

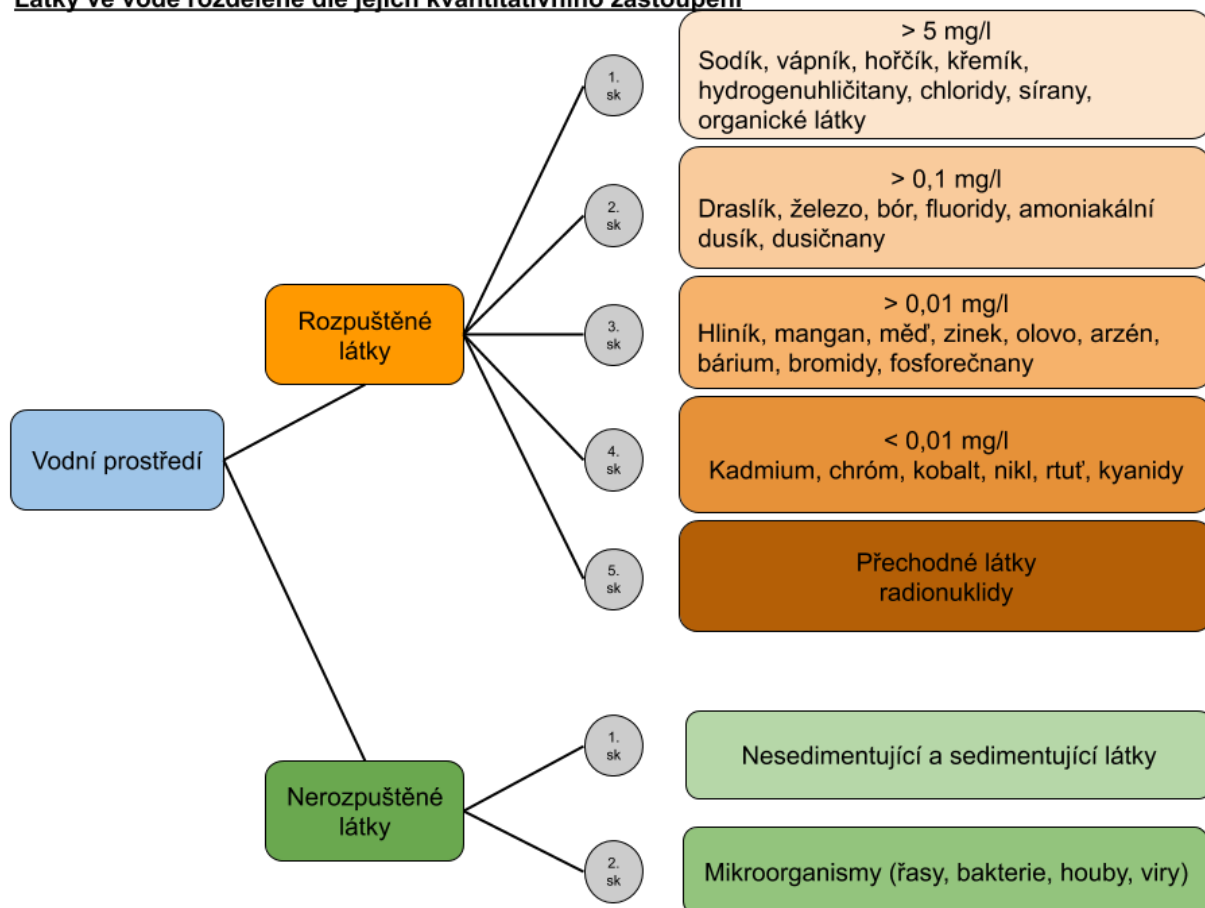
Polutanty ve vodě

1.1. Látky ve vodě rozpuštěné a nerozpuštěné

Kromě níže zmíněných látek (obr. 7), jejichž původ ve vodním prostředí je antropogenní, se ve vodě vyskytuje řada látek a minerálů, z nichž některé jsou rozpustné více a některé méně. Tyto látky se ve vodě mohou vyskytovat u hladiny, nebo naopak sedimentovat u dna či být rovnoměrně rozptýlené a mohou být ve formě iontů, nebo nikoliv. Mezi rozpuštěné látky řadíme takové, které projdou při filtraci vody membránovými filtry o velikosti pórů 0,1 – 1 μm .

Vzorky určené ke stanovení látek rozpuštěných a nerozpuštěných (veškerých látek) se odebírají do skleněných vzorkovnic bez přídavků chemických konzervantů. Pro laboratorní stanovení nerozpuštěných látek se vzorek přefiltruje a následně se stanovuje množství nerozpuštěných látek zachycených na filtru. Detekce rozpuštěných látek se provádí z filtrátu.

Látky ve vodě rozdělené dle jejich kvantitativního zastoupení



Obr. 7: Látky ve vodě rozpuštěné a nerozpuštěné

Zmíněné prvky se ve vodě vyskytují ve formě solí disociovaných na kationty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) nebo anionty (HCO_3^- , Cl^- , NO_3^-). Na vodní organismy působí tyto soli negativně až při koncentracích nad cca 10 g/l, kdy dochází vlivem osmotického tlaku k narušení jejich buněk. Limit pro rozpuštěné látky ve vodárenských tocích je 500 mg/l a 1000 mg/l u nevodárenských toků. Velký vliv na přežití organismů má vliv koncentrace vodíkových iontů,

tedy pH. Legislativa udává hodnoty, které je třeba dodržet při vypouštění vody do recipientů. V případě přírodních toků to je pH 6 – 8,5 a v ostatních tocích < 9. Dusíku a fosforu jsou z důvodu jejich zásadního vlivu na kvalitu vodního prostředí věnovány zvláštní kapitoly.

