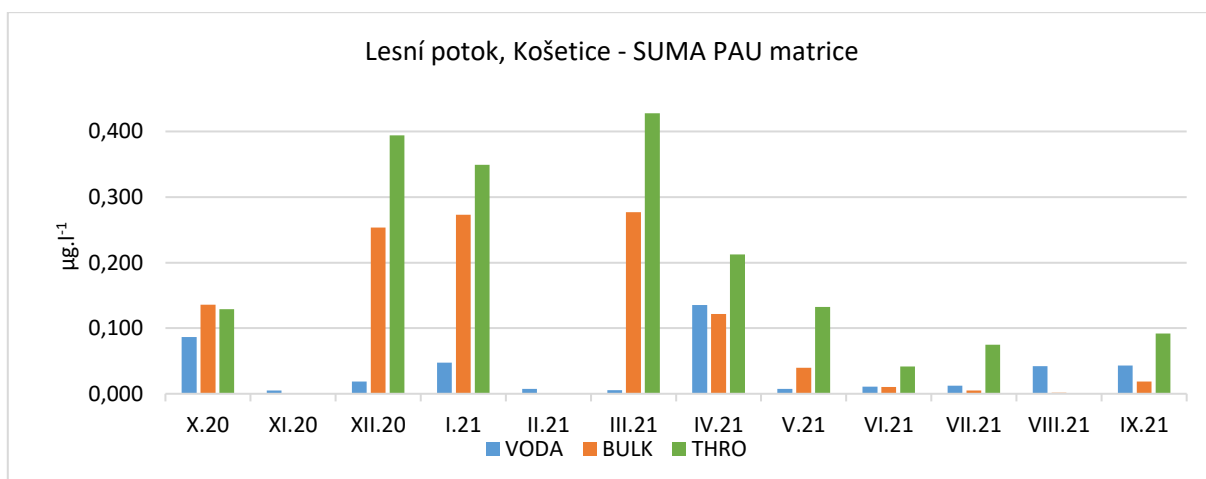
Graf 4.18. Lesní potok – PAU ve srážkách: THROUFALL



Graf 4.19. Lesní potok – rozložení jednotlivých PAU ve srážkách: BULK



Graf 4.20. Lesní potok – rozložení jednotlivých PAU ve srážkách: THROUFALL

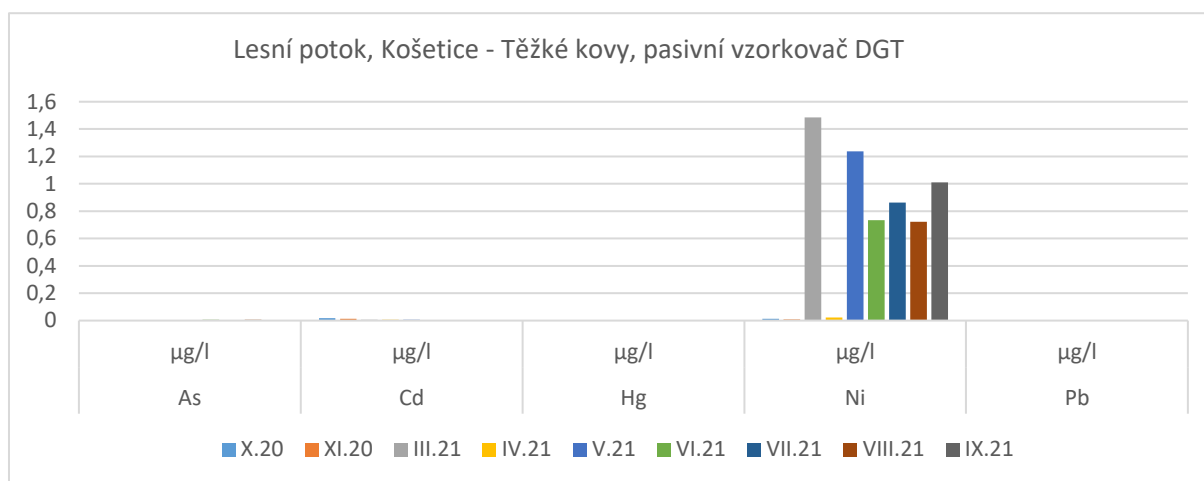


Graf 4.21. Lesní potok – suma PAU v jednotlivých sledovaných maticích

V Grafu 4.21. se potvrzuje, že koncentrace atmosférické depozice ve srážkách v podkorunové části (THROUFALL) je vyšší než koncentrace ve srážkách na volném prostoru (BULK).

Kampaň	As [$\mu\text{g/l}$]	Cd [$\mu\text{g/l}$]	Hg [$\mu\text{g/l}$]	Ni [$\mu\text{g/l}$]	Pb [$\mu\text{g/l}$]
Březen	< 0,1	0,0071	< 0,05	1,4844	< 1
Duben	< 0,1	0,0059	< 0,05	0,0228	< 1
Květen	< 0,1	0,0073	< 0,05	1,2370	0,0040
Červen	0,0062	0,0047	< 0,05	0,7342	< 1
Červenec	0,0037	0,0045	< 0,05	0,8636	< 1
Srpen	0,0067	0,0032	< 0,05	0,7216	< 1
Září	0,0000	0,0035	< 0,05	1,0109	0,0034

Tabulka 4.12. Koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě – pasivní vzorkovač DGT



Graf 4.22. Lesní potok – těžké kovy, pasivní vzorkovač DGT

Velmi zvýšené koncentrace niklu v povrchové vodě Lesního potoka potvrzují také výsledky pasivního vzorkování v Grafu 4.22. Zvýšená koncentrace niklu se rovněž projevuje v sedimentu Lesního potoka (Tab. 4.13.). První výsledky koncentrace niklu v sedimentu nás přiměli provést druhé ověřovací stanovení. Vyšší koncentrace niklu na základě potvrzení geologického experta představuje přirozené horninové pozadí dané lokality.

Kampaň	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
Listopad 2020	11,7	0,43	< 0,2	45,9	24,1
Prosinec 2020	9,96	0,65	< 0,2	68,1	33,2
Září 2021	10,8	0,68	< 0,2	73,0	32,0

Tabulka 4.13. Lesní potok - Koncentrace těžkých kovů v sedimentu

Látka	Kampaň	
	Listopad 2020	Září 2021
	[mg/kg]	[mg/kg]
Naftalen	0,041	0,091
Acenaftalen	0,006	0,008
Fluoren	0,007	0,008
Fenanthren	0,081	0,101
Anthracen	0,013	0,008
Fluoranthren	0,210	0,267
Pyren	0,166	0,206
Benzo[a]anthracen	0,177	0,260
Chrysen	0,076	0,107
Benzo[b]fluoranthren	0,111	0,112
Benzo[k]fluoranthren	0,064	0,069
Benzo[a]pyren	0,132	0,128
Dibenzo[ah]anthracen	0,116	0,118
Benzo[ghi]perylen	0,023	0,011
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,137	0,142

Tabulka 4.14. Lesní potok - koncentrace PAU v říčním sedimentu

Z odebraného a lyofilizovaného říčního sedimentu byla analyzována frakce pod 2 mm. Zjištěný obsah polycyklických aromatických uhlovodíků je v sedimentu vyšší než v povrchové vodě. Obsah jemné frakce v sedimentu byl v této lokalitě vyšší než v ostatních pilotních lokalitách (Suchý potok, Desná-Hřebový potok).

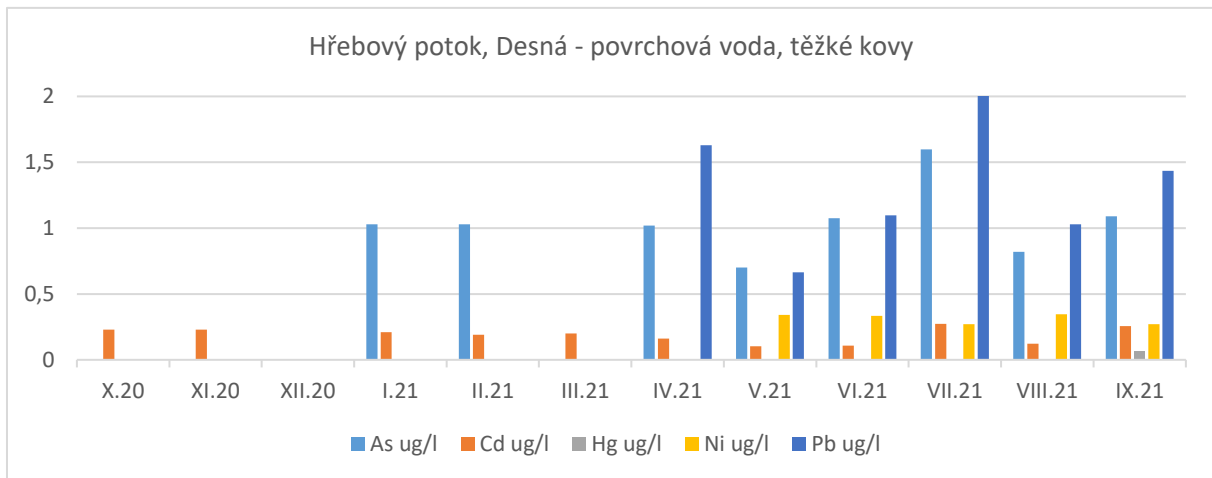
4.3.3 Lokalita Desná – Hřebový potok

Kampaň	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Hg [µg/l]	Ni [µg/l]	Pb [µg/l]	TOC mg/l
Říjen	< 0,1	0,23	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Listopad	< 0,1	0,23	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Prosinec	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Leden	1,03	0,21	< 0,05	< 2,0	< 1,0	-
Únor	1,03	0,19	< 0,05	< 2,0	< 1,0	8,39
Březen	<1,0	0,20	< 0,006	<2,0	<1,0	-
Duben	1,02	0,16	< 0,05	<2,0	1,63	-
Květen	0,701	0,103	< 0,006	0,342	0,664	-
Červen	1,075	0,107	< 0,006	0,333	1,098	-
Červenec	1,597	0,272	< 0,006	0,271	2,410	-
Srpen	0,821	0,122	< 0,006	0,346	1,030	-
Září	1,089	0,256	0,067	0,271	1,434	-

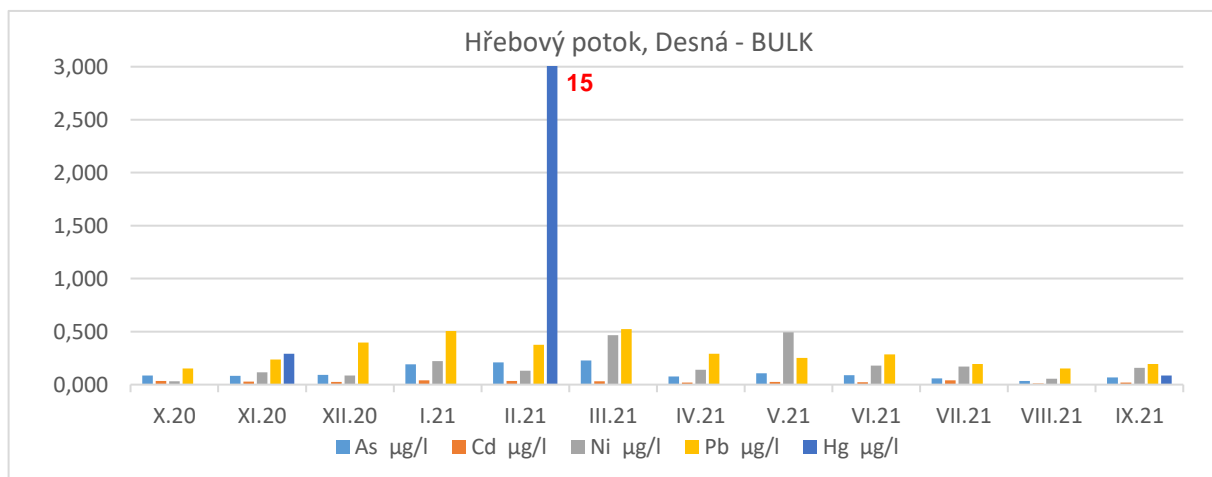
Tabulka 4.15. Monitoring těžkých kovů a TOC v Hřebovém potoce

Shodně jako v předchozích lokalitách bylo od květnové kampaně využíváno citlivější stanovení kovů s nižší mezí stanovitelnosti.

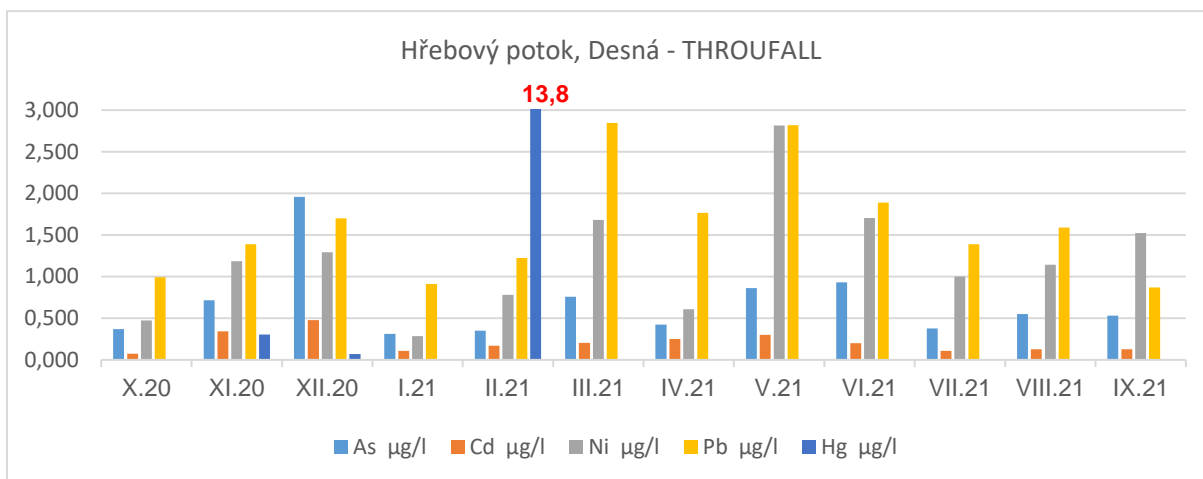
Nejvyšší koncentrace těžkých kovů v povrchové vodě v Hřebovém potoce dosahuje olovo, arsen, kadmium a nikl. Koncentrace rtuti přesahovala mez stanovitelnosti (< 0,05 nebo < 0,006 µg/l) pouze v prosinci a to 0,067 µg/l.



Graf 4.23. Hřebový potok – těžké kovy v povrchové vodě



Graf 4.24. Hřebový potok – těžké kovy ve srážkách: BULK



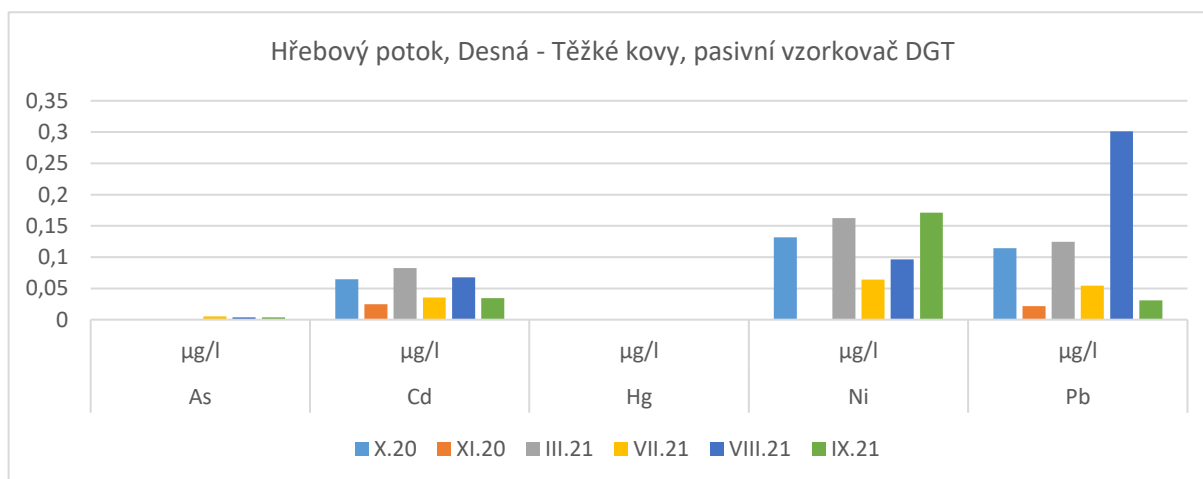
Graf 4.25. Hřebový potok – těžké kovy ve srážkách: THROUFALL

Z grafů 4.24. a 4.25. lze vyhodnotit, že v lokalitě Desná převládají v atmosférické depozici olovo, nikl, arsen a kadmium. Opět se potvrzuje jako u lokalit Bystřice a Košetice, že koncentrace v podkorunové depozici (THROUFALL) je vyšší než na volném prostoru (BULK).

Abnormálně zvýšená koncentrace rtuti v měsíci únoru je připisována sporadické, ale intenzivní epizodě depozice písku ze Sahary. Podrobnosti jsou uvedeny na konci této kapitoly.

Kampaň	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Hg [µg/l]	Ni [µg/l]	Pb [µg/l]
Březen	< 0,1	0,0825	< 0,05	0,1625	0,1243
Červenec	0,0053	0,0352	< 0,05	0,0642	0,0545
Srpen	0,0039	0,0679	< 0,05	0,0961	0,3011
Září	0,0035	0,0344	0,0002	0,1710	0,0307

Tabulka 4.16. Koncentrace těžkých kovů – pasivní vzorkovač DGT



Graf 4.26. Hřebový potok – těžké kovy, pasivní vzorkovač DGT

Vyšší koncentrace olova, niklu a kadmia v povrchové vodě Hřebového potoka potvrzují rovněž výsledky pasivního vzorkování v Grafu 4.26. Vyšší koncentrace olova i niklu byly rovněž zjištěny v sedimentu Hřebového potoka (Tab. 4.16.).

Kampaň	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]
Listopad 2020	17,0	0,30	< 0,2	8,21	42,5
Září 2021	4,64	<0,10	< 0,2	3,84	19,8

Tabulka 4.17. Hřebový potok - Koncentrace těžkých kovů v sedimentu

Látka	Kampaň	
	Listopad 2020	Září 2021
	[mg/kg]	[mg/kg]
Naftalen	0,008	0,011
Acenaftalen	< 0,002	0,002
Fluoren	< 0,002	0,004
Fenanthren	0,004	0,007
Anthracen	< 0,001	< 0,001
Fluoranthren	0,002	0,007
Pyren	0,001	0,005
Benzo[a]anthracen	0,001	0,005
Chrysen	0,001	0,006
Benzo[b]fluoranthren	0,004	0,015
Benzo[k]fluoranthren	0,001	0,003
Benzo[a]pyren	0,001	0,004
Dibenzo[ah]anthracen	0,002	0,010
Benzo[ghi]perylene	0,001	0,003
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,005	0,018

Tabulka 4.18. Hřebový potok - koncentrace PAU v říčním sedimentu

Z odebraného a lyofilizovaného říčního sedimentu byla analyzována frakce pod 2 mm. Zjištěný obsah polycyklických aromatických uhlovodíků je v sedimentu velice nízký. Je to dáno nízkým obsahem jemné frakce v sedimentu tohoto horského toku. Morfologie dna a dynamika proudění neumožňuje deponování jemné frakce.