1.2. Organické polutanty

Mezi přírodní organické polutanty přítomné ve vodě řadíme lipidy, sacharidy, proteiny a další. Jedná se o látky biologicky rozložitelné. Organické znečištění vod se často určuje takzvaným populačním ekvivalentem (EO), kdy jeden EO vyjadřuje znečištění odpovídající jednomu obyvateli. Pro představu náročnosti zatížení vody organickým znečištěním slouží následující tabulka.

Typ znečištění přepočtený na EO

Zdroj odpadní vody	Výrobní jednotka	Počet EO
Výkrm vepřů	1 vepř	3
Ustájení krav	1 kráva	5 – 10
Mlékárna se sýrárnou	1 m ³ mléka	40 – 230
Pivovar	1 m ³ piva	150 – 300
Škrobárna	1 t brambor	500
Koželužny	1 t kůže	1000 – 5000

K odstranění lipidů z vody slouží lapače tuků, které jsou zmíněny dále v textu.

Níže jsou uvedeny významné skupiny syntetických organických polutantů, které můžeme ve vodním prostředí detekovat. Řada z nich má dlouhý poločas rozpadu, nebo jsou prakticky nerozložitelné a v prostředí se kumulují.

Perzistentní organické polutanty (POPs) jsou stabilní, obtížně degradovatelné látky antropogenního původu. Dlouhodobě přetrvávají v životním prostředí a kumulují se v tukové tkáni a potravním řetězci. Byly u nich prokázány negativní účinky na zdraví lidí i zvířat a schopnost ovlivnění celých ekosystémů. Předpokládá se u nich karcinogenní, teratogenní a imunotoxické působení. Některé z POPs mohou vznikat i přirozeně v prostředí, většinou jsou ale synteticky vyráběny. Velkou mírou se na jejich rozšíření podílela nedostatečná znalost jejich mechanismů účinku a degradability v prostředí během předchozích let. Látky z této skupiny byly díky svým účinkům aplikovány ve velkém množství do prostředí. V důsledku toho, společně s jejich schopností transportu na dlouhé vzdálenosti, došlo k jejich celosvětovému rozšíření. Jejich poločas rozpadu se pohybuje v řádu desítek let.

Omezení a zákaz používání některých z nich upravuje Stockholmská úmluva, která vstoupila v platnost v roce 2004. Mezi POPs se řadí široká škála látek a tento dokument upravuje, které z nich se již vyrábět ani aplikovat nemohou (takzvaný Anex A – aldrin, eldrin, heptachlor, lindan, aj.), jejichž užívání je omezeno (Anex B – DDT, perfluorooktanová kyselina a její soli) a látky, které vznikají jako vedlejší produkty při průmyslové výrobě a jejichž vznik by měl být omezen (Anex C – hexachlorbenzen, pentachlorbenzen, dioxiny aj.). Mezi POPs řadíme i některé z dále zmiňovaných látek, například PCB.

1.2.1. Polychlorované bifenylly (PCB)

Polychlorované bifenylly (PCB) jsou skupinou organických látek, jejichž molekula obsahuje uhlík, vodík a chlor. Jsou to látky, které již v nízké koncentraci mají toxické účinky na vodní organismy. Tyto látky v přírodě běžně nevznikají, jejich přítomnost je zcela odvislá od antropogenní činnosti. Jsou to látky tepelně stabilní, nehořlavé a ve vodě nerozpustné. Do vodního prostředí se dostanou důsledkem havárií, úniků, při jejich aplikaci/použití, nebo při nevhodné likvidaci (dříve se běžně ukládaly na skládky). I přes jejich zařazení do Stockholmské úmluvy o POPs se s jejich využíváním v uzavřených systémech můžeme setkat i dnes. Jejich použití je ale omezeno v mnohých odvětvích zcela zakázáno. V bývalé ČSR byla jejich výroba zakázána až v roce 1984 a při jejich výrobě vznikaly jako vedlejší produkty také dibenzodioxiny a dibenzofurany. PCB měly své využití v adhezivech, barvách nebo v uzavřených chladicích nebo hydraulických systémech.

Ve vodním sloupci nejsou zastoupeny v takové míře, jako v sedimentu. PCB vyskytující se u hladiny se odpařují do atmosféry a mohou být transportovány na velké vzdálenosti. K jejich bioakumulaci dochází v sedimentu, v řasách a v planktonu. Jejich poločas rozpadu v sedimentu je několik let. Kontaminovaná potrava zapříčiňuje vstup PCB do potravního řetězce vodních organismů. Po perorálním příjmu jsou PCB navázané na lipoproteiny distribuovány do celého organismu. Jejich metabolizace je pomalá a produkty jsou eliminovány výkaly a močí.

Pro vodní organismy jsou dnes PCB nebezpečné kvůli chronické toxicitě. Negativně působí na játra, štítnou žlázu, imunitní systém, reprodukční systém, nervovou soustavu. PCB jsou látky, u kterých se předpokládá karcinogenní účinek a indukce oxidativního stresu. Jejich metabolity se mohou vázat na DNA a tvořit takzvané addukty, jsou tedy mutagenní a také potenciálně karcinogenní.

PCB patří mezi často sledované ukazatele kontaminace vodních ploch, patří mezi POPs. Jsou detekovány také ve tkáních ryb.

Odstranění PCB obsažených ve vodě se provádí pomocí katalytické filtrace nebo zneškodněním kalu, na kterém jsou tyto látky navázány.

1.2.2. Perfluorované sloučeniny

Tyto povrchově aktivní látky patří mezi významné perzistentní organické kontaminanty (obvykle patří pod POPs), vykazují bioakumulační potenciál a mají negativní vliv na vodní živočichy. Setkat se s nimi můžeme například v hasicích přístrojích a hydraulických tekutinách, nebo pod názvy Gore-Tex a teflon. Dříve se perfluorované sloučeniny (Perfluoro Compounds – PFC) přidávaly do nátěrů, pesticidů a byly využívány k ošetření řady povrchů.