4.3.4 Epizoda depozice písku ze Sahary

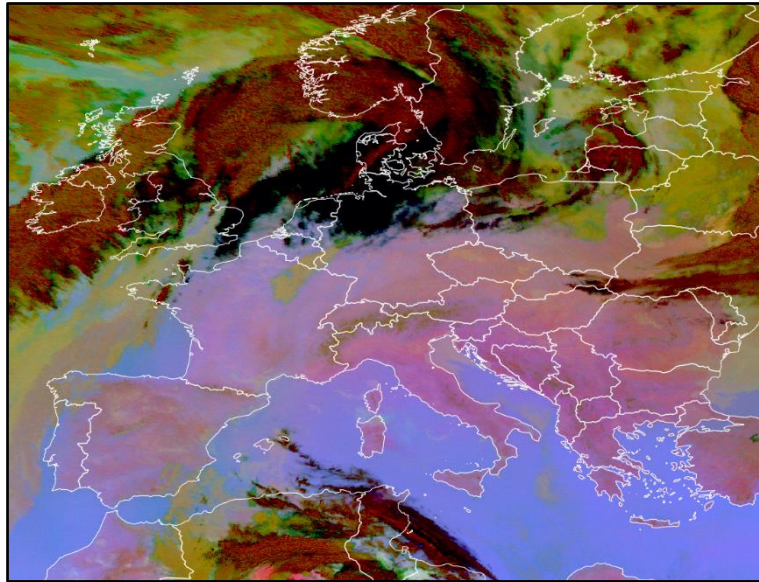
Určitou roli v atmosférické depozici hrají též sporadické, ale intenzivní epizody depozice písku ze Sahary. Jednu takovou epizodu jsme zaznamenali i během našeho monitorovacího období. Tato epizoda se odehrála během úterý 23. února 2021.

Na většině území s výjimkou největších měst byly dopolední hodnoty průměrné hodinové koncentrace částic PM₁₀ někde mezi 20 a 40 µg.m⁻³.

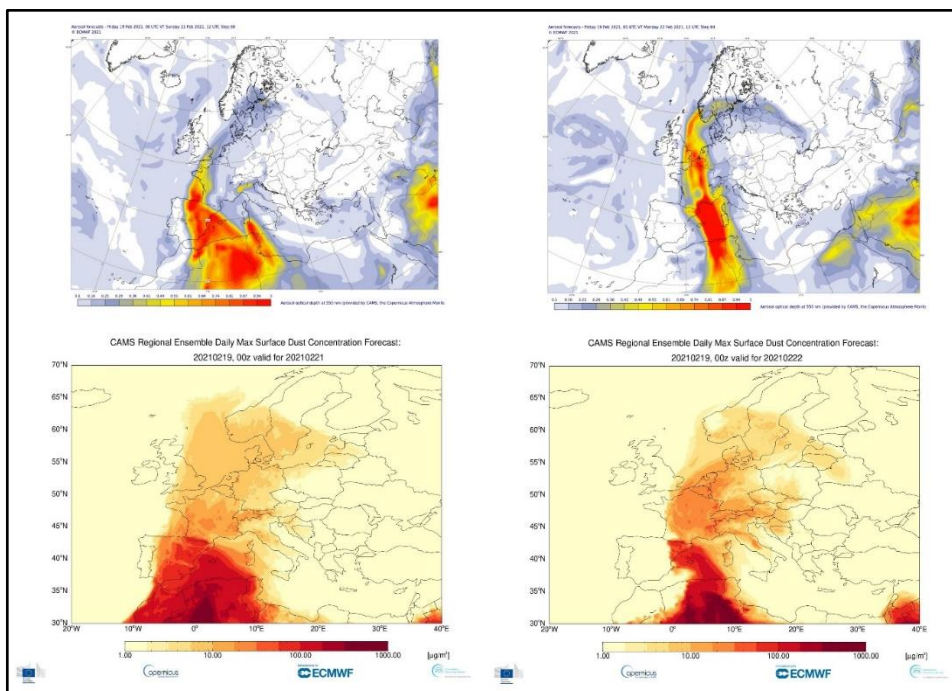
Dle původní předpovědi se měl přechod saharského písku začít výrazněji projevat v odpoledních hodinách. Jak se následně ukázalo, přibližně od 14 hodin se opravdu koncentrace částic PM₁₀ začaly postupně zvyšovat, a to plošně na celém území České republiky – nejdříve v Čechách, následně v

pozdních odpoledních hodinách i na Moravě. Od 21. hodiny večerní se situace zase začala postupně zlepšovat – nejdříve opět v západních Čechách, následně se koncentrace PM₁₀ snižovaly i v dalších regionech.

Posledním důkazem je pak snímek družice EUMETSAT (Obr. 4.21.), kde jsou vysoké koncentrace prachu zobrazeny růžovým odstínem. Ten je na snímku z 23. 2. 2021, 20:00 SELČ patrný nad Českou republikou, ale také jejím okolím ve východním, západním a jižním směru.



Obr. 4.21. Snímek z družice EUMETSAT z 23. 2. 2021 20:00 SELČ, zdroj EUMETSAT



Obr. 4.22. Modelový výstup pro 21. 2. 2021 a 22. 2. 2021. Zdroj: Twitter Copernicus ECMWF

4.3.5 Výpočty a závěry odvozené z terénní kampaně

Na základě terénních dat tj. množství srážek a zjištěných koncentrací sledovaných parametrů znečištění ve srážkách byl vypočten odhad celkového spadu pro dané experimentální povodí podle vzorce:

$$RS = \sum Sx * Cx$$

Kde:

RS = roční spad v daném povodí

Sx = množství srážek v daném měsíci přepočítaný na plochu povodí

Cx = koncentrace znečišťující látky ve vzorku typu throughfall daného měsíce

Odhad ročního látkového odnosu vodotečí pro danou znečišťující látku by vypočten na základě vypočteného průtoku a zjištěných koncentrací podle vzorce:

$$LOD = \sum Qx * Cx * d$$

LOD = látkový odnos

Qx = průměrný průtok v kampani

Cx = koncentrace látky v bodovém vzorku

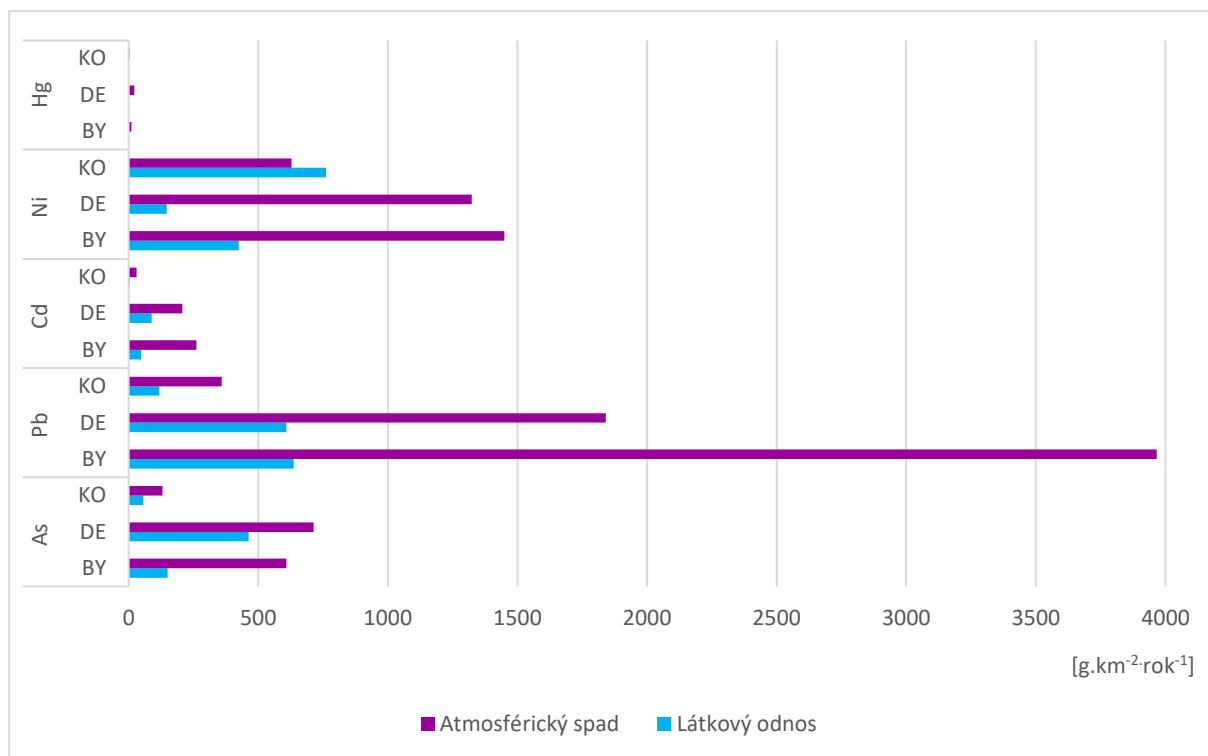
D = délka období

Hodnoty pod mezí stanovitelnosti nebyly do průměru započítány, pro účely výpočtu látkového odnosu byl místo koncentrací pod mezí stanovitelnosti použit průměr ze skutečně naměřených hodnot v případě, že byl tento průměr menší než mez stanovitelnosti, a mez stanovitelnosti v případě, že byl průměr ostatních hodnot vyšší. Obvyklý postup s využitím poloviny meze stanovitelnosti nebyl použit, protože porovnání výsledků obou metod stanovení ukazují na velkou relativní chybu tohoto postupu.

Koncentrace znečištění ve vzorku atmosférických srážek byla do výpočtu použita z typu odběru THROUGHFALL, který se považuje za nejlepší možný odhad celkové atmosférické depozice (Braniš, Hůnová a kol.,2006). Tento typ odběru srážek se používá zejména pro určování vstupu látek při bilancování oběhu v malých povodích.

Látka	As			Pb			Cd			Ni			Hg		
	BY	DE	KO	BY	DE	KO	BY	DE	KO	BY	DE	KO	BY	DE	KO
Atmosférický spad [g.rok ⁻¹]	281	735	38	1832	1895	104	121	213	9	670	1361	183	5	23	0,9
Atmosférický spad na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]	609	714	131	3966	1841	359	261	207	30	1449	1323	628	11	22	3
ČHMÚ 2021 mokrá depozice dolní hranice [g.km ⁻² .rok ⁻¹]				600	600	100	75	100	25	1000	3000	750			
ČHMÚ 2021 mokrá depozice horní hranice [g.km ⁻² .rok ⁻¹]				1300	1000	400	100	150	30	1500	5000	1000			
Látkový odnos [g.rok ⁻¹]	69	476	17	294	627	34	22	92	1	196	150	222	0	0,8	0
Látkový odnos na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]	150	463	57	637	609	118	48	89	4	425	146	762	0	0,8	0
Poměr odnosu a spadu (%)	25	65	45	16	33	33	18	43	11	29	11	121	0	3	0

Tabulka 4.19. Výpočet celkového spadu a látkového odnosu kovů v pilotních lokalitách



Graf 4.27. Srovnání atmosférického spadu a látkového odnosu kovů na jednotku plochy a rok

Vypočtené výsledky potvrzují, že znečištění srážek je v případě některých kovů srovnatelné se znečištěním povrchových vod. U znečištění ze srážek ani povrchové vody nebyla v případě kovů zaznamenána významná sezónnost. Je třeba poznamenat, že u povrchové vody je výsledek ovlivněn vysokou mezí stanovitelnosti v první polovině ročního sledování. Vypočtený atmosférický spad je porovnatelný s vypočteným látkovým odnosem v daném povodí, přestože oba výpočty jsou zatíženy značnou mírou nejistoty. Vyšší látkový odnos než atmosférický spad byl zaznamenán na lokalitě Košetice v případě niklu, kde se předpokládá vyšší zatížení na základě přirozeného horninového pozadí.

OLOVO

Přestože koncentrace olova se v dlouhodobém horizontu snižují v ovzduší, tak i v povrchové vodě, v menších tocích může stále docházet k překračování normy environmentální kvality (NEK) pro dobrý stav, která ovšem platí pro biodostupnou rozpuštěnou formu.

Koncentrace olova ve srážkách je srovnatelná s jeho koncentrací v povrchové vodě, v lokalitách zasažených průmyslem (zvláště metalurgickým zpracováním neželezných kovů) však může být i vyšší, to se potvrzuje u lokality Bystřice, která je zasažena depozičním spadem z ostravsko-třínecké aglomerace. Samotné koncentrace ve srážkách typu throughfall potom mohou dosahovat úrovně hodnot NEK, což by v případě dopadu na vodní plochu nebo v případě, kdy jsou srážkové vody

odváděny do povrchových vod bez interakce s prostředím, představovalo riziko, pokud by se jednalo o rozpuštěnou formu olova ve srážkové vodě.

V rámci tohoto projektu ČHMÚ vytvořil mapy depozice suché, mokré a celkové za roky 2012, 2015 a 2019 pro vybrané těžké kovy, kromě rtuti. Když hodnoty depozice z map srovnáme s vypočtenými depozicemi z terénních dat, docházíme v případě olova ke shodě s mapou ve všech třech pilotních lokalitách (Tab. 4.20.).

Lokalita	Bystřice	Košetice	Desná
Celková depozice výpočet [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]	3,966	0,359	1,841
Shoda s mapou Celkové depozice ČHMÚ	ANO	ANO	ANO

Tabulka 4.20. Srovnání vypočtené celkové depozice Pb s vytvořenou mapou depozičního toku ČHMÚ za rok 2019

NIKL

Ve sledovaných lokalitách nebyly zjištěny zvýšené koncentrace niklu ve srážkách. V pilotním povodí Košetice byly zjištěny zvýšené koncentrace niklu v povrchové vodě. To potvrdila i analýza potočního sedimentu, výrazný vnos niklu na lokalitě ze srážek se nepotvrdil. Dá se tedy předpokládat, že znečištění povrchové vody v lokalitě Košetice pochází z přirozeného horninového prostředí.

Když hodnoty depozice z map ČHMÚ srovnáme s vypočtenými depozicemi z terénních dat, docházíme v případě niklu ke shodě s mapou ČHMÚ ve všech třech pilotních lokalitách (Tab. 4.21.).

Lokalita	Bystřice	Košetice	Desná
Celková depozice výpočet [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]	1,449	0,628	1,323
Shoda s mapou Celkové depozice ČHMÚ	ANO	ANO	ANO

Tabulka 4.21. Srovnání vypočtené celkové depozice Ni s vytvořenou mapou depozičního toku ČHMÚ za rok 2019

ARSEN

Hodnoty arsenu ve srážkách v lokalitách ovlivněných těžbou a spalováním uhlí jsou vyšší, avšak hluboko pod hodnotou NEK pro povrchové vody. Nejvyšší hodnoty v povrchové vodě byly zachyceny na lokalitě Desná-Hřebový potok, kde lze předpokládat vyšší zatížení v minulosti.

Když hodnoty depozice z map ČHMÚ srovnáme s vypočtenými depozicemi z terénních dat, docházíme v případě arsenu ke shodě s mapou ČHMÚ ve všech třech pilotních lokalitách (Tab. 4.22.).

Lokalita	Bystřice	Košetice	Desná
Celková depozice výpočet [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]	0,609	0,131	0,714
Shoda s mapou Celkové depozice ČHMÚ	ANO	ANO	ANO

Tabulka 4.22. Srovnání vypočtené celkové depozice As s vytvořenou mapou depozičního toku ČHMÚ za rok 2019

KADMIUM

Nejnižší koncentrace kadmia ve srážkách i v povrchové vodě byly podle očekávání naměřeny v málo zatížené lokalitě v Košetících, která sloužila jako referenční k ostatním dvěma pilotním lokalitám vybraných v oblastech s vlivem průmyslovou činností. Vyšší koncentrace ve srážkách byly naměřeny v lokalitách Suchý potok, Bystřice a Desná-Hřebový potok, ovlivněných průmyslem a ze spalování uhlí (možný přeshraniční zdroj Turów). Tyto zjištěné hodnoty překračují hodnoty NEK pro povrchovou vodu, přitom neuvažujeme třídy tvrdosti a rozpuštěnou formu. Zatímco v lokalitě Bystřice byl zachycen nejvyšší spad, ale nižší látkový odnos, v Desné byl látkový odnos Hřebovým potokem naopak vyšší. Příčinou bude pravděpodobně vyšší zátěž daného území kadmiiem v minulosti z blízkých zdrojů znečištění ovzduší (sklářský průmysl) s kumulací tohoto znečištění ve svrchních vrstvách půdy.

Když hodnoty depozice z map ČHMÚ srovnáme s vypočtenými depozicemi z terénních dat, docházíme v případě kadmia ke shodě s mapou pouze ve dvou lokalitách: Košetice a Desná, u lokality Bystřice se hodnota depozičního toku mapy pohybuje v rozmezí 0,050 do 0,075 mg.m⁻².rok⁻¹ (Tab. 4.23.).

Lokalita	Bystřice	Košetice	Desná
Celková depozice výpočet [mg.m ⁻² .rok ⁻¹]	0,261	0,030	0,207
Shoda s mapou Celkové depozice ČHMÚ	NE	ANO	ANO

Tabulka 4.23. Srovnání vypočtené celkové depozice Cd s vytvořenou mapou depozičního toku ČHMÚ za rok 2019

RTUŤ

Vzhledem k častým hodnotám pod mezí detekce nebylo možné stanovit spolehlivý celkový spad nebo látkový odnos. Rtuť se na modelových územích v povrchové vodě vyskytla pouze jednou (Desná) v těsně podlimitní koncentraci. Ve srážkách můžeme sledovat dvě epizody, kdy byla rtuť ve srážkách měřitelná, dokonce na více lokalitách zároveň. Otazníkem je kampaň ukončená na začátku listopadu 2020, kdy se vyskytla zvýšená koncentrace rtuti (0,175 µg.l⁻¹) na lokalitě Košetice. Na ostatních dvou lokalitách se zvýšené koncentrace vyskytly až v prosincové kampani, musíme ovšem uvážit, že kampaně v Košetících byly uzavírány vždy o den později oproti ostatním dvěma lokalitám. U březnové kampaně se naopak zvýšené koncentrace rtuti v Košetících vyskytují později a v nižších hodnotách – tady jde ovšem o dvouměsíční vzorek odebraný v důsledku nedostatku srážek. Tyto zvýšené koncentrace rtuti korelují s přechodem prachu ze Saharské pouště přes území ČR, přičemž v literatuře je potvrzeno (Bailey, 2021), že oblasti vystavené pravidelně těmto událostem, jsou zároveň více zatíženy rtutí.

POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY (PAU)

Látka	Atmosférický spad [g.rok ⁻¹]		Atmosférický spad na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]		Látkový odnos [g.rok ⁻¹]		Látkový odnost na jednotku plochy [g.km ⁻² .rok ⁻¹]		Poměr odnosu a spadu [%]	
	Lokalita									
	BY	KO	BY	KO	BY	KO	BY	KO	BY	KO
Naftalen	21,443	1,868	46,414	6,396	2,309	0,232	4,998	0,794	10,8	12,4
Acenaftalen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
Fluoren	4,832	0,382	46,414	1,308	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
Fenanthren	65,513	4,448	137,475	15,231	1,001	0,099	2,166	0,340	1,5	2,2
Anthracen	5,254	0,120	11,372	0,410	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
Fluoranthren	88,267	5,655	191,055	19,367	0,547	0,132	1,185	0,451	0,6	2,3
Pyren	58,552	3,678	126,735	12,595	0,290	0,095	0,628	0,326	0,5	2,6
Benzo[a]anthracen	52,394	3,115	113,407	10,666	0,164	0,074	0,355	0,253	0,3	2,4
Chrysen	36,414	2,291	78,818	7,846	0,109	0,026	0,235	0,089	0,3	1,1
Benzo[b]fluoranthren	36,083	2,011	78,101	6,888	0,137	0,050	0,297	0,170	0,4	2,5
Benzo[k]fluoranthren	17,471	0,915	37,816	3,132	0,064	0,015	0,140	0,052	0,4	1,6
Benzo[a]pyren	26,837	1,404	58,088	4,809	0,113	0,036	0,254	0,122	0,4	2,6
Dibenzo[ah]anthracen	5,369	0,158	11,621	0,542	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
Benzo[ghi]perylen	33,561	1,808	72,642	6,191	0,103	0,052	0,223	0,176	0,3	2,9
Indeno[1,2,3-cd]pyren	40,976	2,142	88,693	7,334	0,081	0,035	0,176	0,120	0,2	1,6

Tabulka 4.24. Výpočet celkového spadu a látkového odnosu jednotlivých sloučenin PAU v pilotních lokalitách

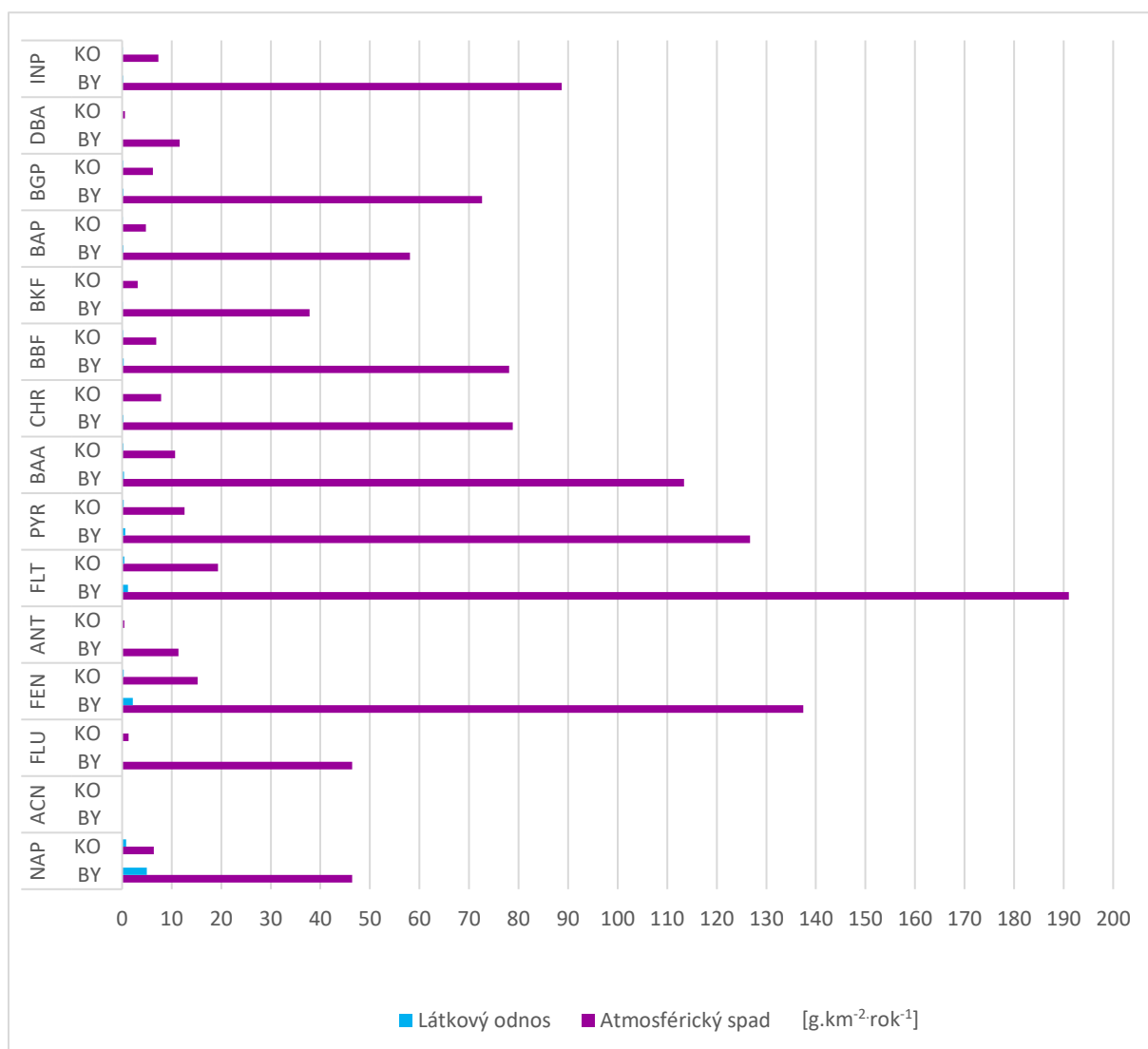
Vypočtené výsledky potvrzují (Tab. 4.24.), že znečištění srážek je v případě PAU mnohonásobně vyšší než znečištění povrchových vod (Graf 4.28.). U znečištění srážek byla zaznamenána sezónní variace, u povrchové vody byla zaznamenána početnější skladba sloučenin PAU při větších srážkových epizodách v daném povodí. V lokalitách zasažených průmyslem (zvláště metalurgickým zpracováním neželezných kovů) však může být mnohonásobně vyšší znečištění srážek, to se i potvrzuje v lokalitě Bystřice, která je ovlivněna depozičním spadem z ostravsko-třínecké aglomerace.

Z atmosféry jsou PAU odstraňovány suchým a mokřým spadem. PAU přítomné v atmosféře se dostávají do srážek pomocí vnitro a podoblačného vymývání. Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách. Sezónní variace vykazují maximum v zimním a minimum v letním období. Za vyšších teplot jsou účinnější děje oxidace atmosférickými stopovými plyny (NO_x, SO₂, O₃), takže jejich degradace v létě probíhá rychleji než v zimě. Jejich regionální distribuce je závislá na lokálních zdrojích, přičemž hlavními zdroji jsou procesy spalování fosilních paliv, domácí vytápění a automobilová doprava.

Obsah PAU ve srážkách závisí na rozpustnosti ve vodě, PAU s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné v rozmezí μg.l⁻¹, vyšší PAU pak v rozmezí ng.l⁻¹. PAU s nižší molekulovou hmotností se v atmosféře nacházejí na tuhých částicích i v plynné fázi, s rostoucí molekulovou hmotností jsou PAU více sorbovány na tuhých částicích a pouze malá část je v rozpustné frakci.

PAU v plynné fázi se stávají součástí mokřé atmosférické depozice prostřednictvím mezifázové výměny plyn-kapalina v procesu podoblačného vymývání, zatímco PAU asociované s tuhými částicemi jsou

efektivněji vymývány procesy vnitrooblačného vymývání jako důsledek difuze, impaktu a záchytu (Holoubek, 1996).



Graf 4.28. Srovnání atmosférického spadu a látkového odnosu jednotlivých sloučenin PAU na jednotku plochy a rok

Částice s navázanými sloučeninami PAU ze spalovacích procesů mohou být v atmosféře transportovány na velké vzdálenosti a mohou se tak dostávat do oblastí bez zřejmých zdrojů. Tento mechanismus dálkového transportu závisí na velikosti částicek atmosférického aerosolu. Aerosolové částice menších rozměrů (< 1 μm), které nejsou účinně odstraňovány z atmosféry procesy suché a mokré depozice mají delší dobu setrvání v atmosféře a mohou být tedy důvodem přítomnosti ve vzdálených oblastech. Větší atmosférické aerosoly (> 5 μm) jsou účinněji odstraňovány srážkami a jsou deponovány blíže svým zdrojům.

EXPERIMENTÁLNÍ VYUŽITÍ PASIVNÍCH VZORKOVAČŮ

Význam použití pasivních vzorkovačů SR (Silicone Rubbers) zvyšují možnosti interpretace. Pomocí pasivních vzorkovačů se neurčuje okamžitá koncentrace chemické látky v toku, ale její dlouhodobá úroveň – jedná se o integrální koncentrace analytu v sledovaném médiu, v našem případě v povrchové vodě.

Koncentrace získané pasivními vzorkovači nemusí kopírovat environmentální koncentrace zjištěné konvenčními odběry a to především z těchto důvodů:

- vzorkují spíše rozpustnou formu analytů, podíl látek sorbovaných na pevných částicích není předmětem odběru pasivních vzorkovačů,
- vzorkují dlouhodobou integrální koncentraci neovlivněnou okamžitými krátkodobými výkyvy (bodový odběr je silně časově determinován),
- zaznamenají i řádově nižší koncentrace než konvenčními bodovými odběry.

Při výpočtu bilancí z výsledků bodových odběrů a výsledných koncentrací z pasivního vzorkování pomocí SR vzorkovačů během jednotlivých kampaní se potvrzují výše uvedená tvrzení.

BYSTŘICE	NAP	ACN	FLU	FEN	ANT	FLT	PYR	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	BGP	DBA	INP
VODA g.rok ⁻¹	1,398	0,000	0,000	0,582	0,000	0,388	0,185	0,164	0,109	0,137	0,064	0,113	0,103	0,000	0,081
SR g.rok ⁻¹	0,000	0,000	0,031	0,000	0,013	0,475	0,228	0,120	0,100	0,062	0,016	0,016	0,016	0,000	0,013

Tabulka 4.25. Výpočet látkového odnosu jednotlivých sloučenin PAU – lokalita Bystřice

KOŠETICE	NAP	ACN	FLU	FEN	ANT	FLT	PYR	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	BGP	DBA	INP
VODA g.rok ⁻¹	0,232	0,000	0,000	0,052	0,000	0,107	0,084	0,063	0,024	0,042	0,015	0,029	0,043	0,000	0,035
SR g.rok ⁻¹	0,000	0,050	0,033	0,000	0,002	0,026	0,013	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabulka 4.26. Výpočet látkového odnosu jednotlivých sloučenin PAU – lokalita Košetice

4.4 Závěr

Výsledky terénní části projektu potvrdily, že znečištění ovzduší může mít prostřednictvím atmosférické depozice významný vliv na kvalitu povrchových vod. Významnou roli hraje u některých těžkých kovů také charakteristika prostředí včetně historické depozice nebo horninového pozadí. PAU s nižší molekulovou hmotností jsou v prostředí méně pohyblivé, zatímco PAU s vyšší molekulovou hmotností jsou díky sorpci na pevné částice transportovány na velké vzdálenosti. Výše molekulární PAU se díky extrémně nízké těkavosti a rozpustnosti v povrchové vodě vyskytují ve velmi malých koncentracích. Jejich dotace do povrchových vod je významná během vyšších srážkových epizod (eroze, splach ze zpevněných ploch).

4.5 Literatura

Marschalko, M., Kovář, L. Nýdek – Loučka, větrné elektrárny, zpráva o provedení geologicko-průzkumných prací, 2005, str. 3-4.

Braniš, M., Hůnová, I. a kolektiv – Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší, 2009, s. 165, ISBN 978-80-246-1598-1

Bailey, N. Saharan Dust as a Mercury Transport Vector. A Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies of the University of Manitoba. Winnipeg: Department of Environment and Geography University of Manitoba, 2021. 115 s. Dostupné z: [pace.lib.umanitoba.ca/bitstream/handle/1993/35944/Bailey_Neal.pdf?sequence=1 & isAllowed=y](http://pace.lib.umanitoba.ca/bitstream/handle/1993/35944/Bailey_Neal.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Holoubek, I., Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí, 1996, s. 63, ISBN 80-85087-44-8

5 Návrh vyhodnocení rizika dopadu atmosférické depozice na vodní prostředí

Mgr. Silvie Semerádová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.

5.1 Cíl

Jedním z vytyčených cílů projektu bylo přispět k návrhu opatření ke zlepšení stavu vodních útvarů z důvodu vlivu atmosférické depozice na vodní prostředí. Dalším cílem bylo přispět poznatky k optimalizaci monitoringu povrchových vod s ohledem na možné vlivy. Údaje zjištěné v průběhu zpracování projektu terénním šetřením rešerší i datovým modelováním byly shrnuty do formy interaktivní databáze faktorů ovlivňujících vliv atmosférické depozice na útvary povrchové vody a do přehledných map výsledné odhadované rizikovosti. Takové výstupy jsou nutně zatíženy značnou dávkou nejistoty a nelze je v žádném případě považovat za reprezentaci přesné kvantifikace látkových toků v životním prostředí. Jejich účelem je v obou případech vyhodnotit maximální možné riziko, být tzv. na bezpečné straně. S tím souvisí i rozhodnutí v případě nejistoty riziko spíše nadhodnotit než podhodnotit.

Výstupy:

- **Databáze** obsahující vypočtenou depozici, potenciální vnos do vodního prostředí obojí v přepočtu na mezipovodí útvaru povrchových vod vždy pro vybranou látku a rok a modelovanou potenciální propustnost území k látkám pocházejícím z atmosférické depozice.
- **Mapa** ukazující 5 tříd rizika nedosažení dobrého stavu vod z důvodu vlivu atmosférické depozice. Mapa je založená na porovnání potenciálních koncentrací látek v přímém povrchovém odtoku s limity pro dobrý stav povrchových vod (kategorie rizikovosti mezipovodí útvaru povrchových vod, vytvořená zvlášť pro každý ze sledovaných kovů, pro kovy celkově a pro benzo[a]pyren.

5.2 Způsob vyhodnocení

Základním principem pro vyhodnocení bylo pokusit se vypočítat maximální množství dané látky v daném roce, které vstupuje na plochu mezipovodí útvaru povrchové vody ve formě atmosférické

depozice a následně se dostává do povrchové vody jako příčinek znečištění a porovnat tento hypotetický příčinek s limity pro dobrý stav povrchových vod.

Vyhodnocení rizika tedy sestávalo ze tří hlavních kroků.

V prvním kroku bylo stanoveno potenciální množství vstupující z atmosférické depozice na plochu mezipovodí útvaru přepočtem z rastrové mapy sestavené ČHMÚ (viz výstup tohoto projektu č.3) .

Dále byla hodnocena schopnost prostředí propustit toto znečištění do prostředí povrchových vod. Tato schopnost, pracovníčně nazývaná „propustnost prostředí“ byla definována jako podíl znečištění vstupujícího do povrchové vody vůči celkové depozici na dané odvodňované území. Propustnost je ovlivňována řadou faktorů, z nichž za významné lze považovat podíl povrchového odtoku a vzhledem k vlastnostem sledovaných látek také množství eroze.

Za základní faktory takto definované „propustnosti“ byly jak na základě literatury (EEA/ETC Report 3/2022), tak částečně vlastních poznatků stanoveny: povrch území jako klíčový faktor, podíl základního odtoku, který určuje podíl podzemních vod v toku a míra eroze, kdy u sledovaných látek očekáváme významnou sorpci na půdní částice a tedy jejich zachycení při běžném stavu respektive uvolnění při erozní události. Za další faktory by bylo možné považovat sklonitost terénu a půdní typy ovlivňující schopnost vsakování srážek.

Podíl základního odtoku popisuje např. Kašpárek (Kašpárek, 2017). Určité vyhodnocení významu základního odtoku bylo provedeno také v projektu *Emise a jejich dopad na vodní prostředí* (projekt QJ1220346, MZe ČR), kde bylo provedeno rozdělení útvarů na ty s významným podílem a bez významného podílu základního odtoku. Dostupné údaje ovšem počítají s celou plochou nad zájmovým profilem a jejich převedení na příčinek vztažený pouze k mezipovodí útvaru není jednoznačné, byly pro transparentnost z postupu vynechány. Jejich začlenění ale zůstává možností v případě přesnějšího např. lokálního vyhodnocení.

Podobně míra eroze byla vyhodnocována a klasifikována v řadě projektů např. *Erozní smyv – zvýšené riziko ohrožení obyvatel a jakosti vody v souvislosti s očekávanou změnou klimatu* (projekt VG20122015092, MV ČR) Vzhledem k tomu, že vyhodnocení ovlivnění vodních toků vodní erozí s přihlédnutím k podílu zrnitostních frakcí, kdy nejjemnější materiál je největším nositelem adsorbovaného znečištění je předmětem právě probíhajícího projektu *Centrum Voda* (projekt SS02030027, TAČR, Prostředí pro život), bylo vyhodnocení rizikovosti z hlediska eroze z projektu vynecháno s možností dosažených výsledků později do projektu doplnit.

Vzhledem k dostupnosti a přesnosti vstupních dat, byl tedy ze jmenovaných faktorů hodnocen pouze vliv využití území. Přesto byly popisu ponechány i kroky popisující začlenění dalších parametrů, a to zejména proto, aby v případě získání dalších podrobnějších dat, bylo možné postup bez větších změn a úsilí aktualizovat.

5.3 Vstupní data

Vzhledem k výše uvedenému byly základními daty tři datové sady

1. Mapy atmosférické depozice, konkrétně celkové depozice arzeny, kadmia, niklu a olova a mapa suché depozice benzo[a]pyrenu pro roky 2012, 2015, 2019, v gridu 1x1km (Mapy atmosférické depozice benzo[a]pyrenu a vybraných těžkých kovů - kadmium, olovo, arsen, nikl, specializovaná mapa s odborným obsahem a metodika její tvorby, <https://heis.vuv.cz/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap>). Nejistotou zde zůstává mokrá depozice benzo[a]pyrenu, která pro nedostatek přímých měření nebyla

hodnocena a depozice rtuti, která je vzhledem k vlastnostem tohoto prvku obtížně stanovitelná.

2. Mapa dílčích povodí vodních útvarů povrchových vod, které sloužily jako základní jednotky pro vyhodnocení (<http://heis.vuv.cz/isvs/UtvaryPOV>).
3. Pokryv území. Pro celkové vyhodnocení na území ČR byla využita datová sada CORINE land cover 2018 (<https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover>). Pro podrobnější např. lokální určení lze využít databázi ZABAGED, která disponuje nejenom větším měřítkem, ale i v některých případech podrobnějším popisem využití území a může tak poskytnout přesnější výsledky. Při vyhodnocení na velkém území jsou ovšem výsledky srovnatelné ale pracnost nesrovnatelně vyšší.

5.4 Postup

1. Přepočítání celkové (u benzo[a]pyrenu suché) depozice z gridu 1x1km na průměrnou hodnotu v mezipovodí útvaru byl proveden nástroji GIS, přičemž do mezipovodí byly započteny i hodnoty hraničních bodů.
2. Přiřazení „propustnosti“ podle pokryvu území váženým průměrem propustností definovaných pro jednotlivé třídy Corine Land Cover 2018 podle vzorce:

$$PROP_{LC} = \sum PLO_i * PROP_i$$

PROP_{LC} – koeficient propustnosti podle pokryvu území

PLO_i – podíl plochy i tého typu (v modelovém výpočtu použity třídy LC podle CORINE 2018) na ploše mezipovodí útvaru

PROP_i – koeficient nepropustnosti i tého typu

Koeficienty propustnosti jednotlivým třídám bylo provedeno kvalifikovaným odhadem s použitím dostupné literatury (EEA/ETC Report 3/2022). V případě zastavěných ploch nebyl zjišťován typ odvodnění ani stupeň čištění srážkových vod, který může hrát zásadní roli pokud čištěním prochází významný podíl srážkových vod. Vzhledem k tomu, že se snažíme modelovat maximální možné znečištění a vzhledem k tomu, že ani v případě společné kanalizace není vždy zaručeno čištění významného podílu srážkových vod zejména při významných srážkoodtokových událostech, byly tyto rozdíly ponechány pro případnou kvantifikaci dalším projektům.

Název třídy	Kód třídy	propustnost
Souvislá městská zástavba	111	0,8
Nesouvislá městská zástavba	112	0,5
Průmyslové a obchodní areál	121	0,8
Silniční a železniční síť s okolím	122	0,8
Přístav	123	0,8
Letiště	124	0,8
Oblasti současné těžby surovin	131	0,6

Název třídy	Kód třídy	propustnost
Haldy a skládky	132	0,6
Staveniště	133	0,6
Městské zelené plochy	141	0,4
Sportovní a rekreační plochy	142	0,4
Orná půda	211	0,6
Vinice	221	0,4
Sady, chmelnice a zahradní plantáže	222	0,4
Louky a pastviny	231	0,15
Směsice polí luk a trvalých plodin	242	0,2
Zemědělské oblasti s přirozenou vegetací	243	0,2
Listnaté lesy	311	0,05
Jehličnaté lesy	312	0,05
Smíšené lesy	313	0,05
Přírodní louky	321	0,15
Stepi a křoviny	322	0,05
Nízký porost v lese	324	0,05
Skály	332	0,8
Oblasti s řídkou vegetací	333	0,5
Mokřiny a močály	411	0,15
Rašeliniště	412	0,15
Vodní toky	511	1
Vodní plochy	512	1

Tabulka 5.1. Třídy CORINE a jejich propustnost

3. Přiřazení „propustnosti“ podle případných dalších parametrů (zatím nebylo využito)

4. Výpočet celkové propustnosti – v případě dodání dalších koeficientů

$$\mathbf{PROP = PROP_{LC} * PROP_{BFI} * PROP_{ER} * PROP_D}$$

PROP – koeficient celkové “propustnosti”

PROP_{LC} – koeficient propustnosti podle krajinného pokryvu

PROP_{BFI} – koeficient propustnosti podle významu základního odtoku

PROP_{ER} – koeficient propustnosti podle ohroženosti erozí

PROP_D – další případný koeficient

5. Výpočet teoretického maximálního vnosu jako násobku celkové depozice v území a propustnosti území podle vzorce:

$$\mathbf{LO = AD * PROP}$$

LO – látkové množství (vnos) z atmosférické depozice

AD – atmosférická depozice

PROP – celková “propustnost”

5.5 Příklad výpočtu

HOD_0070 - Jičínka od pramene po tok Zrzávka včetně, **70,3 km²**

Celková depozice olova v roce 2019 na plochu povodí útvaru **89,7 kg.rok⁻¹ (1,126 kg.km⁻².rok⁻¹)**

Kategorie krajinného pokryvu, jejich podíl a propustnost shrnuje tabulka 5.2.

kód CORINE	název	odhadovaná propustnost	rozloha km ²	podíl plochy povodí (%)	dílčí propustnost (podíl* propustnost)
112	Nesouvislá městská zástavba	0,5	7,14	10,15	5,07
141	Městské zelené plochy	0,4	0,08	0,12	0,05
211	Orná půda	0,6	3,82	5,43	3,26
231	Louky a pastviny	0,15	19,56	27,81	4,17
243	Zemědělské oblasti s přirozenou vegetací	0,2	13,04	18,53	3,71
311	Listnaté lesy	0,05	1,97	2,79	0,14
312	Jehličnaté lesy	0,05	7,28	10,35	0,52
313	Smíšené lesy	0,05	15,26	21,69	1,08
324	Nízký porost v lese	0,05	2,20	3,13	0,16
Celková propustnost povodí útvaru (%)					18,15582

Tabulka 5.2. Podíl tříd CORINE o různé propustnosti v povodí útvaru HOD_0070

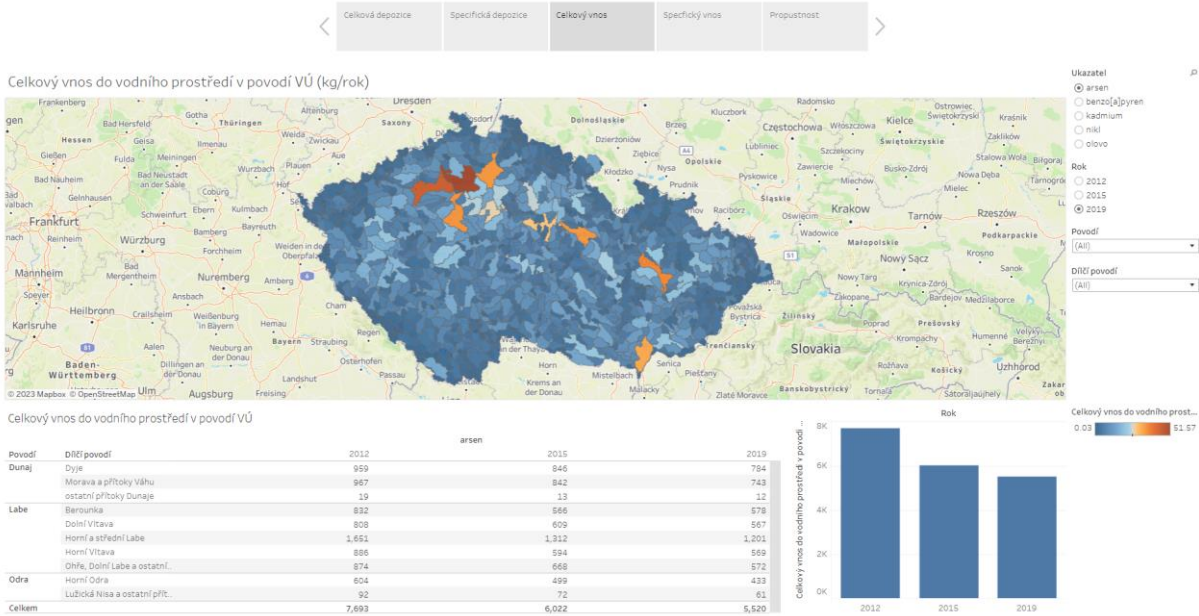
Celkový modelovaný přírůstek znečištění olovem z atmosférické depozice:

$$89,7 \text{ kg.rok}^{-1} \cdot 0,1815582 = \mathbf{16,3 \text{ kg.rok}^{-1} (0,232 \text{ kg.km}^{-2}.\text{rok}^{-1})}$$

5.6 Výsledky

Výsledkem je databáze umožňující vybírat z řešených látek a let. Zobrazovat je možné celkovou depozici na plochu mezipovodí útvaru, relativní (vztaženou na m²) průměrnou celkovou depozici v mezipovodí útvaru, maximální odhadovaný vnos z mezipovodí útvaru a relativní maximální vnos (vztaženou na m²) z mezipovodí útvaru a modelovanou propustnost území pro znečištění z atmosférické depozice.

Databáze rizikosti z hlediska atmosférické depozice



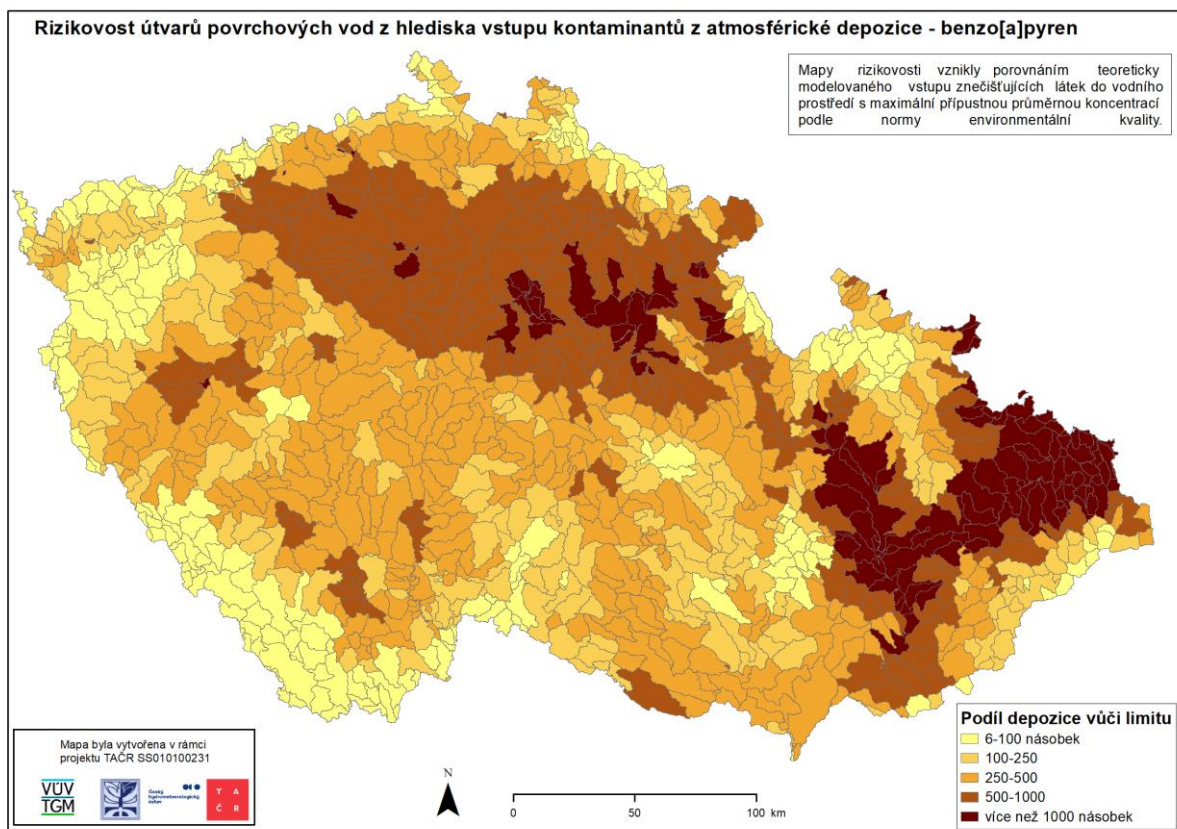
Obr. 5.1. Ukázka prohlížení databáze

Databáze je dostupná k prohlížení nebo jako soubor formátu MS Excel na stránkách projektu: <https://heis.vuv.cz/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap=>

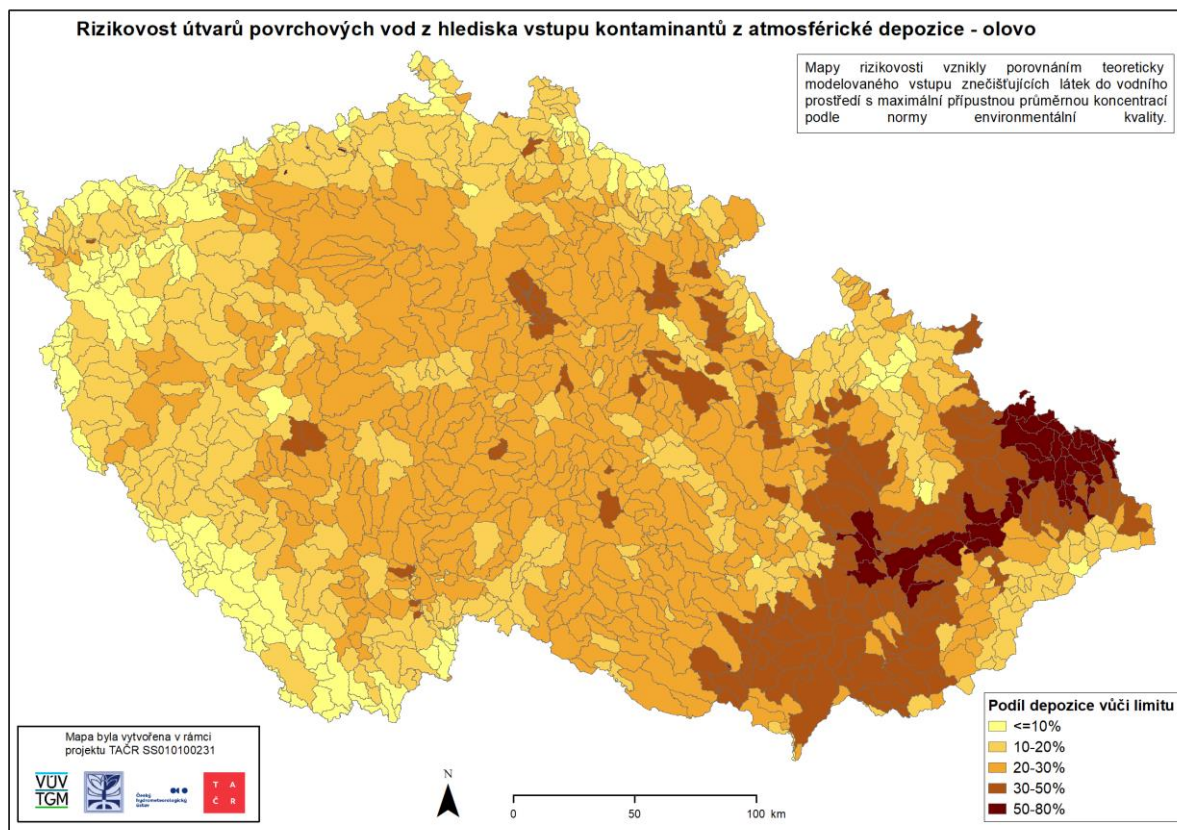
Dalším výstupem jsou mapy vyhodnocení rizika nedosažení dobrého stavu povrchových vod, které byly zpracovány následujícím způsobem:

1. Pro sestavení map rizika bylo provedeno porovnání hypotetického vnosu látek z celkové atmosférické depozice v roce 2019 s mezními hodnotami dobrého stavu povrchových vod podle Rámcové směrnice (2000/60/EC). Jelikož je celkový vnos vypočten jako celkové množství (kg), byla k němu přiřazena koncentrace, která by odpovídala koncentraci tohoto množství v celkovém množství srážek. V případě kadmia, niklu, olova a benzo[a]pyrenu stanovuje průměrnou přípustnou roční koncentraci Směrnice NEK (2013/39/EC) pro prioritní nebezpečné látky, v případě arzenu je tato hodnota popsána v metodice (Durčák, 2011). Při interpretaci výsledků je vždy potřeba mít na zřeteli, že limity pro kovy jsou stanoveny pro rozpuštěnou formu kovů, pro potřeby stanovování ekotoxicity se navíc posuzuje jejich biodostupnost, zatímco celý předchozí model počítá s celkovým množstvím kovů. V případě kadmia jsou navíc limity vztažené ke kategorii tvrdosti vody, při tvorbě map byl ale vždy porovnáván nejpřísnější limit (pro nejměkčí vodu).
2. Výsledná mapa v případě kovů zobrazuje hodnotu pro ten z kovů, jehož výsledek vyšel pro dané mezipovodí nejhůře. V případě výsledku nad 30% je symbolem vyznačen kov, kterého se nejhorší hodnocení týká. Benzo[a]pyren nebyl vzhledem k výsledkům horším až o několik řádů zahrnut do výsledné mapy. Soubor výsledných map je dostupný na internetových stránkách projektu:

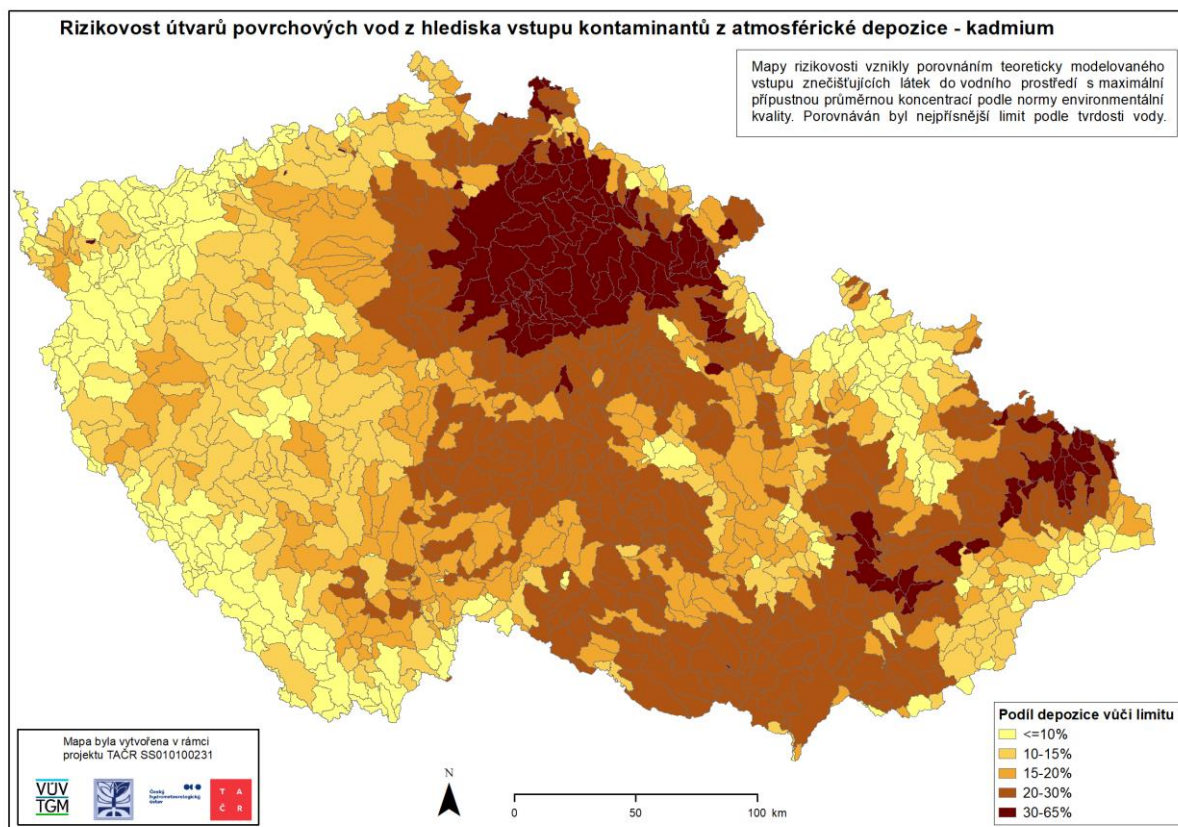
<https://heis.vuv.cz/projekty/atmosferickadepozice/default.asp?tab=5&wmap=>



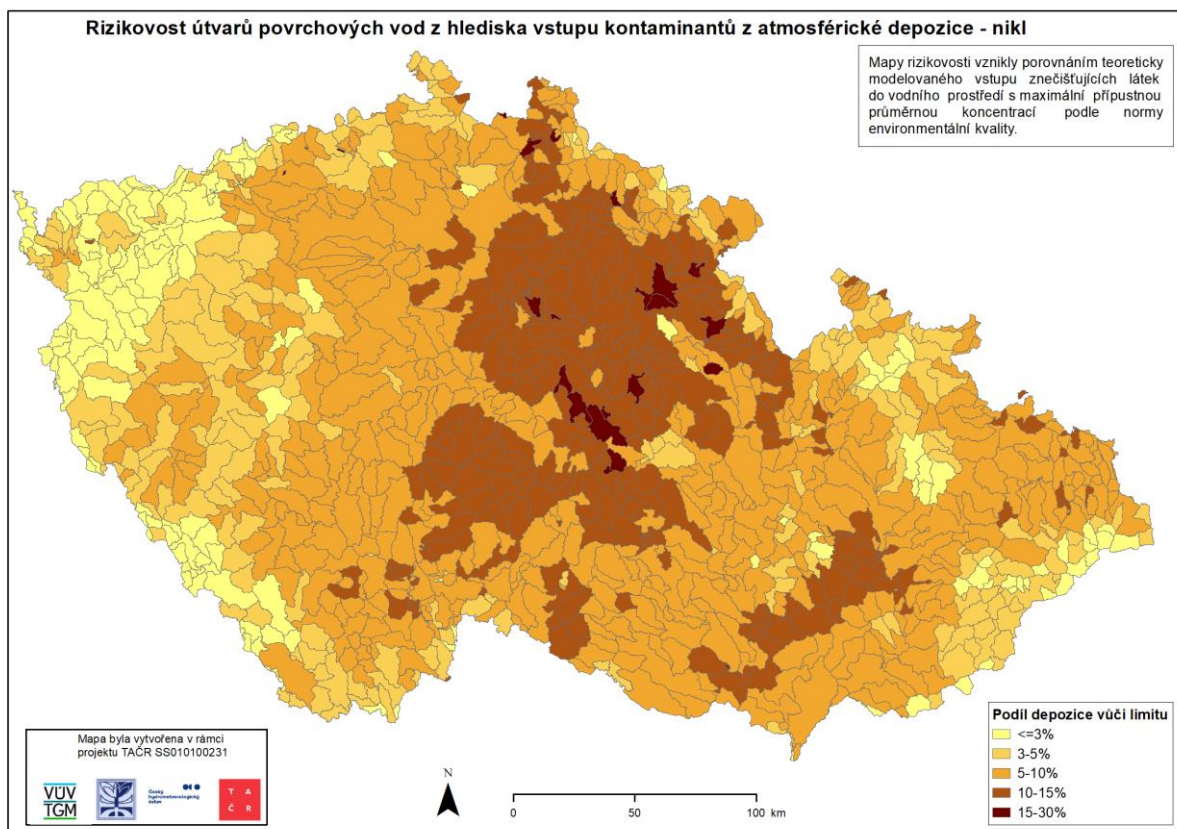
Obr. 5.2. Rizikovitost z hlediska benzo[a]pyrenu