Do této skupiny patří řada látek, nejsledovanější a zároveň nejvýznamnější jsou ale dva metabolity vznikající během degradace těchto sloučenin, například mikrobiální cestou ve vodním prostředí. Jedná se o kyselinu perfluoroktansulfonovou (PFOS) a kyselinu perfluoroktanovou (PFOA). Další degradace vzniklých metabolitů nebyla za běžných podmínek zaznamenána. Žádná perfluorovaná sloučenina se přirozeně v životním prostředí nevyskytuje, všechny vznikají při průmyslové výrobě. Do vodního prostředí se dostávají při běžném užívání výrobků, které tyto látky obsahují jejich vyplavováním, při jejich syntéze nebo průsakem ze skládek odpadu a ČOV.

Vodní organismy přijímají PFC perorálně, nebo skrze žábry. Tyto látky mají tendenci se kumulovat ve tkáních s vysokým obsahem bílkovin, nikoli v tukové tkáni. Jejich vysoké hladiny pak můžeme zaznamenat v plazmě, kde se váží na albumin, v játrech, ledvinách a ve žluči. Je zajímavé, že poměrně nízké hladiny byly zjištěny například ve svalovině. V tělech živých organismů nedochází k žádné metabolické přeměně, takže jejich část odchází z těla se žlučí nebo močí.

Při zjišťování vlivu PFC na vodní živočichy byla zjištěna jejich schopnost ovlivnit funkci membrán (buněčných i organelových) nebo mitochondriální procesy důležité pro syntézu ATP. Vliv PFC je nejvíce studován u metabolitu PFOS, z důvodu jeho vysoké toxicity. U PFOS byla prokázána hepatotoxocita, embryotoxocita i vývojová toxicita nebo estrogenní účinky.

PFC se mohou adsorbovat na aktivní uhlí, to je jeden z hlavních procesů jejich odstranění z vodního prostředí. V případě jejich vysokých koncentrací v kalu je potřeba tento kal bezpečně zlikvidovat.

1.2.3. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)

Polycyklické aromatické uhlíky (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons = PAH) patří mezi významné environmentální polutanty. Jsou to látky lipofilní, odolné vůči degradačním procesům se schopností bioakumulace v životním prostředí. Kromě samotných PAH jsou významné i jejich deriváty. Jejich molekulová struktura je složená z atomů uhlíku a vodíku, přičemž molekula obsahuje dvě a více benzenových jader. Jsou to látky, u kterých se předpokládají karcinogenní, genotoxické a mutagenní vlastnosti (vznikající metabolity mohou tvořit kovalentní vazby s RNA, DNA nebo bílkovinami). Z toxikologického hlediska jsou pro nás důležité především molekuly obsahující dvě až šest benzenových jader. Toxické účinky na vodní organismy byly potvrzeny u 16 sloučenin, které byly označeny jako takzvané „prioritní PAH“ (naftalen, acenaftýlen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, chrysen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren).

Do prostředí jsou tyto látky uvolňovány během řady procesů v různých odvětví průmyslu i v domácnostech. Mezi ty patří spalování odpadů, koksárny, metalurgický průmysl, doprava, topení tuhými palivy, grilování nebo uzení potravin. Běžnými jevy, během kterých dochází k syntéze PAH v přírodě, jsou vulkanická činnost nebo požáry. Pokud dojde k uvolnění částic do atmosféry, naváží se na zde obsažené prachové částice a mohou být transportovány na velké vzdálenosti. Spadem, nebo společně se srážkami, opět klesají na zem a do vodních toků a ploch. Odpadní vody, splachy z kontaminovaných ploch i ropné havárie jsou dalšími cestami PAH do vodního prostředí.

Ve vodním prostředí podléhají tyto sloučeniny řadě procesů, například fotooxidaci nebo anaerobní i aerobní bakteriální biotransformaci. Fotolýza je v tomto směru velmi důležitý proces, během kterého mohou vznikat produkty vykazující vyšší toxické i mutagenní vlastnosti než původní látka.

Vzhledem k poměrně nízké rozpustnosti ve vodě dochází ke kumulaci PAH především v sedimentu. Hladiny PAH ve vodních tocích se liší v závislosti na dalších rozpuštěných látkách, zdroji znečištění nebo ročním období a rychlosti degradačních procesů. Vyšší obsah organických částic v sedimentu vede k jejich vyšší bioakumulaci.

Vodní organismy přijímají PAH perorálně rovnou z vody, nebo v případě živočichů hledajících potravu u dna s kontaminovaným sedimentem, skrze žábry nebo povrch těla.

V organismu PAH poměrně rychle podléhají degradaci a následné eliminaci skrze žluč, moč a povrchový sliz. Nejvyšší hladiny metabolitů PAH jsou nalézány ve žluči ve formě konjugátů. Nejčastěji nalézáným metabolitem PAH je 1-Hydroxypyren (1-OHP), který lze využít jako biomarker pro hodnocení kontaminace vodního prostředí PAH.

Kromě zmíněných vlastností mají PAH také embryotoxické vlastnosti a některé zástupce řadíme mezi endokrinní disruptory. Také ovlivňují imunitní systém a biochemické a hematologické ukazatele v plazmě ryb.

Využívá se několik možných způsobů odstranění PAH z vodního prostředí. Chemická oxidace se běžně využívá pro odstranění kontaminantů, které jsou špatně nebo vůbec biologicky odbouratelné a mohly by narušovat některé z procesů v ČOV. Je to tedy jedna z možností využívaných k odstranění PAH. Kromě chemické oxidace lze použít i katalytickou filtraci, která se mimo jiné používá i pro separaci tuhých znečišťujících kontaminantů, nebo k odstranění dioxinů, furanů a polychlorovaných fenolů.