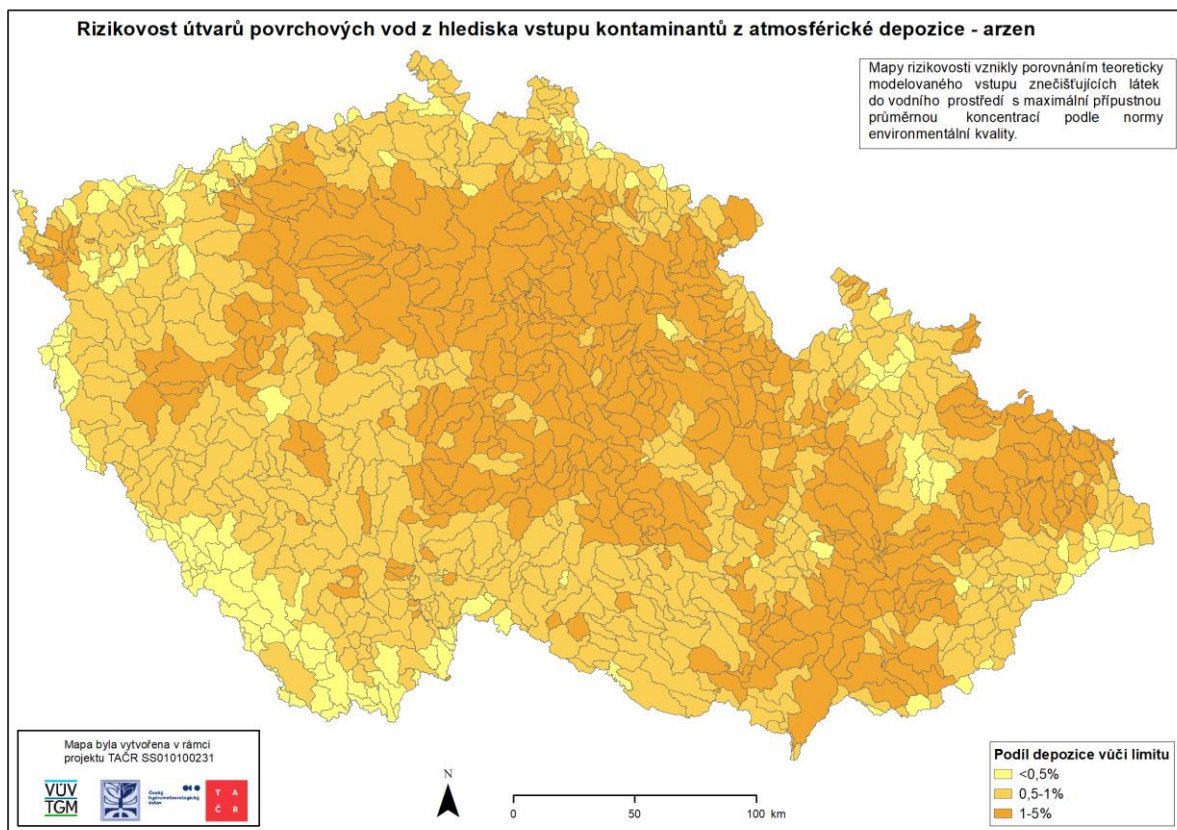
Obr. 5.3. Rizikovitost z hlediska olova



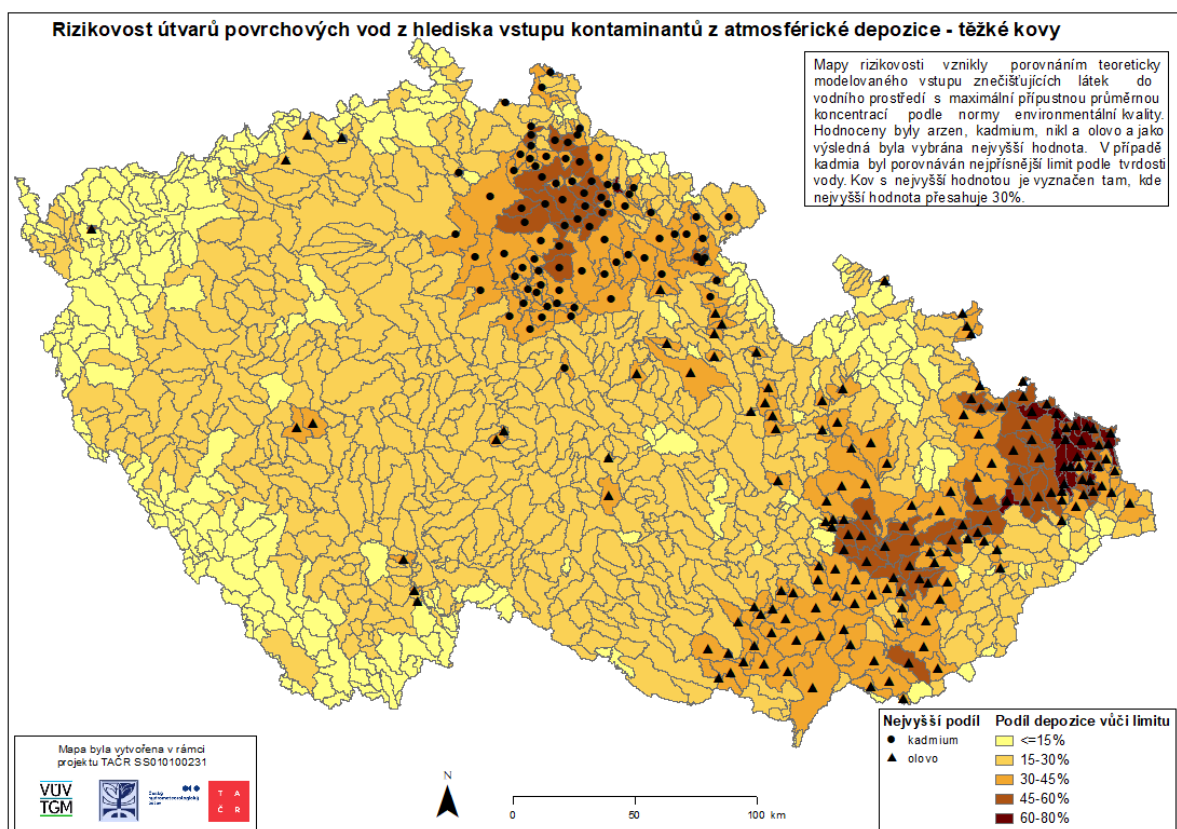
Obr. 5.5. Rizikost z hlediska kadmia



Obr. 5.6. Rizikost z hlediska niklu



Obr. 5.7. Rizikost z hlediska arzenu



Obr. 5.8. Výsledná rizikost z hlediska sledovaných těžkých kovů

5.7 Závěr

Mapy a databáze, sestavené v rámci projektu, mohou posloužit při posuzování vlivu atmosférické depozice na vodní prostředí a jeho významu. Autoři jsou si vědomi toho, že stanovený postup má celou řadu zjednodušení nebo slepých míst. Zároveň se ukazuje, že i přes příznivý trend, je vliv kvality ovzduší na vodní prostředí stále nezanedbatelný a to zejména v případě některých látek.

5.8 Literatura

Calculating emissions to water – a simplified method, EEA/ETC Report 3/2022

Durčák, M. Metodika hodnocení ekologického stavu útvarů povrchových vod tekoucích (kategorie řeka) – specifické znečišťující látky, 2011

KAŠPÁREK, L., VLNAS, R., HANEL, M., PELÁKOVÁ, M. Vztahy mezi základním a celkovým odtokem z povodí v závislosti na hydrogeologickém typu horninového prostředí. *Vodní hospodářství*. 2017, 7, s. 5–11.

6 Výstupy projektu

Průběh projektu je zdokumentován na internetových stránkách projektu (<https://heis.vuv.cz/projekty/atmosferickadepozice/>), kde jsou také publikovány dosažené výsledky.

Mezi aplikační výstupy projektu patří:

Mapy atmosférické depozice benzo[a]pyrenu a vybraných těžkých kovů (kadmium, olovo, arsen, nikl), specializovaná mapa s odborným obsahem. Tyto mapy byly využity jako základ pro modelování vstupu znečištění z atmosférické depozice do vodního prostředí. Je možné je také využít při návrhu opatření na snižování znečištění ovzduší.

Mapy znečištění mechu a nadložního humusu v zájmových povodích, specializovaná mapa s odborným obsahem. Tyto mapy především demonstrují rozdíl v míře znečištění různých složek životního prostředí v různých lokalitách. Mají zásadní význam pro odlišení znečištění z aktuální atmosférické depozice od staršího znečištění akumulovaného v různých složkách životního prostředí.

Specializovaná databáze „**Databáze rizikovosti z hlediska atmosférické depozice**“ popisuje zjištěné údaje kvantifikované na jednotku mezipovodí útvary a definující rizikové faktory propustnosti prostředí. Je určena jako nástroj k posouzení vlivu AD na stav vodních útvarů.

Mapy rizikovosti útvarů povrchových vod z hlediska atmosférické depozice, specializovaná mapa s odborným obsahem shrnuje dosažené poznatky ve formě map. Je určena jako nástroj k posouzení významnosti vlivu AD na stav vodních útvarů.

Další výstupy projektu byly zaměřeny na prezentaci výsledků projektu, šíření znalostí a odbornou diskusi k tématu:

9.3.2022 se uskutečnil **Workshop** „Podklady pro plánování v oblasti vod - hodnocení rizik“ – šlo o společný workshop pro projekty SS01010231 a SS05010210, kde byla celá dopolední část věnovaná problematice atmosférické depozice. Kromě zástupců řešitelských organizací se zúčastnili také zástupci MŽP, MZe, ČHMÚ, podniků povodí a dalších odborných subjektů.

Dále byly publikovány **články** v odborných periodících:

SEMERÁDOVÁ, S., SUCHAROVÁ, J., MIČANÍK, T., SÝKORA, F. a JAŠÍKOVÁ, L. Atmosférická depozice jako možný zdroj znečištění povrchových vod (Předběžné výsledky projektu, část 1. – těžké kovy). Vodohospodářské technicko-ekonomické informace, 2022, roč. 64, č. 4, str. 20–31. ISSN 0322-8916.

Hůnová, I.; Kurfürst, P.; Schreiberová, M.; Vlasáková, L.; Škáchová, H. Atmospheric Deposition of Lead and Cadmium in a Central European Country over the Last Three Decades. *Atmosphere* 2023, 14, 19. <https://doi.org/10.3390/atmos14010019>

Hůnová, I.; Kurfürst, P.; Vlasáková, L.; Schreiberová, M.; Škáchová, H. Atmospheric Deposition of Benzo[a]pyrene: Developing a Spatial Pattern at a National Scale. *Atmosphere* 2022, 13, 712. <https://doi.org/10.3390/atmos13050712>

Hůnová, I., Brabec, M., Geletič, J., Malý, M., Dumitrescu, A. 2022. Local fresh- and sea-water effects on fog occurrence. *Science of The Total Environment*, Volume 807, Part 2, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150799>

Další dva články věnované výsledkům projektu jsou v přípravě

Dalšími výstupy byly prezentace na konferencích, kde byl představen průběh projektu, jeho výsledky a potenciální aplikace:

SEMERÁDOVÁ, Silvie;. Atmosférická depozice jako možný zdroj znečištění odpadních vod. Zborník prednášok a posterov 12. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou ODPADOVÉ VODY 2022, 396-399. poster a příspěvek ve sborníku. Bratislava, 2022. ISBN 978-80-973196-3-2.

SEMERÁDOVÁ, Silvie; MIČANÍK, Tomáš; HŮNOVÁ, Iva; ...et al. Vliv znečištění srážek na kvalitu povrchových vod – návrh modelu stanovení rizikových oblastí. Příspěvek na konferenci „Životní prostředí - prostředí pro život“, 12.-14.9.2022 Národní technická knihovna.

SEMERÁDOVÁ, Silvie; JAŠÍKOVÁ, Lucie; MIČANÍK, Tomáš; ...et al. Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí - poster. Poster na konferenci „Životní prostředí - prostředí pro život“. 16.-17.9.2021, Národní technická knihovna.

7 Závěr

Záměry projektu se podařilo s mírnými odchylkami naplnit, je však zřejmé, že problematika distribuce znečištění mezi jednotlivými složkami životního prostředí skýtá ještě velmi mnoho prostoru pro výzkum.

Za přínosy projektu lze považovat rozšíření znalostní základny a šíření poznatků směrem k odborné veřejnosti. Byla potvrzena přítomnost sledovaných látek v atmosférické depozici a jejich nehomogenní územní distribuce, částečně bylo možné sledovat trendy v čase.

Byly připraveny podklady pro plánování v oblasti vod, zejména pro analýzu vlivů způsobujících nedosažení dobrého stavu. Potvrdil se také zásadní vliv charakteristik životního prostředí na tok látek mezi jeho různými složkami.

Cílem projektu nebylo určit zdroje znečištění ovzduší a nebylo tedy ani možné navrhnout opatření k jeho snížení. Tato opatření jsou přitom zároveň i důležitými opatřeními proti znečištění povrchových vod.

Principy látkových toků v přírodním prostředí včetně podzemních vod byly naznačeny, jejich přibližná kvantifikace je tématem pro další výzkum. V terénní části projektu bylo potvrzeno šíření rtuti prostřednictvím ovzduší, jeho podrobnější mapování je rovněž potenciálním tématem pro další výzkum. PAU jsou skupinou látek, pro kterou je atmosférická depozice významnou cestou, jejich distribuce je nerovnoměrná v čase i prostoru a jsou předmětem dlouhodobého sledování v mokré depozici pouze na jediném monitorovacím místě v ČR. I tady je tedy prostor k podrobnějšímu výzkumu.

8 Příloha I

Dopady atmosférické depozice na vodní prostředí se zohledněním klimatických podmínek

Geochemický koncepční model

Zpracoval:

RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.

Zadavatel: Výzkumný ústav vodohospodářský TGM, v. v. i.

Liberec, prosinec 2022

1 Úvod

Pro účely hodnocení vlivu atmosférické depozice vybraných kontaminantů na kvalitu vod ve vytipovaných povodích jsem zpracoval obecný geochemický model prostupu sledovaných složek horninovým prostředím.

2 Vlastnosti zájmových látek

2.1 Arsen

Arsen je řazen mezi polokovy, metaloidy. Je silně chalkofilní a průměrná koncentrace (klark) v zemské kůře dosahuje 1,5 ppm (Mrňa, 1991). Výrazně vyšší průměrné koncentrace (13 ppm) jsou typické pro břidlice a hlubokomořské jíly (Siegel, 2002). Přibližně 60% přírodního výskytu je ve formě arseničnanů (skorodit, erytrin, annabergit), 20% ve formě sulfidů (realgar, arsenopyrit) a zbývajících 20% je formě arsenidů (lollingit, rammelsbergit), směsných minerálů a oxidů. Koncentrace arsenu v řádu stovek g/kg jsou dokumentovány v sulfidech a v řádu desítek g/kg v oxidech železa.

Do horninotvorných minerálů vstupuje arsen pouze velmi omezeně (např. substitucí As za Fe) a z tohoto důvodu jsou koncentrace arsenu v silikátech pouze do cca 1 ppm. V metamorfitech a vyvřelých horninách se koncentrace arsenu pohybují v rozmezí 1 – 10 ppm. Obsahy v karbonátových horninách jsou velmi podobné.

Výrazně větší variabilitu vykazují obsahy arsenu v sedimentech a sedimentárních horninách. Vysoké koncentrace jsou typické pro sedimenty bohaté organickou hmotou (vč. organolitů), železnaté sedimenty a horniny bohaté na fosfáty. Zvýšené koncentrace lze předpokládat zejména v jemnozrnných sedimentech (jíly, jílovce, jílovité břidlice). V některých typech uhlí dosahují koncentrace arsenu až 35 g/kg, průměrná koncentrace je však v úrovni prvních desítek mg/kg.

Vysoké obsahy arsenu (i v půdách) jsou spojeny s hydrotermálními ložisky, v ČR typicky Jáchymov, Příbram, geiseny (Krupka), apod.

Sloučeniny arsenu jsou vysoce jedovaté, a to jak akutně, tak chronicky. Některé jsou též prokázanými mutageny, karcinogeny a teratogeny. Za netoxický bývá považován kovový arsen, který je však v organismu metabolizován na toxické sloučeniny.

Sloučeniny trojmocného arsenu jsou všeobecně jedovatější než sloučeniny arsenu pětímocného. Mezi nejedovatější sloučeniny arsenu patří oxid arsenitý As_2O_3 (arsenik či otrušík), chlorid arsenitý AsCl_3 a arsenovodík AsH_3 .

Formy výskytu

Hydrogeochemie arsenu je složitá a všechny procesy nejsou zcela objasněny. Známe jsou však některé klíčové procesy, které zásadním způsobem mobilitu arsenu ovlivňují (Plant et al. 2005). Ačkoliv se může arsen vyskytovat v pěti oxidačních stavech (-III, -I, 0, III, V), za podmínek běžných na zemském povrchu jsou převažujícími oxidačními stavy As(III) a As(V) ve formě oxyaniontů.

Hydrolyza kyseliny arseničné H_3AsO_4 a arsenité H_3AsO_3 je velmi dobře popsána (Campbell a Nordstrom 2014). Kyselina arsenitá má hodnotu disociační konstanty I. stupně $\text{pK}_{a1} = 9,2$ a proto se za neutrálního pH ve vodách vyskytuje v neutrální nedisociované formě. Disociační konstanty kyseliny arseničné jsou $\text{pK}_{a1} = 2,3$ a $\text{pK}_{a2} = 7,0$ a z tohoto důvodu při hodnotách pH blízkých neutrálním hodnotám budou ve

vodném roztoku převažovat jednovazný dihydrogenarseničnanový nebo dvojevazný hydrogenarseničnanový anion.

Arseničnany tvoří za běžných podmínek ochotně v přírodních vodách komplexy s kationty hlavních (Ca, Mg, Na, K) a stopových kovů (Al, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn). Konkrétní forma převažující forma arsenu ve vodách je z tohoto důvodu silně závislá na pH a oxidačně redukčním potenciálu.

Oxidační reakce As(III) na As(V) jsou většinou zprostředkovány biologicky, abiotická oxidace je možná, ale kineticky omezená (Campbell a Nordstrom 2014). Významnou reakční cestou za široké škály přírodních podmínek je oxidace As(III) atmosférickým kyslíkem za přítomnosti rozpuštěného Fe(II). K oxidaci může docházet i v sorbované formě, na reakci se často podílí oxidy manganu (birnesit, manganit) a železa (goethit, ferrihydrit).

Ve vodách se arsen vyskytuje za běžných oxidačních podmínek zpravidla ve velmi nízkých koncentracích díky své silné sorpci (povrchové komplexaci) na vodnatých hydroxidech trojmocného železa. As(III) je sorbován rovněž jílovými minerály, na kterých následně dochází k oxidaci As(III) na As(V).

K mobilizaci arsenu může docházet v několika případech. V redukčních podmínkách bude docházet k redukci stabilních hydroxidů Fe (III) a rozpouštění Fe^{2+} a současně dochází k mobilizaci arsenu, především v toxičtější formě As (III). Redukční podmínky, při kterých může docházet k mobilizaci arsenu sorbovaného na hydroxidy železa jsou typické pro velké, relativně mladé (kvartérní) kolektory (např. v deltách velkých řek apod.) během procesu diagenese.

Za silně redukčních podmínek (v podmínkách redukce sulfátů a methanogeneze) může naopak docházet k imobilizaci arsenu a srážení sulfidů jako je auripigment (As_2S_3), realgar (AsS), nebo amorfní směsné sulfidy s těžkými kovy. Tyto minerály jsou v oxidačních podmínkách nestabilní a mohou být zpětně oxidovány v aerobním prostředí, nebo i anoxickém prostředí (nitrát – redukčních podmínkách).

Vysoké koncentrace arsenu jsou typické rovněž pro oxidační podmínky s vysokou hodnotou pH (>8). V těchto podmínkách převládá As ve formě arseničnanů a koncentrace As mají pozitivní korelaci s obsahy např. vanadičnanů, chromanů, borátů a dalších kovů vytvářejících oxoanionty.

Významnou roli v mobilizaci/imobilizaci arsenu hraje rovněž iontovýměna, např. nahrazování arseničnanů hydrogenuhličitanu (Plant et al. 2005).

2.2 Kadmium

Geochemie kadmia je podobná olovu. Jedná se o výrazně chalkofilní prvek řazený mezi těžké a toxické kovy. Klark kadmia v zemské kůře je 0,17 ppm (Mrňa, 1991). Zvýšené koncentrace jsou typické v zónách terestrického a podmořského vulkanizmu.

Průmyslově využitelné koncentrace jsou vázány na hydrotermální a vulkanosedimentární ložiska, kde doprovází zinek jako izomorfní příměs ve sfaleritu (ZnS). Obsah kadmia ve sfaleritu může dosahovat až okolo 100 g/kg. Dalšími významnými minerály kadmia jsou greenockit a hawleyit (oba minerály mají vzorec CdS).

Kromě toho se kadmium může vyskytovat ve vysokých koncentracích v přírodních fosfátech. Z tohoto důvodu došlo v minulosti v některých oblastech k plošné kontaminaci zemědělských půd kadmium aplikací znečištěného superfosfátu jako hnojiva.

V oblasti Českého masívu lze předpokládat zvýšené obsahy kadmia v hlavních oblastech historické těžby polymetalických rud - Kutná Hora, Krušné hory (Jáchymov, Horní Slavkov), Českomoravská vrchovina (Havlíčkovobrodsko, Jihlavsko), Příbramsko a Jeseníky.

Formy výskytu

Ve vodách je přítomen jako hydratovaný ion Cd^{2+} , dále ve formě anorganických komplexů $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a jako organické komplexy s organickými ligandy (zejména huminovými látkami).

Rozpustnost sfaleritu, jako hlavního primárního minerálu kadmia, je závislá na aktivitě vodíkových iontů (pH). Z tohoto důvodu jsou vysoké koncentrace rozpuštěného kadmia obsaženy zpravidla v kyselých důlních vodách, nebo mohou mít původ ve starých důlních haldách, kde dochází k oxidaci pyritu (okolí Kutné Hory až 80 mg/l).

Hlavním sekundárním minerálem v oxidačních podmínkách je velmi málo rozpustný otavit (CdCO_3):



popřípadě $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (am):



V redukčních podmínkách (redukce sulfátu a methanogeneze) a za přítomnosti organické hmoty může být, stejně jako v případě olova, procesem limitujícím rozpustnost kadmia srážení sekundárních sulfidů.

V oxidačním prostředí a za běžných podmínek pH je hlavním procesem limitujícím obsah kadmia ve vodě sorpce (povrchová komplexace) na hydratovaných hydroxidech železa. Padesátiprocentní podíl kadmia z roztoku je sorbován přibližně při pH 6,0, úplná sorpce nastává při pH nad hodnotou pH 7 (Stumm, 1992, Dzombak a Morrel, 1990).

Podobně jako olovo má kadmium rovněž velký kumulační koeficient vůči organické hmotě, jeho značná část může být vázána ze znečištěných povrchových vod adsorpcí na dnových sedimentech.

2.3 Rtuť

Rtuť je řazena mezi těžké kovy a jedná se o jediný kov, který je za běžné teploty v kapalném skupenství. Její obsah v litosféře kolísá v tisícinách až desetinách ppm, v závislosti na litologickém typu a situaci. Klark rtuti je 0,22 ppb (Mrňa 1991). Siegel (2002) uvádí koncentrace v horninách v rozsahu od 0,03 ppm v granitech a oceánských jílech po 0,09 ppm v bazaltech. Koncentrace v půdách se, podle stejného autora, pohybují od 30 do 160 ppb. Rtuť je silně chalkofilní, převažujícím minerálem je cinabarit HgS (rumělká), dále minerály skupiny tetraedritu.

Hlavní výskyty rtuti jsou spojeny s intruzivními magmatity v zónách terestrického a podmořského vulkanizmu. Průmyslově využitelné koncentrace rtuti mohou být vázány na hydrotermální a vulkanosedimentární ložiska. V rudních minerálech mohou v těchto zónách koncentrace rtuti dosáhnout až desítek procent (až 35% Hg ve sfaleritu – Fitzgerald a Lamborg, 2005).

Z globálního hlediska odráží zvýšený výskyt rtuti zóny recentní a dřívější tektonické a vulkanické aktivity a vytváří tzv. „globální rtuťový pás“. Hlavní ložiska v Evropě jsou Almaden (Španělsko), Idrija (Slovinsko). V Českém masívu byla historicky těžena ložiska v západní části Krušných hor (Horní Luby –

žily ve fylitech), dále v okolí Berouna (Svatá, Krušná Hora u Nového Jáchymova) a Hořovic (Jedová Hora).

Rtuť vykazuje velmi silnou afinitu k organické hmotě, zejména v redukčních podmínkách. Mezi biochemické procesy patří methylace a dimethylace. Methylderiváty rtuti se velmi silně kumulují v sedimentech a ve vodních organismech. Z tohoto důvodu jsou zvýšené koncentrace rtuti vázány rovněž na sedimenty bohaté organickou hmotou (černé a bitumenické břidlice) a jejich metamorfní ekvivalenty a dále na organolity (uhlí, ropu apod.).

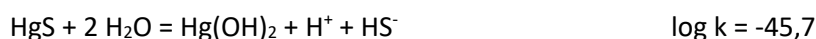
Rtuť měla historicky nejvýznamnější užití v metalurgii drahých kovů (amalgamace). V moderní době byla široce používána v elektrotechnice a v chemickém průmyslu (rtuťové elektrody v elektrolýze). Sloučeniny rtuti se dále používají například ke konzervaci řezných emulzí ve strojírenství a v zemědělství k moření osiva, k výrobě teploměrů a ve zdravotnictví (stomatologie).

Formy výskytu

Rtuť má sedm stabilních izotopů s atomovou hmotností od 196 do 204: 196 se zastoupením 0,15 %; 198 (10,0 %); 199 (16,7 %); 200 (23,2 %); 201 (13,2 %); 202 (29,8 %) a 204 (6,8%). Z anorganických rozpuštěných forem se vyskytují Hg^0 , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , $[\text{HgOH}]^+$, $[\text{Hg}(\text{OH})_2]^0$, a chlorokomplexy $[\text{HgCl}]^+$ až $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Z organických rozpuštěných forem jsou důležité alkylmerkuri sloučeniny typu RHgX , resp. málo rozpustné R_2Hg . Významné koncentrace ve vodách může dosáhnout elementární rtuť, jejíž rozpustnost v bezkyslíkatém prostředí je 25 $\mu\text{g/l}$. Ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík rozpustnost elementární rtuti vzrůstá, což je způsobeno tvorbou komplexu $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

V přírodním prostředí je minerální fází, která kontroluje rozpustnost rtuti v přírodních vodách extrémně málo rozpustný cinabarit HgS :



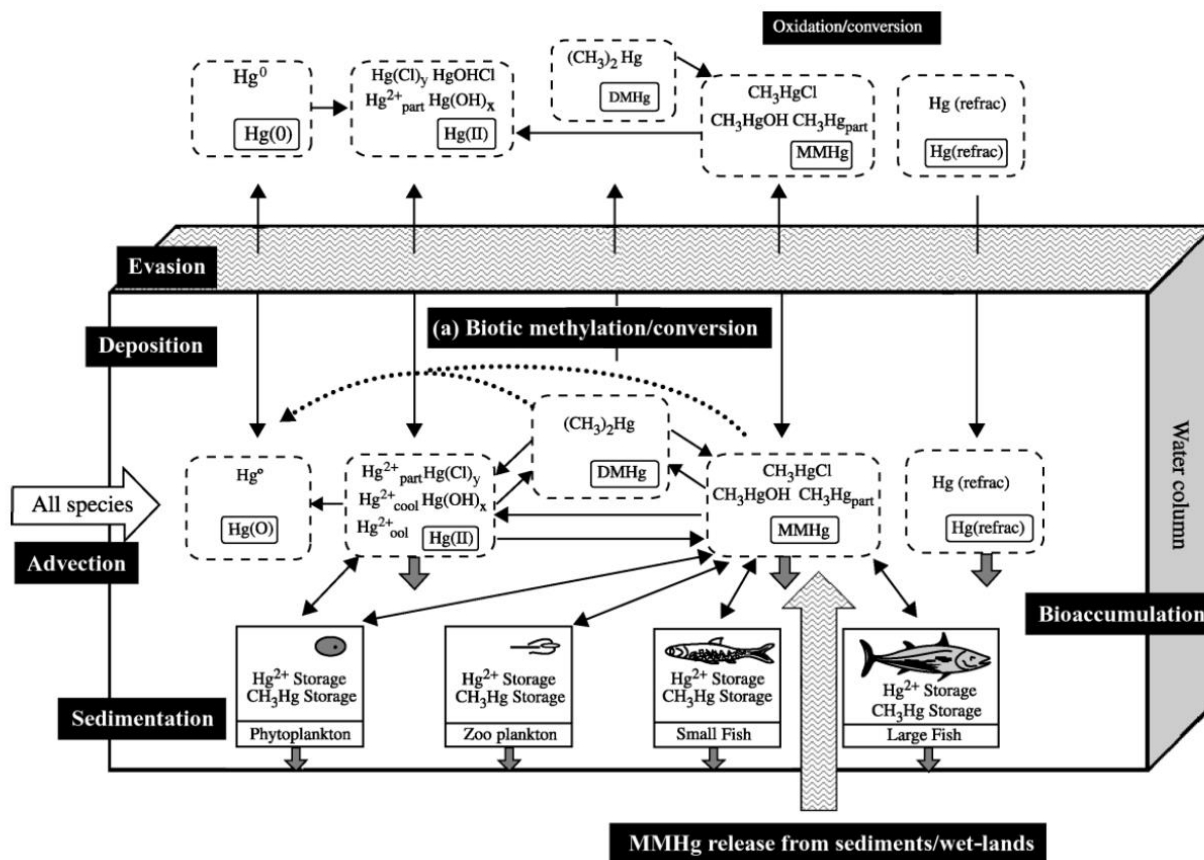
Zvýšená koncentrace rtuti v přírodních vodách bývá důsledkem antropogenního znečištění. Sloučeniny jsou obsaženy v některých odpadních vodách (elektrolýza NaCl , organické syntézy, rudní úpravy, zdravotnictví, ze zemědělství).

Rtuť má kumulační schopnosti. Kumuluje se v sedimentech a ve vodní flóře a fauně. Organortuťnaté sloučeniny se mohou podle podmínek transformovat na anorganické a naopak.

Rtuť nepatří mezi esenciální prvky (Siegel 2002). Z toxikologického hlediska jsou pro teplokrevné živočichy nejdůležitější deriváty methylrtuť CH_3Hg^+ (dále MMHg) a dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (dále DMHg), zejména MMHg je významným kumulativním neurotoxikantem. Inhalace rtuťových par (Hg^0) vede k poškození nervového, imunitního systému a zažívacího traktu, ledvin a plic.

Zájem o toxicitu rtuti narostl po případech průmyslových otrav. V 50tých letech XX. století vyvrcholil rozsáhlý případ otravy populace rtutí v Japonsku, v zálivu Minamata, kde tamní průmyslový podnik vypouštěl do moře odpadní vodu s obsahem Hg^{2+} . Anorganická rtuť byla následně v oceánu biotransformována na MMHg a bioakumulována v potravním řetězci do té míry, že došlo k chronické otravě cca 50 tis. obyvatelů příbřežních vesnic, závislých na rybolovu, z toho u 2 000 osob se projevil vážné klinické příznaky otravy (označené jako nemoc Minamata) a 43 osob zemřelo. (WHO, 2017).

Velmi kvalitní syntézu informací o hydrogeochemii rtuti poskytuje monografie (Fitzgerald a Lamborg 2005). Z rozsáhlé kompilace literárních podkladů, provedené těmito autory, vyplývají následující obecné schéma hydro(bio)geochemického cyklu rtuti pro vodní ekosystémy.



Obrázek 1 Schéma hydro(bio)geochemického cyklu rtuti pro vodní ekosystémy

Z hlediska methylace anorganických labilních reaktivních forem rtuti Hg^{2+} hraje dominantní roli *in situ* biologicky zprostředkovaná reakce. Jako hlavní producent MMHg byly dříve předpokládány sulfát redukujících bakterií - SRB (Fitzgerald a Lamborg 2005), výzkum na úrovni molekulární biologie ale dokládá spojitost schopnosti mikroorganismů methylovat anorganické formy rtuti s genovým klastrem *hgcAB*, který byl sekvenován u řady železo redukujících (IRB) a methanogenních bakterií a mikroorganismů z domény Archea (Paranjape a Hall 2017).

Z hlediska preferovaného oxidačně-redukčního prostředí, vhodného pro methylaci rtuti, se jedná o přechod mezi oxickými a anoxickými podmínkami, za přítomnosti organické hmoty a sáranů. Produkce MMHg neprobíhá ve vodním sloupci, ale je spojena s částicemi a prostředím sedimentace, hlavními místy tvorby MMHg jsou sedimenty jezer a estuárií, mokřady a močály. Ve sladkovodních systémech může být produkce MMHg limitována dostupností sulfátu, potřebného pro metabolismus SRB (Fitzgerald a Lamborg 2005). Hromadění sulfidů v sedimentu vede k inhibici tvorby MMHg. Příčinou může být kompetice tvorby MMHg s precipitací HgS a s tvorbou vodných komplexů HgS^0 , HgS_2^{2+} a $HgHS_2^-$.

Postupná bioakumulace MMHg v potravním řetězci vodních ekosystémů vede ke konečné koncentraci v rybách často více než miliónkrát vyšší než ve vodě.

Hg^0 je důležitou složkou jak pro atmosféru, tak i ve vodě, zejména jako produkt biotické a abiotické redukce labilních reaktivních forem rtuti Hg^{2+} . Rovněž biologická demethylace DMHg a MMHg

produkuje malé množství Hg^0 . Vzhledem k přesycenosti většiny vod vůči elementární rtuti dochází k přestupu Hg^0 odplyněním zpět do atmosféry. Tento proces je podle Fitzgeralda a Lamborga z hlediska methylace hlavním kompetitivním dějem, kontrolujícím a omezujícím dostupnost rtuti pro biotu. Vodní tělesa s vysokou produkcí Hg^0 mají nízkou produkci MMHg a nízkou koncentraci Hg v biotě a v sedimentech.

Afinita Hg^{2+} vzhledem k síře (např. thiolové skupině) a schopnost vytvářet stabilní cheláty je rovněž velmi důležitá ve vodním prostředí z hlediska biologické dostupnosti rtuti. Tvorba anorganických komplexů se sírou je z tohoto hlediska v redukčním prostředí hlavním procesem.

Z hlediska globálního cyklu rtuti jsou nejvýznamnějším přirozenými zdroji vulkanické emise a volatilizace (výpar) rtuti z rudních ložisek. Kromě toho je ke zdrojům nutné počítat volatilizaci rtuti, uvolňovanou při zvětvávání hornin. Souhrnně jsou přirozené zdroje odhadovány na 5 Mmol za rok (Mason et al. 1994).

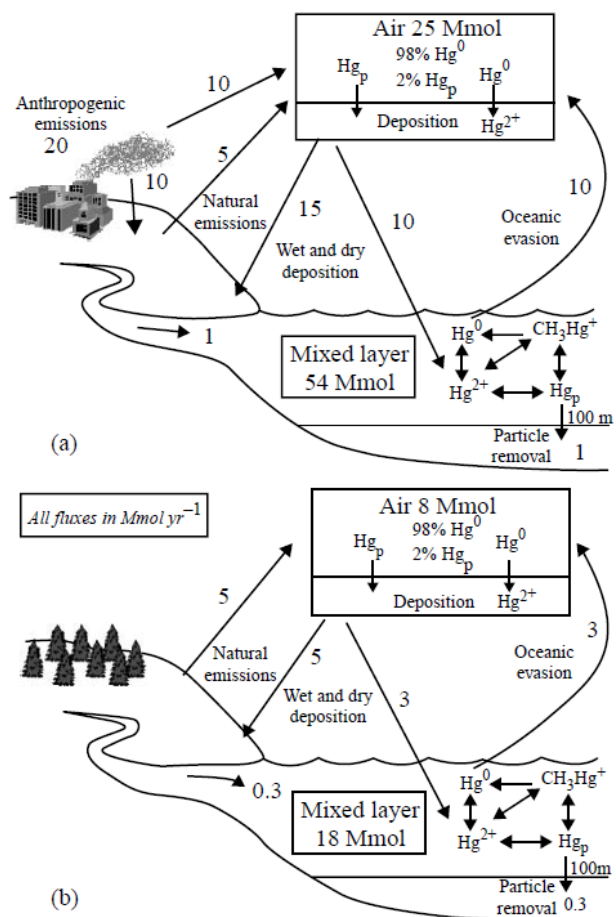
Spalování fosilních paliv (které představují de facto zásobu rtuti odstraněnou v geologické historii z geochemického cyklu vazbou na organickou hmotu), přispívá ke globálnímu cyklu přibližně čtyřnásobkem přirozených zdrojů.

V atmosféře je rtuť přítomna převážně v plynné fázi jako Hg^0 (Fitzgerald a Lamborg 2005), koncentrace všech forem rtuti (TGM) v atmosféře v odlehlých oblastech dosahují $1 - 2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Vyšší koncentrace jsou detekovatelné v městských příměstských oblastech a obecně na severní polokouli. V atmosféře může docházet s účastí ozonu k oxidaci Hg^0 na reaktivní formu Hg^{2+} , která představuje hlavní formu ve srážkách. Chemické reakce rtuti v atmosféře jsou komplexní a zahrnují i heterogenní reakce s částicemi aerosolů (vč. emisí). Rtuť z atmosférické depozice může opět (zejména po transformaci na Hg^0) vypařena zpět do atmosféry.

Koncentrace rtuti v atmosférické depozici, uváděné různými autory, shrnuje Fitzgerald a Lamborg (2005).

Tabulka 1 Koncentrace rtuti v atmosférické depozici

Location	TGM (ng m^{-3})	Hg_T in precip. (ng L^{-1})	Deposition ($\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)	Calculated lifetime (yr)	Reference(s)
Florida, USA	1.4–3.1	13–23	15–28	0.3–0.7	Guentzel <i>et al.</i> (1995) and Gill <i>et al.</i> (1995)
Tennessee, USA	5.8 ± 3.6	3	30	1.2	Lindberg <i>et al.</i> (1992)
Michigan, USA	2.0	10	9 ± 3	1.4	Hoyer <i>et al.</i> (1995)
S. Atlantic Ocean	1.4	4	6	1.5	Lamborg <i>et al.</i> (1999)
Wisconsin, USA	1.6 ± 0.4	6	7	1.5	Lamborg <i>et al.</i> (1995)
Alert, CAN	1.2	~15	5	1.5	Schroeder <i>et al.</i> (1998) and Schroeder, pers. comm.
Global average	1.6	NA	5.6	1.8	Lamborg <i>et al.</i> (2002a)
Eq. Pacific	1.3	3	4	2	Mason and Fitzgerald (1993)
Sweden	2.9 ± 0.7	10	13 ± 12	2 ± 1	Lindqvist <i>et al.</i> (1991)



Obrázek 2 Látkové toky rtuti v globálním měřítku a) současný stav, b) prehistorický stav

Koncentrace rtuti, detekované v povrchových vodách dle Fitzgeralda a Lamborga (2005) shrnuje následující tabulka (koncentrace v pM, pokud není uvedeno jinak).