1.2.4. Fenoly

Fenoly jsou látky, které se významně podílí na znečištění vodních toků. Jedná se o aromatické uhlovodíky, které ve své molekule obsahují jednu nebo více hydroxylových skupin (-OH), které jsou vázány na jedno nebo více aromatických jader. Fenoly se dělí podle velikosti molekuly na nízkomolekulární (např. pyrokatechol) a vysokomolekulární (třísloviny) a podle počtu -OH skupin na jednosytné (fenol, krezol) a vícesytné (polyfenoly, pyrokatechol). Nejznámější zástupce této skupiny, fenol, se vyznačuje změnou barvy (na červenou) na světle a přítomností štiplavého zápachu.

V běžném životě se s fenoly setkáváme ve formě alkylfenolů, chlorfenolů a nitrofenolů. Alkylfenoly se využívají například při výrobě čisticích, herbicidů, insekticidů, emulgátorů při výrobě krémů a v řadě dalších odvětví. Chlorfenoly mimo jiné vznikají při chloraci vody a mohou zapříčinit její změněné organoleptické vlastnosti. V pitné vodě se hodnoty fenolů pohybují mezi 0,1 µg/l až 5 µg/l. Jednoduché molekuly jsou poměrně snadno rozložitelné, degradace vysokomolekulárních (polychlorfenol, polynitrofenol) je obtížnější. Legislativa (Nařízení vlády 229/2007 Sb.) stanovuje mezní hodnoty pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových na 5 µg/l pro jednosytné fenoly, 0,6 µg/l pro 4-nonylfenol, 0,01 µg/l pro 4-terc-oktylfenol a další limity pro další látky z této skupiny.

Fenoly nacházíme ve vodách povrchových i podzemních, ve vodě dešťové i pitné, také v sedimentech a samozřejmě i v průmyslových odpadních vodách, městských kanalizacích a v okolí skládek. Do životního prostředí se fenoly dostávají především v důsledku lidské činnosti skrze nedokonale vyčištěné vody z ČOV, případně v důsledku průsaku ze skládek do podzemní vody. Do vody se dostanou například při zpracování uhlí, zpracování černouhelného dehtu, z výroby barviv, plastů, výbušnin, syntetických paliv, železa, oceli, farmaceutického průmyslu a řady dalších. Jedná se o součásti léčivých přípravků, jako jsou kloktadla a antiseptické výplachy dutiny ústní, či součást pleťových krémů. Při dlouhodobém styku polyethylenu s vodou dochází k vylouhování derivátů alkylfenolů (použitých jako antioxidanty při výrobě) do vody. Fenoly přírodního charakteru se vyskytují v rostlinách a dřevinách, ze kterých se během rozkladných procesů při tlení mohou uvolňovat a dostat se i do vodního prostředí.

Vodní organismy fenoly přijímají perorálně s potravou, skrze žábry nebo pokožkou. Kontaktně působí fenoly iritaci tkání. Po jejich vstřebání jsou distribuovány do organismu a ukládají se především v tukové tkáni (jsou dobře rozpustné v tucích). U živočichů pak poškozují nervový systém, mají kardiotoxické účinky a ovlivňují sodné kanály v buňkách příčně pruhované svaloviny. Dále jsou některé látky z této skupiny embryotoxické a vykazují xenoestrogenní účinky.

Ve vodě fenoly reagují se slunečním světlem. Podléhají fotooxidaci díky peroxylovým radikálům vzniklým fotochemickou cestou (sluneční svit). Zvyšující se salinita vody tuto reakci zpomaluje, naopak zvýšená hladina organických látek reakci akceleruje.

V ČOV se k odstranění fenolů z vody využívá ozonifikace, peroxid vodíku nebo adsorpce na porézní materiály, membránová separace, katalytická filtrace a další metody. Byla prokázána i jejich bakteriální degradace pomocí *Pseudomonas sp.*, nebo působením řasy *Ochromonas danica*.

1.3. Průmyslové znečištění

1.3.1. Kovy

Převážně antropogenní činností (průmysl, zemědělství), ale i přirozenou cestou z podloží, se kovy uvolňují do vodního prostředí. V prostředí nepodléhají rozkladu, kumulují se a jsou součástí potravního řetězce. Mikroorganismy mohou některé zástupce metabolizovat na organické formy, které pak na ostatní vodní živočichy působí toxicky. Na chování jednotlivých kovů ve vodním prostředí má vliv pH, jejich vazba na další molekuly a forma výskytu. Rozpustné formy jsou pro organismy dostupnější, a tedy toxičtější, než formy nerozpustné.

Pro odstranění kovů a těžkých kovů se využívá chemické srážení, iontová výměna, flotace, adsorpce nebo elektrochemické odstraňování. Nejrozšířenější je chemické srážení, kdy se jako srážedla používá vápno a vápenec (nízká cena, snadná dostupnost, jednoduchost procesu). Nevýhodou srážecí metody je její časová náročnost a velká spotřeba chemikálií.