Tabulka 2 Koncentrace rtuti v povrchových vodách

Location	Dissolved total Hg	Particulate total Hg	Dissolved reactive Hg	Dissolved MMHg	Particulate MMHg	Dissolved DMHg	Dissolved Hg ⁰	Reference(s)
<i>Freshwaters</i>								
Lake Michigan, USA	1.6	0.58	NA	0.025–0.05	0.01–0.015	NA	0.140 ± 0.085	Mason and Sullivan (1997)
Lake Superior, USA/Canada	ca. 0.5–5 ^a	0.04–0.43 ^b	0.08–0.57	0.008–0.064	0.00005–3.9 ^b	NA	0.03–0.17	Rolfhus <i>et al.</i> (2003)
Lake Hoare, Antarctica ^a	2.7–6.8	NA	0.4–1.2	<0.4–1.2	NA	NA	NA	Vandal <i>et al.</i> (1998)
Everglades	5–10 ^a	NA	0.15–0.5 ^a	0.25–2.5 ^a	NA	NA	0.025–0.225	Hurley <i>et al.</i> (1998)
Wisconsin Lakes, USA	3–6	1–2	NA	0.1–0.9	0.15–0.35	<0.003	0.035–0.355	Watras <i>et al.</i> (1994) and Fitzgerald <i>et al.</i> (1991)
<i>Estuaries/coastal</i>								
San Francisco Bay, USA	0.4–174	0.3–439	NA	0–1.6	0–1.92	NA	0.043–9.8	Conaway <i>et al.</i> (2003)
Long Island Sound, USA	1.6–13.1	<0.1–24.1	<0.1–7.6	0–3.3	<0.01–2.91	NA	0.037–0.89	Vandal <i>et al.</i> (2002) and Rolfhus and Fitzgerald (2001)
North Sea and Scheldt Estuary	0.5–14	0.1–6 ^b	NA	0.05–1.37	0.0009–0.0435 ^b	NA	0.06–0.8	Baeyans and Leermakers (1998) and Leermakers <i>et al.</i> (2001)
Siberian Estuaries	0.7–17	0.15–9.4	NA	NA	NA	NA	NA	Coquery <i>et al.</i> (1995)
Loire and Seine Estuaries	1–6	0.42–13.3 ^b	<0.4–2.1	NA	<0.0015–0.0296 ^b	NA	<0.05–0.454	Coquery <i>et al.</i> (1997)
Chesapeake Bay, USA ^a	~3–40	NA	NA	~0.05–0.8	NA	NA	~0.1	Mason <i>et al.</i> (1999)
Pettaquamscutt R., USA	~1–25	~0–18	0.4–8 ^a	<0.05–4	<0.05–6.88	NA	<0.025–0.4	Mason <i>et al.</i> (1993)
Brazilian Lagoons	18.5–55.2	18–230	0.18–0.43	NA	NA	NA	NA	Lacerda and Gonçalves (2001)
<i>Open ocean</i>								
Mediterranean Sea	0.8–6.4 ^a	NA	<0.2–0.97 ^a	<0.15 ^a	NA	<0.13–0.29	<0.02–0.39	Cossa <i>et al.</i> (1997)
Eq. Pacific Ocean ^a	NA	0.11–5.87	0.4–6.9	<0.05–0.58	NA	<0.005–0.67	0.015–0.69	Mason and Fitzgerald (1993)
North Atlantic	2.4 ± 1.6	0.035 ± 0.02	0.8 ± 0.44	1.04 ± 1.08	NA	0.08 ± 0.07	0.48 ± 0.31	Mason <i>et al.</i> (1998)
South Atlantic	2.9 ± 1.7 ^a	0.1 ± 0.05	1.7 ± 1.2 ^a	<0.05–0.15	NA	<0.01–0.1	1.2 ± 0.8	Mason and Sullivan (1999)

^a These samples were unfiltered. NA = not available. ^b Units of nmol Hg gm⁻¹ of suspended material, dry weight.

2.4 Olovo

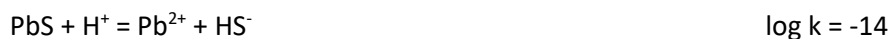
Olovo je výrazně chalkofilní prvek a je řazeno mezi těžké a toxické kovy. Klark olova v zemské kůře je 15 ppm (Mrňa, 1991). Zvýšené koncentrace jsou typické v zónách terestrického a podmořského vulkanizmu. Průmyslově využitelné koncentrace olova mohou být vázány zejména na hydrotermální a vulkanosedimentární polymetalická ložiska. Nejrozšířenější rudou je galenit PbS. Méně rozšířenými je anglesit PbSO₄ a cerrusit PbCO₃. V oblasti Českého masívu jsou historicky hlavními oblastmi těžby Kutná Hora, Krušné hory (Jáchymov, Horní Slavkov), Českomoravská vrchovina (Havlíčkobrodsko, Jihlavsko), Příbramsko a Jeseníky.

Významným antropogenním zdrojem byly v minulosti výfukové plyny spalovacích zážehových motorů především osobních vozidel. Do benzínu bylo přidáváno tetraethylolovo jako antidetonační prostředek přibližně do poloviny 90tých let XX. století.

Formy výskytu

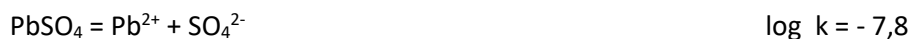
V přírodních vodách převažují Pb²⁺ a [Pb(OH)₂(aq)]⁰, které jsou v širokém rozmezí pH dominantní formou výskytu. V alkalické oblasti se mohou tvořit komplexy [Pb(CO₃)₂]²⁻, [Pb(OH)₂(aq)]⁰ a [PbOH]⁺, nebo v menší míře [PbHCO₃]⁺. Při větší koncentraci chloridů jsou vytvářeny chlorokomplexy. U organicky znečištěných vod, nebo ve vodách bohatých přírodní organickou hmotou může být olovo vázáno rovněž v organických komplexech.

Čistý galenit jako hlavní primární minerál olova je velmi málo rozpustný (nepodléhá chemické a biochemické oxidaci):



Rozpustnost galenitu je však závislá na aktivitě vodíkových iontů (pH). Z tohoto důvodu dochází v kyselém prostředí ke snadné oxidaci galenitu a vysoké koncentrace rozpuštěného olova mohou být obsaženy v kyselých důlních vodách, nebo mohou mít původ ve starých důlních haldách, kde dochází k oxidaci pyritu a následně galenitu.

Anglesit je hlavním sekundárním minerálem olova, vznikajícím v zóně supergeneze oxidací galenitu. Jeho rozpustnost je ve srovnání s galenitem řádově vyšší. Vaerobních podmínkách a za nízkého pH může být minerální fází limitující koncentrace rozpuštěného olova:



Další sekundární minerál – cerusit -vykazuje oproti anglesitu nižší rozpustnost:



V redukčních podmínkách (redukce sulfátu a methanogeneze) a za přítomnosti organické hmoty může být procesem limitujícím rozpustnost olova srážení sekundárních sulfidů.

V oxidačním prostředí a za běžných podmínek pH je hlavním procesem limitujícím obsah olova ve vodě sorpce (povrchová komplexace) na hydratovaných hydroxidech železa. Padesátiprocentní podíl olova z roztoku je sorbován přibližně při pH 4,3, úplná sorpce nastává při pH nad 5,5 (Stumm, 1992, Dzombak a Morrel, 1990).

Olovo má rovněž velký kumulační koeficient vůči organické hmotě, jeho značná část je vázána ze znečištěných povrchových vod adsorpcí na dnových sedimentech.

2.5 Benzo(a)pyren

Organická látka ze skupiny polyaromatických uhlovodíků (registrační číslo CAS 50-32-8), molární hmotností 252,31 g/mol a pěti aromatickými benzenovými jádry. Jedná se o potvrzený významný karcinogen. Benzo(a)pyren (dále BaP) vzniká nedokonalým spalováním organické hmoty při teplotách 300 – 600 °C. Za běžných podmínek je stabilní a nepodléhá významné anaerobní ani biologicky zprostředkované degradaci.

Rozpustnost BaP ve vodě je pouze 1,62 µg/l, logaritmovaná hodnota rozdělovacího koeficientu K_{ow} dosahuje 6,35 (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to International Agency for Research on Cancer; 2012).

Jako hlavní interakci je možné označit sorpci na přírodní organickou hmotu a to jak v rozpuštěné, tak i nerozpuštěné formě. Sorpce na organickou hmotu může významným způsobem omezovat dostupnost pro biotu (Schwarzenbach et al. 2002).

Intenzivní vazba na přírodní organickou hmotu bude prakticky imobilizovat v prostředí s vysokým obsahem humusu, typicky v půdách. Na druhou stranu, rozpuštěný organický uhlík může zvyšovat mobilitu BaP.

3 Geochemický koncepční model prostupu kontaminantů prostředím

V následujícím textu jsou shrnuty informace o chování sledovaných kontaminantů, které je možné na základě obecných geochemických zákonitostí předpokládat v přípovrchové etáži horninového prostředí (geochemický koncepční model).

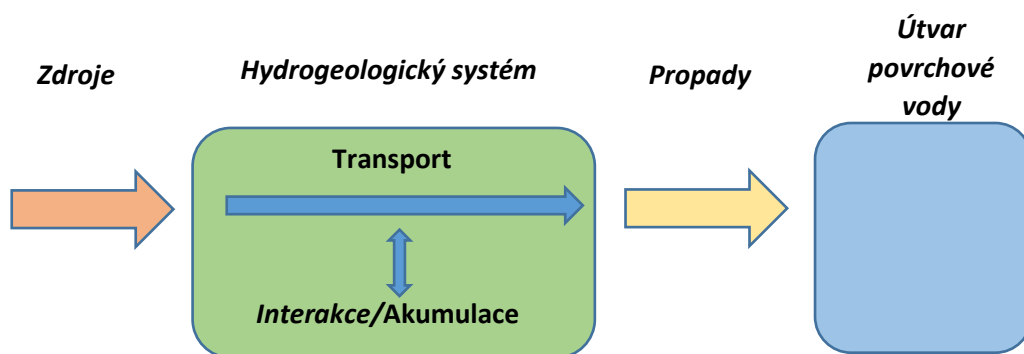
Geochemický koncepční model shrnuje hlavní procesy, ke kterým dochází během v průběhu látkového toku sledovaných kontaminantů horninovým prostředím a vlastnosti prostředí, které jsou pro tyto procesy určující. Jedná se o část globálního cyklu oběhu dané látky.

Hydrogeologický systém lze vyjádřit jako tzv. box-model, který popisuje hydrogeologický systém z hlediska bilance látkových toků sledované látky (Schwarzenbach et al. 2002). Tuto bilanci je možné v nejjobecnější rovině pro popisovaný systém vyjádřit pomocí jednoduché rovnice:

$$A = Z - P$$

kde **A** je akumulace/interakce dané látky v systému, **Z** jsou zdroje (vstupy látky do systému) a **P** jsou propady (výstupy látky ze systému).

V nejjednodušším případě představují propady (nebo jejich významná část) přestup sledované látky z hydrogeologického systému do útvaru povrchové vody a určují tak vliv hydrogeologického systému na kvalitu vody tohoto útvaru z hlediska sledované látky.



Obrázek 3 Obecný box-model prostupu látek hydrogeologickým systémem

3.1 Zdroje a propady

Z hlediska bilance látkových toků je možné pro hydrogeologický systém rozlišit níže popsané základní zdroje (vstupy) a propady (výstupy) sledovaných látek v hydrogeologickém systému.

Při posuzování aktuálních obsahů látek v životním prostředí je nutné mít na zřeteli, že geochemický cyklus oběhu a diferenciací látek probíhá na Zemi miliardy let. Antropogenní zdroje přispívají do tohoto cyklu tisíce a významnou mírou stovky let. Současný stav hydrogeologického systému z hlediska obsahu sledovaných rizikových látek a jejich přestupů do vodních útvarů tak je výslednicí procesů, probíhajících v různých časových měřítkách.

Zdroje:

- Přírodní zdroje
 - Zvětrávání horninového podloží (pouze kovy)
 - Požáry (PAU)
- Atmosférická depozice (přirozená i antropogenní)
 - suchá
 - mokrá
- Další antropogenní zdroje
 - historická průmyslová činnost
 - dřívější nakládání s odpady
 - zemědělská činnost,
 - historická hornická činnost, apod.

Mezi přírodní zdroje arsenu, kadmia, rtuti a olova patří zvětrávání horninového prostředí, které prakticky vždy stopové koncentrace kovů obsahuje. Obsahy hodnocených kovů ve svrchní části zemské kůry se běžně pohybují v desetinách až desítkách $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a jsou uvedeny v rešeršní části, věnované jednotlivým kovům. Přehled o obsazích některých složek v půdách a horninách v podmínkách České republiky shrnuje Beneš (Beneš 1994; 1993).

Přirozeně zvýšené obsahy kovů jsou spojeny s ložisky rud a s rudními výskyty. Rudní ložiska jsou výsledkem dlouhodobě (milióny let) probíhajících geologických diferenciací akumulací procesů, které vedly až ke vzniku ekonomicky využitelných akumulací kovů v zemské kůře – rudních ložisek.

Z hlediska přirozeně zvýšených obsahů v horninovém prostředí je pro oblast České republiky specifickým prvkem **arsen**. Přirozeně zvýšené, lokálně až extrémně zvýšené obsahy arsenu jsou spojena například s rudní mineralizací v plášti středočeského plutonu. V případě (netěženého) ložiska zlata Mokrsko byly zjištěny přirozené koncentrace arsenu v půdách, dosahující téměř $3\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suš. (Svoboda 2012). Zvýšené koncentrace kovů jsou charakteristické rovněž pro ložiska uhlí.

V případě rtuti je přirozeným zdrojem rovněž podíl z celkové atmosférické depozice, který je možné přiřadit k přirozenému globálnímu geochemickému cyklu rtuti (viz kapitola 3.3).

Zdrojem polyaromatických uhlovodíků jsou nedokonalé spalovací procesy, to znamená, kromě antropogenních zdrojů také přirozené lesní požáry.

Atmosférická depozice (zejména historická) představuje pravděpodobně nejvýznamnější antropogenní zdroj sledovaných látek v hydrogeologickém systému. Zvýšené obsahy kovů v půdním pokryvu lze vysledovat v okolí historických hutních a metalurgických provozů (zejména v případě metalurgie barevných kovů) a v okolí míst spalování uhlí. V České republice je například zvýšenými obsahy olova charakteristické Příbramsko, s historicky dlouhodobým metalurgickým provozem.

Rozlišení přírodních (geogenních) a antropogenních zdrojů kontaminace je možné například na základě porovnání obsahu kovů v povrchové vrstvě půdy a v půdním horizontu C (Kříbek et al. 2010), případně na základě poměrů izotopů olova a kadmia.

Antropogenní zdroje mohou zahrnovat, kromě současné a historické atmosférické depozice, také další potenciálně významné vstupy. Arsen, kadmium, nikl a rtuť byly v minulosti hojně využívány ve sklářském, elektrotechnickém a kovozpracujícím průmyslu. Arsen byl ve sklářském průmyslu využíván jako čiridlo, nikl a kadmium jako barvící přísady. Rtuť se v minulosti hojně využívala v elektrotechnice a také při výrobě zrcadel nebo teploměrů.

S odpady z průmyslových podniků bylo v České republice až do zavedení legislativy na úseku odpadového hospodářství (r. 1992) nakládáno bez jednotných pravidel. Běžné bylo využití odpadů k terénním úpravám, případně jejich ukládání ve vytěžených hliništích cihelen, apod.

V průmyslových oblastech je z tohoto důvodu možné předpokládat zvýšené obsahy kontaminantů, včetně zájmových těžkých a toxických kovů, vázané na tzv. staré ekologické zátěže. Podobně mohou působit rovněž pozůstatky po historické hornické činnosti, označované jako opuštěná místa těžebních odpadů. V těchto případech se většinou jedná o maloplošné zátěže.

Dalším antropogenním zdrojem těžkých kovů v zemědělsky využívané krajině mohlo být v minulosti použití umělých hnojiv (Beneš 1994). Tento autor odhaduje vnos kadmia na zemědělskou půdu spojeného s aplikací superfosfátu v množství $1 - 10\text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ za rok. Dotace byla spojena zejména s využitím fosforečnanů z afrických zdrojů, které obsahovaly až 80 ppm kadmia.

Propady:

- Odnos povrchovým odtokem
- Odnos hypodermickým odtokem
- Odnos odtokem podzemní vodou
- Volatilizace Hg
- Fotooxidace a biodegradace PAU

Část srážkové vody je z povrchu a ze svrchní části nenasycené zóny horninového prostředí vypařena zpět do atmosféry (evaporace) a spotřebována vegetací (transpirace), sumárně se tato část vodní

bilance označuje jako evapotranspirace. Tato část srážek se jako jediná nepodílí na dalším transportu kontaminantů.

Část srážkové vody může odtéci po povrchu terénu ve formě **povrchového odtoku**. Tato část celkového odtoku má nejkratší dobu zdržení, ale je zatížena nejvyšším podílem transportovaných nerozpuštěných podílů.

Další část vody odtéká v přípovrchové zóně nenasurované zóny, bez dosažení saturované zóny (jako důsledek nehomogenit a zvrstvení horninového prostředí), jako tzv. **hypodermický odtok**.

Zbývající část srážkové vody infiltruje nenasurovanou zónou horninového prostředí (tzn. půdním profilem, zvětralinovým pláštěm a hlouběji, do saturované zóny a představuje zdroj podzemní vody. **Odtok podzemní vody** představuje složku celkového odtoku s nejdelším zdržením a s největším uplatněním případných interakcí.

S podílem jednotlivých složek na celkovém odtoku souvisí i doba, za kterou se zvýšení koncentrace inertní látky ve zdroji projeví na výstupu ze systému.

Faktory, které určují podíly jednotlivých složek odtoku budou mít z tohoto důvodu vliv na rychlost odnosu látek z hydrogeologického systému.

Podíl jednotlivých složek na celkovém okamžitém odtoku se mění v závislosti na ročním období a aktuálních srážko-odtokových podmínkách. Ve srážkově deficitních obdobích a ve vegetačním období s významným uplatněním evapotranspirace zpravidla převažuje v celkovém odtoku odtok podzemní vody s relativně nejdelší dobou zdržení, naopak, během srážkově bohatých období, zejména mimo vegetační sezónu, může v celkovém odtoku dominovat velmi rychlý povrchový a rychlý hypodermický odtok.

V případě rtuti je nutné brát v úvahu rovněž ztráty ze zemského povrchu výparem (Fitzgerald a Lamborg, 2005). Výpar (volatilizace) rtuti je důsledkem relativně vysoké tenze nasycených par (1 Pa při 315 K).

Fotooxidace je důležitým mechanismem během destrukce polyaromatických uhlovodíků ve vodním prostředí (Takáčová et al. 2014). Produkty fotooxidace polyaromatických uhlovodíků mohou být pravděpodobně biodegradovány snadněji než výchozí látky.

3.2 Transportní procesy a interakce

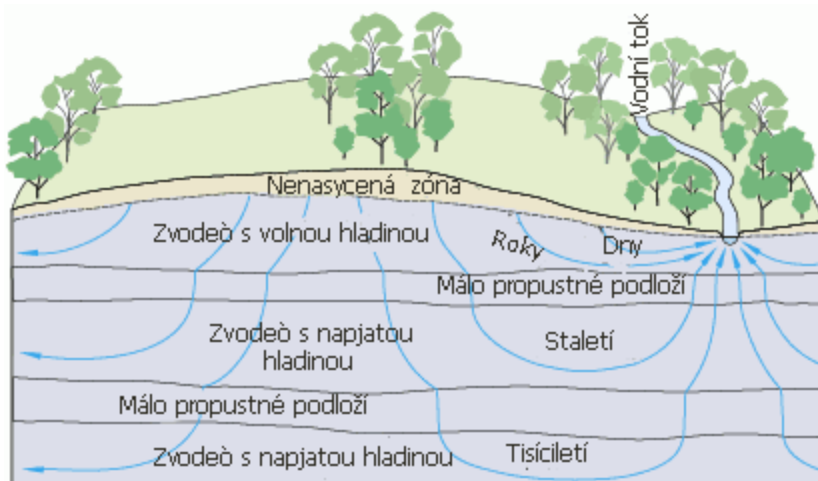
3.2.1 Transportní procesy

V rámci hydrogeologického systému probíhají transportní procesy, kterými je sledovaná látka přesouvána od míst jejich vstupu (zdrojů) do systému k místům jejich výstupů ze systému (propadům). Hlavním předmětem zájmu jsou výstupy látek do vodních útvarů povrchové vody. Jedná se především o vodní toky, které odvodňují daný hydrogeologický systém.

Transportním médiem je výhradně voda v rámci hydrologického cyklu. Výjimku představuje rtuť, která může být transportována rovněž v plynné fázi.

Transport kontaminantů studovaným systémem je přímo spojen s prouděním povrchové a podpovrchové vody v systému a je tedy závislý na hydrologických podmínkách území. Jako hlavní transportní mechanismy přichází v úvahu přenos prouděním podzemní vody (advektivní transport) a molekulární difúze.

Doba zdržení podzemní vody v hydrogeologickém systému se může pohybovat v širokém rozmezí, od řádově desítek dnů po tisíce let, v závislosti na lokálních podmínkách. Do cílového útvaru povrchové vody (recipientu) tak může být současně drénována podzemní voda mělkého oběhu, která infiltrovala do systému v blízkosti recipientu před několika dny, ale také voda hlubokého oběhu, která infiltrovala před staletími. Běžné doby zdržení vody v hydrogeologickém systému (tedy i dobu transportu inertních kontaminantů) shrnuje následující obrázek.