Měď

Měď funguje v těle jako kofaktor řady reakcí (je součástí superoxiddismutázy, ceruloplasminu), je nezbytná pro buněčné dýchání (součást cytochrom c oxidázy) a řadu dalších reakcí. Do vody se může dostat při neodborné aplikaci algicidních přípravků obsahujících měď, při zpracování kovů, nebo z ochranných nátěrů a měděného potrubí. Měď je také hojně využívána jako účinná látka v řadě fungicidních přípravků (Badge WG, Curenex 50, Flowbrix, aj.), z nichž je nejznámější asi Kuprikol 50. Tomu ale k 1.1.2020 vypršela platnost registrace v ČR, na trh se nesmí uvádět od 1.7.2020 a k 1.7.2021 končí povolení jeho aplikace. Mezi přírodní zdroje kontaminace prostředí mědi řadíme sopky, rozpadající se vegetaci a také lesní požáry. Se vzrůstajícím organickým a anorganickým znečištěním vody klesá biodostupnost mědi pro vodní organismy, jelikož měď se na tyto látky váže. Její toxicitu ovlivňuje hodnota pH (vyšší pH snižuje její rozpustnost), tvrdost vody, i koncentrace Na^+ . Při perorálním příjmu dochází k její kumulaci v organismu a poruše trávicích procesů. Ve tkáních pak iniciuje tvorbu volných radikálů. Má i negativní vliv na imunitní systém ryb. Při působení mědi na řasy a cyanobakterie dochází k narušení jejich buněčných membrán a fotosyntézy. Negativní účinky rostou společně s dobou jejího působení na organismy. Kontaminace pitné

vody není dnes častá. Přesto, že se vodovodní potrubí místy buduje z mědi, bylo prokázáno, že i při užívání měděného potrubí po nějaké době jeho používání koncentrace mědi v pitné vodě klesá. Vyšší hladiny voda může vykazovat v období, kdy není delší dobu odpouštěna a je tak vystavena působení kovu po delší dobu. To se týká hlavně nového potrubí, starší má již na svém povrchu ochrannou vrstvu hydroxid-uhličitánů. Měď již při koncentraci 0,1 mg/l negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody. Při její koncentraci 1-5 mg/l může zapříčinit šedomodré zbarvení zařízení a prádla, chuť je kovová a hořká. Limitní hodnoty odpadních vod vypouštěných z vybraných průmyslových a zemědělských podniků jsou v rozmezí 0,3 – 1 mg/l. V pitné vodě se obvykle vyskytuje 5 µg/l u povrchových a 10 µg/l u podzemních zdrojů. Limitní hodnoty mědi v pitné vodě jsou 1000 µg/l.

Zinek

Zinek je esenciální prvek potřebný v organismech pro celou řadu procesů. Ve vodě se vyskytuje běžně díky vyplavování z hornin a sedimentů. Větší množství se může do vodního prostředí dostat v průmyslových oblastech (úpravy kovů, těžba zinkových rud, zpracování neželezných rud), při spalování fosilních paliv, z potrubí, případně při rozpouštění pozinkovaných kovů (okapy, plechy) v důsledku působení CO₂ (ve spolupráci s rozpuštěným kyslíkem a tvrdostí vody). Ve vodních organismech se kumuluje a poškozuje žaberní epitel, v důsledku čehož dochází k dušení ryb. Dále narušuje iontovou regulaci a inhibuje absorpci vápníku. Ve vodě může být zinek ve formě Zn²⁺ nebo může tvořit komplexy s jinými organickými a anorganickými látkami. Nebyly zjištěny negativní účinky na zdraví lidí při konzumaci vody obsahující zinek. Jeho vyšší hladiny negativně ovlivňují chuť vody a při jejím vaření se na povrchu tvoří uhličitán zinečnatý. Vzhledem k jeho toxicitě pro vodní organismy byl stanoven limit pro odpadní vody vypouštěné z průmyslových a zemědělských podniků a to na 0,5 – 3 mg/l. V podzemních vodách jsou jeho běžné hladiny 5 – 200 µg/l.

Železo

Přirozeně se železo do vody dostává z podloží. S jeho vysokými koncentracemi se můžeme setkat v oblastech výskytu důlní a průmyslové odpadní vody, nebo při jeho uvolňování z vodovodního potrubí. Množství železa rozpuštěného ve vodě závisí na řadě faktorů. Ve formě nerozpustných solí se železo nachází v okysličené vodě, není tedy volně dostupné pro vodní organismy a nepůsobí na ně toxicky. Naopak ve vodě s vyšším obsahem oxidu uhličitého jeho rozpustnost, a tedy i toxicita, roste. Na jeho rozpustnost má vliv také pH vody. U ryb vystavených vyšším koncentracím Fe dochází k poškození epitelu žaber. Díky vazbě na fytoplankton a zooplankton vstupuje do potravního řetězce ryb. U těch pak snižuje aktivitu detoxikačního enzymu etoxyresorufin-O-deetyláza (EROD), který se podílí na biotransformaci xenobiotik v organismu. S přímou aplikací železa (chloridu železitého) do vodního prostředí se můžeme setkat v přípravcích využívaných v boji s eutrofizací vod.

Hliník

Hliník je kov, jehož rozpustnost je ovlivněna pH, koncentrací vápníku a tvrdostí vody. V pH neutrálních hodnotách je jeho rozpustnost minimální, což vysvětluje jeho nízké koncentrace ve vodě. Zdrojem hliníku ve vodě jsou odpadní vody z průmyslu zpracovávajícího tento kov, z výroby papíru a barviv. Dalším zdrojem kontaminace jsou havarijní úniky kalu z úpraven pitné vody, nebo cementových směsí. Sloučeniny obsahující hliník se aplikují do

eutrofizovaných vod, kde ionty hliníku, stejně jako ionty železa, tvoří komplexy s fosforem a následně klesají ke dnu. V kyselých vodách se hliník váže na povrchu žaber ryb, dochází k jejich poškození a v důsledku toho ke snížené schopnosti okysličení organismu. Toxicky na vodní organismy hliník působí při pH jiném než 6 - 9.

Mangan

Mangan je v přírodě běžně se vyskytující kov. Do vody se louhuje z půd, dnových sedimentů, nebo z odumřelých rostlin. Průmyslové odpadní vody ze zpracoven rud, metalurgie nebo chemického průmyslu pak patří mezi antropogenní zdroje manganu v přírodě. Ve vodě se vyskytuje ve volné formě Mn^{2+} , nebo může tvořit komplexy. V bezkyslíkatém prostředí (podzemní voda) je mangan ve formě Mn^{2+} . Ve vodě povrchové je oxidován a tvoří oxidy vyšších oxidačních stupňů. Jedná se o prvek důležitý pro rostliny i živočichy. Jeho nadbytek ovlivňuje negativně organoleptické vlastnosti vody (zažloutlé prádlo). Jeho vyšší koncentrace jsou často doprovázeny vyššími koncentracemi železa. V pitné vodě jsou pro mangan stanoveny limity na 0,05 mg/l. Odpadní voda z průmyslových zařízení musí splňovat limit < 1 mg/l.

1.3.2. Těžké kovy

Do této skupiny řadíme všechny kovy jejichž hustota je vyšší než 4500 kg/m³, tedy vyšší, než je hustota železa. Část těchto kovů zároveň řadíme do skupiny biogenních prvků, kam patří například Zn, Cu, Cr nebo Co (i ty mají při vysokých koncentracích toxické účinky). Mezi nebiogenní těžké kovy řadíme například Hg, Cd, As, nebo Pb, což jsou kovy, které toxicky působí už při minimálních koncentracích. Navíc jsou schopny kumulace v potravním řetězci. Specifikem těchto látek je nemožnost jejich degradace přirozenou nebo antropogenní cestou. Zdrojem vstupu těchto látek do vodního prostředí jsou průmyslové odpadní vody ze strojírenství, hutnictví a elektroniky. Přirozeně se tyto látky do vody vymývají z podloží.

Těžké kovy znehodnocují kal v ČOV, především pokud je kal následně po úpravě využíván ke hnojení nebo kompostování. Je proto nutné jejich hladinu ve vodě snížit dříve, než se dostanou vodou do ČOV, ideálně tedy ve zdroji znečištění.

Rtuť

Nejtoxiktějším zástupcem těžkých kovů je rtuť. Je to kov, který má karcinogenní, genotoxické, fyto toxické a teratogenní účinky, dále může působit jako endokrinní disruptor. Rtuť se v přírodě vyskytuje ve třech stavech. V kovovém stavu, ve stavu anorganických iontů a v organické formě. V přírodě se nejčastěji setkáme s některou z anorganických forem - $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, z organických pak s metylrtutí. Přirozenými zdroji rtuti v ekosystému jsou výpary ze sopečné činnosti nebo ze rtuťných rud. Hlavním antropogenním zdrojem kontaminace je spalování fosilních paliv. Dále to je těžba a zpracování rtuti, průmysl a další. Dříve se využívala i v zemědělství. Rtuť se také využívá v amalgámových zubních výplních, dříve jako laxativum, antiparazitikum nebo fungicid při moření obilí. Koloběh rtuti v přírodě zahrnuje průmysl, atmosféru, půdu, vodu, fytoplankton, zooplankton, ryby a člověka. Celosvětově je koncentrace rtuti ve vodě asi 1–50 ng/l, kdy je rtuť přítomna hlavně ve formě anorganických sloučenin. Nebezpečná je přítomnost metylrtuti. Ta vzniká metylací rtuti ve vodním prostředí, tento proces je reverzibilní.

Metylrť vzniká především biotickou cestou, kdy bakterie za anaerobních podmínek v sedimentu i ve vodním sloupci metylují anorganické formy rtuti. Ta se následně kumuluje v tělech ryb. Více než 90% rtuti obsažené v rybách je ve formě metylrtuti. Anorganická rť se v potravním řetězci nekumuluje.

Minamata disease, neboli Minamatská choroba, je neurologické onemocnění způsobené otravou rtutí. Svůj název dostala podle zátoky Minamata v Japonsku, kde byla koncem 50. let 20. století pozorován a popsán její velký výskyt. Chemická továrna zde vypouštěla do povrchové vody odpadní vodu s obsahem anorganické rtuti, která byla mikroorganismy přeměněna na metylrť. Ta se kumulovala v rybách, hlavním zdroji obživy místních obyvatel. U nich se otrava metylrtutí projevila neurologickými příznaky konzumentů i jejich potomků. V České republice je nejvyšší kontaminace rtutí vodní nádrž Skalka. Nedoporučuje se konzumace ryb zde chovaných z důvodu hrozících zdravotních rizik.

Toxicita rtuti stoupá se zvyšující se teplotou vody, s její snižující se salinitou a také při přítomnosti dalších kovů. Při jejím sledování ve vodním prostředí se obvykle stanovuje celkový obsah rtuti a až následně se takzvanou speciální analýzou určují jednotlivé formy. Většina rtuti v životním prostředí je uložena v mořských sedimentech, ve vodě jí je, v porovnání se sedimenty, minimum.

Ryby přijímají rť perorálně a skrze žábry. Rť se pak kumuluje ve svalovině případně v játrech. V těle rť ovlivňuje řadu pochodů a může přecházet přes bariéry v těle (hematoencefalická). Metylrť v organismu inhibuje proteinovou syntézu a odstranění glutamátu z mezibuněčného prostoru. To vede ke zvýšení koncentrace intracelulárního vápníku. Dále ovlivňuje červenou krevní řadu a může způsobit řadu histopatologických změn na orgánech u ryb. Indukuje oxidativní stres a řadu dalších procesů.

Kadmium

Kadmium je teratogenní, karcinogenní a potenciálně mutagenní prvek. V organismu indukuje oxidativní stres.