Obrázek 4 Doba zdržení vody v hydrogeologickém systému (zdroj: USGS)

Na dobu zdržení vody a rozpuštěných látek v hydrogeologickém systému bude mít vliv rychlost proudění podzemní vody a transportní vzdálenost. Rychlost proudění podzemní vody vyplývá z Darcyho zákona a je určena koeficientem hydraulické konduktivity K , hydraulickým gradientem I hodnotou efektivní porozity n :

$$\bar{v} = K \cdot \frac{I}{n}$$

3.2.2 Interakce kontaminantů

Kromě transportních procesů probíhají během prostupu sledovaných látek hydrogeologickým systémem jejich interakce s dalšími složkami systému, mezi kterými mají zásadní význam rozdělovací procesy. Tyto procesy vedou k rozdělování sledované látky v rámci geologického systému mezi různými formami. Zásadní význam má zejména rozdělování mezi mobilními (většinou rozpuštěnými) a nemobilními formami sledované látky, kde nemobilní forma látky je dočasně vyřazena z oběhu.

Rozdělovací (diferenciační) procesy probíhají v horninovém prostředí po celou geologickou historii Země od vytvoření prvotní zemské kůry. Výsledkem série rozdělovacích procesů je například existence rozdílných horninových typů, ale i ložisek nerostných surovin. Na rozdělovacích procesech se, kromě endogenních a exogenních geologických procesů, významnou mírou může podílet i živá hmota.

Rozdělovací procesy mohou mít za následek významnou akumulaci sledované látky v systému, kdy pouze minoritní podíl látky je mobilní a podléhá transportu. Prostup takové látky systémem je v porovnání s rychlostí proudění podzemní vody výrazně zpomalen.

Části hydrogeologického systému, kde dochází k intenzivním k přestupu látek do imobilní formy (srážením, sorpcí) je obvykle označována jako **geochemická bariéra**.

Akumulace organických a anorganických kontaminantů v horninovém prostředí je spojena s procesy, které jsou často souhrnně označovány jako **sorpce**. Ve skutečnosti se jedná o soubor různých procesů, na kterých se podílí odlišné složky multifázového systému horninového prostředí. Ze skupiny dějů, souhrnně označovaných jako sorpce, mají zásadní význam:

- výměna kationtů na povrchu jílových minerálů a organické hmoty,
- povrchová komplexace kovů na vodnatých oxidech železa,
- interakce hydrofobních kontaminantů s přírodní organickou hmotou tzv. hydrofobní sorpce.

Mezi další nemobilní formy látky lze zařadit:

- vysrážené sekundární minerální fáze,
- podíl v doménách s nemobilní podzemní vodou.

3.2.3 Rozpouštění primárních a srážení sekundárních minerálních fází

Zvětráváním horninového podloží se rozumí rozpouštění a hydrolýza primárních minerálů. Primární minerály, tj. minerální fáze tvořící horniny skalního podloží, včetně minoritních a akcesorických minerálních fází (včetně sulfidů kovů, apod.), jsou v podmínkách zemského povrchu většinou termodynamicky nestabilní a dochází zde k jejich rozpouštění, rozkladu, případně transformaci na jiné, termodynamicky stabilnější fáze (inkongruentní rozpouštění). Jedná se o důsledek toho, že primární minerály vznikaly většinou ve zcela odlišných fyzikálně-chemických podmínkách (teplota, tlak, oxidačně-redukční podmínky, pH...) od těch, které v současnosti panují na zemském povrchu.

Ve zvětralinovém plášti naopak mohou vznikat sekundární minerální fáze, které jsou na současných povrchových podmínkách termodynamicky stabilní. Ve vztahu k problematice transportu kontaminantů má zásadní význam zvětrávání živců a slíd za vzniku jílových minerálů a zvětrávání široké skupiny minerálů, obsahujících železo (granáty, olivíny, amfiboly, pyroxeny, biotit, pyrit a další sulfidy, atd.) za vzniku sekundárních hydrooxidů železa.

Z výše uvedeného je zřejmé, že tvorba sekundárních fází je z kvalitativního i kvantitativního hlediska závislá na výchozím minerálním složení horninového podloží.

Kromě minerálních fází má v přípovrchové etáži zvětralinového pláště značný význam přítomnost a vlastnosti přírodní organické hmoty (zejména huminových látek).

3.2.4 Výměna kationtů (kovy)

Výměna kationtů na povrchu jílových minerálů a přírodní organické hmotě je jedním z hlavních procesů, ke kterým dochází zejména v půdním pokryvu. I když obecně může docházet k výměně kationtů na jakémkoliv minerálním povrchu, význam mají zejména fáze s vysokým specifickým povrchem, který je nepřímo úměrný velikosti zrna.

Jílové minerály (zrnitostní frakce zemin do velikosti částic 2 μm), zvláště minerály ze skupiny smektitu, mají v důsledku své struktury na svém povrchu záporný náboj a zároveň, díky vrstevnaté struktuře, i obrovský specifický aktivní povrch (řádově stovky m^2 na gram). Povrchový záporný náboj je kompenzován vyměnitelnými kationty, situovanými mezi jednotlivými vrstvami jílových minerálů. Může tedy docházet, v závislosti na hodnotě pH pórového roztoku, k výměně kationtů, mezi vazebnými místy v mezivrstevních prostorech jílového minerálu a roztokem. Kapacita výměny kationtů (obvykle označovaná jako KVK, nebo CEC) se u jílových minerálů pohybuje v rozmezí přibližně od 20 do 2000 $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

K iontovýmění dochází rovněž na povrchu přírodní organické hmoty, u které kapacita dosahuje až 4000 $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Appelo a Postma 2005). Vzhledem ke kompetici mezi kationty a protony existuje závislost aktuální hodnoty CEC na pH roztoku.

Rovnovážné konstanty iontovýměnných reakcí vybraných kovů dle hydrochemické databáze programu minteq.v4.dat shrnuje následující tabulka (X = iontovýměnné místo).

Reakce	konstanta
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{X}^- = \text{CdX}_2$	$-\log_k = 0,8$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2$	$-\log_k = 1,05$

3.2.5 Povrchová komplexace na vodnatých hydroxidech železa

Povrchová komplexace na vodnatých hydroxidech železa (ferrihydrit, goethit, apod. souhrnně HfO) je popisována v souladu s prací (Dzombak a Morrel 1990). Povrch HfO vykazuje proměnlivý povrchový náboj v závislosti na pH a složení roztoku mají proto význam jak z hlediska povrchové komplexace kationtů, tak i aniontů. Při nízké hodnotě pH je povrch HfO nabitý převážně kladně a poskytuje možnost vazby aniontů, při vysoké hodnotě pH má povrch HfO převážně záporný náboj a může vázat kationty. Hodnota pH, při které je povrchový náboj celkově roven nule se nazývá nulový bod náboje – zero point of charge (ZPC) a liší se pro jednotlivé minerální fáze. V případě ferrihydritu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ má ZPC hodnotu 7,8 – 8,0.

Na povrchu HfO jsou předpokládány dva typy vazebných míst, se slabou vazbou (weak), označované jako Hfo_w, a se silnou vazbou (strong), označované jako Hfo_s.

Rovnovážné konstanty komplexačních reakcí vybraných kovů dle hydrochemické databáze programu minteq.v4.dat shrnuje následující tabulka.

reakce	Rovnovážná konstanta
$\text{Hfo_sOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{Hfo_sH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 5.41$
$\text{Hfo_wOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 5.41$

$\text{Hfo_sOH} + \text{Cd}^{2+} = \text{Hfo_sOCd}^+ + \text{H}^+$	$\log_k = 0.47$
$\text{Hfo_wOH} + \text{Cd}^{2+} = \text{Hfo_wOCd}^+ + \text{H}^+$	$\log_k = -2.9$
$\text{Hfo_sOH} + \text{Ni}^{2+} = \text{Hfo_sONi}^+ + \text{H}^+$	$\log_k = 0.37$
$\text{Hfo_wOH} + \text{Ni}^{2+} = \text{Hfo_wONi}^+ + \text{H}^+$	$\log_k = -2.5$
$\text{Hfo_sOH} + \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{Hfo_sOHg}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 13.95$
$\text{Hfo_wOH} + \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{Hfo_wOHg}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 12.64$
$\text{Hfo_sOH} + \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{Hfo_sOHg}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 13.95$
$\text{Hfo_wOH} + \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{Hfo_wOHg}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log_k = 12.64$

3.2.6 Hydrofobní sorpce na přírodní organické hmotě (PAU)

Hydrofobní sorpce je termín používaný pro rozdělovací proces nepolárních organických látek mezi formu vázanou na přírodní organickou hmotu a jejich vodný roztok. Zjednodušeně řečeno, nepolární organické molekuly mají tendenci se hromadit v méně polárním prostředí, než je voda. Tento proces má zcela zásadní význam v případě hydrofobních organických látek, mezi které patří polyaromatické uhlovodíky.

Zpomalení transportu sorbující se složky v porovnání s inertní složkou lze vyjádřit pomocí retardačního koeficientu R:

$$R = \left(1 + K_d \cdot \rho_s \cdot \frac{1-n}{n} \right)$$

kde K_d je rozdělovací koeficient mezi sorbovanou a rozpuštěnou formou složky, ρ_s je hustota pevné fáze a n je porozita. Pro hydrofobní sorpci se předpokládá lineární závislost rozdělovacího koeficientu K_d na obsahu organického uhlíku f_{oc} a na rozdělovacím koeficientu dané složky vzhledem k organickému uhlíku K_{oc} :

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

Hodnota K_{oc} může být pro některé složky známa z literárních kompilací např. (Karickhoff 1981; Karickhoff et al. 1979), nebo vypočtena podle rovnice (Schwarzenbach et al. 2002):

$$\log K_{oc} = 0.96 \cdot \log K_{ow} - 0.23$$

Vypočtené hodnoty retardačního koeficientu R pro B(a)P, a pro porovnání také pro naftalen shrnuje následující tabulka.

složka	log Kow	log Koc	foc	Kd	ρ	n	R
B(a)P	6.13	5.65	0.005	2258.24	2.3	0.3	12120
naftalen	3.33	2.97	0.005	4.63	2.3	0.3	25.86

Z tabulky je patrné, že rychlost transportu B(a)P je možné, pro prostředí s obsahem organického uhlíku 0,5% ($f_{oc} = 0,005$), je více než 12 tisíckrát pomalejší ve srovnání s rychlostí proudění podzemní vody. Při obvyklé rychlosti průsaku vody nenasurovanou zónou řádově v jednotkách metrů za rok je patrné, že B(a)P bude v takovémto prostředí za běžných podmínek prakticky nemobilní.

3.3 Vlastnosti prostředí

V rámci popisovaného systému je možné rozlišit z hlediska nasycení vodou, proudění podzemní a podpovrchové vody, geochemických vlastností a probíhajících procesů několik odlišných typů prostředí.

- a) Půdní pokryv (horizonty OAB). Jedná se prostředí většinou nenasyčené vodou (s výjimkou hydromorfních a nivních půd), s vysokým podílem přírodní organické hmoty, jílových a dalších sekundárních minerálů a anorganických amorfních látek, které vznikají zvětráváním horninotvorných minerálů podloží. Půdní pokryv je promýván srážkovou vodou, evapotranspirace představuje významnou ztrátu vody z profilu. Z hydraulického hlediska se jedná o průlinové prostředí s významným podílem preferenčních cest proudění, jejichž uplatnění je závislé na aktuální půdní vlhkosti. Obsah organické hmoty v půdním pokryvu je závislý na dlouhodobé vlhkosti a na hydraulické vodivosti. V půdách s nízkou hydraulickou vodivostí a s vysokým stupněm nasycení vodou, tj. pod úrovní hladiny podzemní vody, nebo v zóně jejího kolísání (hydromorfní a nivní půdy) obecně dochází k hromadění organické hmoty v důsledku omezeného přístupu kyslíku a výraznému posunu oxidačně redukčního potenciálu do anoxické až anaerobní oblasti oproti půdám s vysokou hydraulickou konduktivitou a mimo dosah kolísání hladiny podzemní vody, s přímým přístupem kyslíku difúzí z atmosféry.
- b) Nesaturovaná zóna v podloží půdního pokryvu (horizont C a níže). Z hlediska obsahu reaktivních složek je v porovnání s půdním krytem výrazně nižší obsah organické hmoty, lze předpokládat stále významný obsah sekundárních minerálů jako produktů zvětrávání horninotvorných minerálů. V prostředí s přítomností kyslíku jsou stabilní amorfní a krystalované formy hydrooxidů železa a manganu. Z hydraulického hlediska se jedná o převážně průlinové prostředí v přípovrchové zóně, s hloubkou většinou rychle roste podíl uplatnění puklinových systémů a klesá podíl průlin.
- c) Horninové prostředí v zóně nasycení. Hydraulické vlastnosti horninového prostředí jsou závislé na jeho genezi. V oblastech budovaných klastickými sedimentárními horninami typu psamitů může docházet k živému oběhu podzemní vody v pórech, v pánevních oblastech i ve velkých hloubkách pod povrchem. Vyvěřelé a metamorfované horniny, ale i zpevněné jemnozrnné sedimenty vytvářejí tzv. hydrogeologický masiv, kde je oběh podzemní vody vázán pouze na puklinové systémy a jeho intenzita s hloubkou rychle klesá, tak jak dochází ke svírání puklin horským tlakem.

4 Shrnutí

4.1 Geochemický koncepční model

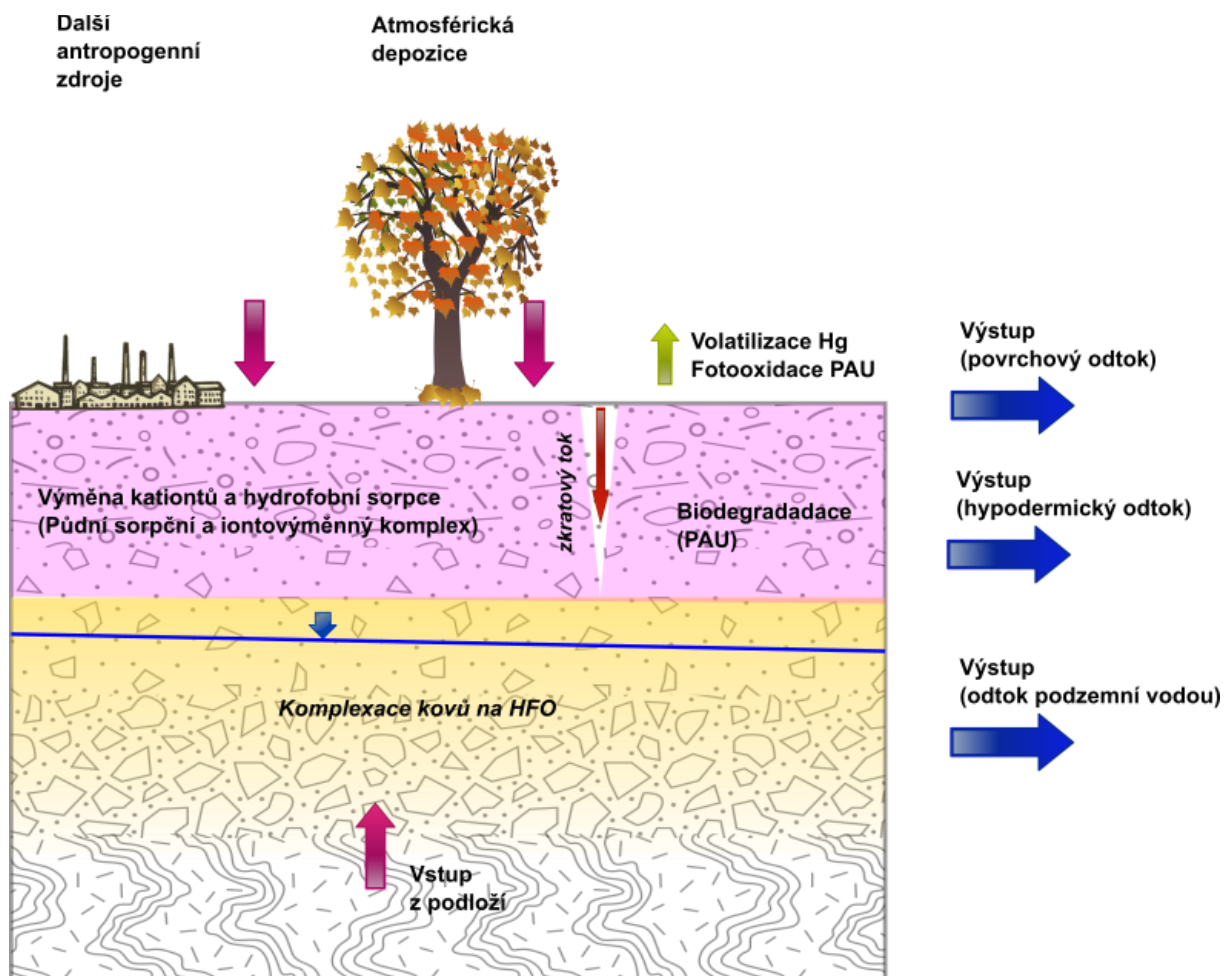
Z provedeného vyhodnocení relevantních dějů, ke kterým dochází při prostupu kontaminantů horninovým prostředím, vyplývá, že zejména v přípovrchové zóně horninového prostředí mají klíčový význam procesy, vedoucí k zadržení a akumulaci kontaminantů v horninovém prostředí.

V případě kovů se bude uplatňovat reverzibilní výměna kationtů na povrchu jílových minerálů a přírodní organické hmotě a vazba povrchovou komplexací na hydroxidech železa.

Efektivita obou těchto procesů je závislá na aktuální hodnotě pH a snižuje se s klesajícím pH. Uplatnění povrchové komplexace je dále podmíněno termodynamickou stabilitou hydrooxidů železa, zejména

hodnotou pH > cca 2,5 a hodnotou oxidačně-redukčního potenciálu v aerobní oblasti (hydroxidy železa jsou za anaerobních podmínek využívány jako akceptor elektronů při oxidaci organické hmoty).

V případě nepolárních organických kontaminantů (typicky PAU) je dominantním procesem tzv. hydrofobní sorpce, tj. rozdělovací proces mezi vodným roztokem a přirozenou organickou hmotou. Hydrofobní sorpce může vést k významnému zpomalení z praktického hlediska až k imobilizaci transportu hydrofobních polutantů. K transportu tak bude docházet přednostně ve partikulární formě, vázané na nerozpuštěné částice. Z tohoto úhlu pohledu lze předpokládat korelaci náchylnosti území k vodní erozi a intenzitě odnosu hydrofobních organických látek povrchovým odtokem.



Obrázek 5 Shrnutí koncepčního modelu

Efektivitu probíhající procesů je velmi obtížné v obecném měřítku kvantifikovat. Je možné ale předpokládat, že bude záviset na několika faktorech, zejména:

- 1) obsahu minerálních reaktivních složek v horninovém prostředí, který je primárně určen minerálním složením matečné horniny
- 2) obsahu přirozené organické hmoty v profilu
- 3) fyzikálními a chemickými podmínkami lokality (pH, oxidačně-redukční potenciál)

Rozdělení podílů kontaminantů (organických i anorganických) na výstupu ze systému mezi jednotlivé složky odtoku je možné předpokládat **jako nepřímo úměrné době zdržení, tzn. nejmenší podíl kontaminantů bude odtékat s podzemní vodou (resp. ve složce základního odtoku) a nejvyšší podíl ve formě přímého odtoku.**

Na propadech (ztrátách) kontaminantů se bude v případě benzo(a)pyrenu významným způsobem podílet fotooxidace a biodegradace, v případě rtuti výpar do atmosféry.

4.2 Rtuť

Geochemický cyklus rtuti je v důsledku široké škály probíhajících interakcí a schopnosti rtuti migrovat jak v rozpuštěné, tak i plynné fázi, poměrně komplikovaný.

Transport v plynné fázi představuje cestou dálkového přenosu Hg.

Bioakumulační faktor Hg může, v důsledku řetězení potravního cyklu, dosáhnout pro ryby extrémních hodnot, překračující 10^6 .

Antropogenní zdroje (primárně spalování fosilních paliv) jsou odhadovány na čtyřnásobek přirozených zdrojů.

Významné geochemické bariéry z hlediska zachytu a akumulace rtuti může představovat organická hmota, v anaerobních podmínkách rovněž vazba na sulfidickou síru.