Kadmium je do životního prostředí uvolňováno ze spaloven komunálního odpadu, z průmyslových odpadních vod a při průmyslovém zpracování kovů. Přirozeně do vodního prostředí vstupuje z podloží jeho vymýváním a zvětráváním. Ve vodě je většinou ve formě komplexů. Určité sloučeniny (sulfid kademnatý) mají velmi nízkou rozpustnost a ukládají se v sedimentu, což přispívá k jeho depozici a akumulaci v prostředí, stejně jako práce mikroorganismů. Jeho následná biodostupnost pro vodní živočichy je ovlivněna řadou faktorů (pH, tvrdost vody, alkalita, teplota, druh, velikost a věk ryb), například jeho příjem vodními živočichy společně s jeho toxicitou se, se zvyšující se teplotou a snižujícím, pH snižují. Bezobratlí živočichové jsou k působení kadmia citlivější než obratlovci. U ryb kadmium způsobuje hematologické a biochemické změny, změny chování, poruchy vývoje embryí a řadu dalších symptomů. Kadmium má schopnost kumulace ve vodních živočiších, ale nedochází k jeho biomagnifikaci skrze potravní řetězec. Většina perorálně přijatého kadmia je z organismu vyloučena, což může ale trvat i několik desítek let. Přijaté kadmium v organismu nepodléhá metabolickým přeměnám. U ryb je kadmium absorbováno především skrze žábry.

U lidí nedochází k pouze k příjmu kadmia skrze vodu a potravu, ale také inhalací jeho částic obsažených ve vzduchu. U lidí pozorujeme v důsledku interference s parathormonem vznik osteoporózy a osteomalacie. V Japonsku byla během 60. let 20. století popsána otrava

kadmiem u obyvatel, tato nemoc byla pojmenována Itai-itai a u tamních obyvatel vznikla jako důsledek kontaminace rýže z rýžových polí zavlažovaných odpadní vodou s obsahem kadmia. Kromě kostry má kadmium negativní vliv na celou řadu dalších orgánů (ledviny, srdce, plíce, varlata, placenta, CNS).

Olovo

S olovem se v přírodě nejčastěji setkáme v rudách, například v galenitu (PbS), v malém množství se uvolňuje při vulkanické činnosti. Z antropogenních zdrojů kontaminace se olovo uvolňuje při těžbě a zpracování rud, zpracování plastů a výrobě elektrobaterií. Dnes je již omezeno přidávání olova do pohonných hmot, stejně tak je zakázáno jeho užití v barvách nebo vodovodním potrubí. U lidí je největší riziko otravy skrze potravu a vzduch, u vodních živočichů pak z jejich prostředí.

Ve vodě tvoří olovo málo rozpustné soli, v anaerobních podmínkách mohou mikroorganismy tvořit těžké tetraetylolovo. Přes schopnost olova kumulace ve vodních organismech u něj nebyla zjištěna schopnost biomagnifikace v potravním řetězci. Toxické působení olova na vodní organismy je ovlivněno pH, tvrdostí vody, formou olova, a dalšími faktory. Se snižující se tvrdostí vody jeho toxicita stoupá. V těle se olovo ukládá především v kostech, játrech a ledvinách. Podobně jako kadmium působí olovo jako antagonist vápníku (z potravy je absorbován vápenatými kanály, kterými se tedy nemůže absorbovat vápník), způsobuje anémii, negativně působí na CNS a u ryb snižuje líhnivost jiker.

Arsen

Těžba, zpracování kovů, aplikace pesticidů (v zahraničí) a spalování uhlí a odpadů, to vše jsou antropogenní zdroje kontaminace prostředí arsenem. Mezi přírodní zdroje řadíme vulkanickou činnost a erozi hornin, ale ve srovnání s lidskou činností jsou tyto dvě složky minoritní. Ve vodním prostředí arsen podléhá řadě biotransformací (pomocí mikroorganismů), které ovlivňují jeho formy výskytu a samy jsou ovlivňovány řadou parametrů vody. Ve vodě a sedimentu převažují organické sloučeniny. Například ve vodách obsahujících síru (geotermální prameny) nacházíme sloučeniny arsenu a síry. Nejčastěji se setkáme s trojmocnou a pětímocnou formou anorganického arsenu, kdy trojmocná forma je pro živočichy mnohonásobně toxičtější. Anorganické formy vykazují vyšší toxicitu než formy organické. V tělech ryb se anorganický arsen ukládá v měkkých tkáních, tedy ve svalovině, a jeho pětímocná forma i v kostech.

Bakterie podílející se na biotransformacích arsenu jsou schopny arsen kumulovat v tělech, jeho vstup do potravního řetězce touto cestou ale nebyl zaznamenán. Vodní organismy jsou vstupu arsenu do těla vystaveny skrze vodu, potravu, žábry a kůži. V těle pak arsen inhibuje řadu enzymů (např. antioxidační enzymy glutationperoxidáza, superoxiddismutáza, kataláza) což vede k buněčnému poškození. Ovlivňuje genovou expresi, snižuje produkci ATP, způsobuje poškození jater, ledvin a reprodukčních orgánů a vyvolává morfologické poruchy.

1.3.3. Kyanidy

Kyanidy se do vodního prostředí dostávají především v důsledku antropogenní činnosti. Jejich přítomnost značí kontaminaci vody kaly a průmyslovými odpadními vodami (v metalurgii zlata a stříbra, úpravy kovů, zpracování uhlí, hnojiv, aj.). Hexakynoželeznaté sloučeniny jsou přidávány do posypové soli jako protispékací přísady. Stopové množství produkují i rostliny, některé bakterie a řasy.

Limity pro koncentraci kyanidů v odpadních vodách jsou 0,1 mg/l. Tyto látky jsou toxické ve formě iontů CN^- volně rozpuštěných, nebo vázaných ve sloučeninách, ze kterých se mohou poměrně snadno uvolnit. pH vody ovlivňuje formu výskytu kyanidů. Při pH <7 převládá nedisociovaný stav molekuly (HCN), při pH >9,2 převládá aniont CN^- .

V organismu kyanidy ovlivňují pochody, kterých se účastní kovy, například Fe^{3+} , a inhibují mitochondriální procesy (hlavně cytochrom oxidázu), takže kyslík nemůže vstupovat do buněk a nemůže probíhat aerobní syntéza ATP. Z důvodů anaerobních podmínek se z glukózy tvoří laktát a v organismu se rozvíjí metabolická acidóza. Kyanidy blokují řadu dalších enzymů (adenosintrifosfatázu, peroxidázy, katalázy, aj.).

Kyanidy mají schopnost tvořit komplexy s řadou prvků, například s Co^{3+} nebo Au^{3+} . V ČOV může dojít při snížení pH vody <4 k uvolnění toxického plynného HCN, který mimo jiné i dráždí dýchací cesty pracovníků.

Detoxikace odpadních vod s obsahem kyanidů se v ČOV provádí běžně oxidací chlorem v alkalickém prostředí. Tím jsou jednoduché kyanidy převedeny na méně toxické kyanatany. K jejich odstranění lze využít také odvětrávání, UV záření, ozonizaci, nebo elektrolytický rozklad.

1.3.4. Chlor

Chlor je opět látka, která se z převážné většiny do vody dostává důsledkem antropogenní činnosti. Vyskytuje se v řadě forem (chloridy, elementární chlor, chloramin, kyselina chlorná), přičemž jednotlivé formy se liší svou toxicitou. Hodnota pH ovlivňuje rozpustnost chloru ve vodě. Ve vodě s vyšším pH se chlor rozpouští lépe. Rozpuštěním chloru ve vodě vzniká takzvaná chlorová voda.

Chlor v odtocích z úpraven vody, takzvaný zbytkový aktivní chlor, zabezpečuje hygienickou kvalitu a bezpečnost vody. Jeho vyšší koncentrace ale významně ovlivňují její pach a chuť. Zajímavostí je to, že se snižující se hodnotou pH klesá i prahová koncentrace jeho chuti a pachu. Legislativně je limitní hodnota volného chloru po úpravě pitné vody stanovena na 0,3 mg/l. Při chloraci vody může chlor reagovat s řadou organických látek rozpuštěných ve vodě za vzniku organochlorových sloučenin. Ty mohou působit toxicky na vodní organismy už při nízkých koncentracích.

ClO_2 , oxid chloričitý, je využíván jako dezinfekční činidlo při úpravě vody. Tato látka je poměrně stálá a řadí se mezi silná oxidační činidla. V kyselém i zásaditém prostředí se redukuje přes chloritany na chloridy. Vznikající chloritany jsou toxické (vznik methemoglobinémie) a jejich hladiny v pitné vodě nesmí překročit 200 $\mu\text{g/l}$. V některých detergentech se můžeme setkat s chlorečnanem v množství desítek až stovek mg/kg. Vyšší hladiny chloristanů (80 $\mu\text{g/l}$) ve vodě můžeme zaznamenat v povrchových vodách v místech a období vyššího výskytu ohňostrojů. Chemicky jsou chloristany redukovány na chloridy, přičemž u nich byl prokázán vliv na produkci hormonů a určité metabolické procesy v těle.

Dalším místem vstupu chloru a jeho sloučenin do vodního prostředí jsou například odpadní vody z textilního a papírenského průmyslu, kde se aktivní chlor využívá k bělení celulózy. Během tohoto procesu mohou vznikat i chlorované sloučeniny (například dibenzodioxiny a dibenzofurany), které mají velkou schopnost bioakumulace v prostředí a organismech, kde působí toxicky.

U ryb chlor způsobuje poškození kůže a žaberního epitelu (edémy, dermatitidy, zvýšení produkce hlenu). Po absorpci chloru do organismu je ovlivněn především nervový systém. Chlor se navazuje na -SH skupiny enzymů (jejich aminokyselin) čímž dochází k jejich nefunkčnosti.

Se záměrnou aplikací chloru do vody se můžeme setkat při léčebných koupelích a dezinfekci rybí osádky. Při nesprávné aplikaci nebo neadekvátní dávce hrozí i náhlý úhyn ryb.

1.3.5. Ropné produkty

Ropa je tvořena organickými sloučeninami, přičemž největší podíl zde mají uhlovodíky. Kontaminaci vodního prostředí polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAH) má ve většině případů na svědomí právě ona. Zdrojem znečištění vody ropnými produkty může být petrochemický průmysl, strojírenský průmysl, autoopravny, splachy ze silnic nebo havarijní úniky z vozidel a lodí. Únik ropy do vodního prostředí má za následek dlouhodobé a zásadní poškození vodního ekosystému.

Ropa uvolněná do vodního ekosystému utvoří na klidné hladině nepropustnou vrstvu. Tím zamezí okysličování vody. U tekoucích vod se tvoří emulze, která pak kontaktně působí na vodní organismy, např. zanášením žaber a následným dušením. Ryby vystavené účinkům ropných produktů vykazují změny biochemických, hematologických i reprodukčních ukazatelů. Dále imunosupresi a změny dechové a srdeční frekvence. Mladší jedinci jsou k jejich působení náchylnější (jikry hynou nebo se u nich vyskytují vývojové abnormality). Naftenové kyseliny (jedna ze složek ropy) u ryb působí jako nervové jedy. Nebezpečí je i pro vodní ptactvo, jejichž peří po kontaktu s ropnými produkty ztratí integritu a termoizolační schopnosti. Mimo jiné ptáci ve snaze očistit si peří ropu i konzumují.

Toxicita ropných produktů pro jednotlivé vodní organismy je rozdílná. Již krátkodobé působení lehkých (ropa, benzín) i těžkých (oleje) frakcí může způsobit úhyn, přičemž lehké frakce jsou toxičtější než frakce těžké. Kromě přímého toxického účinku na vodní organismy zhoršují tyto látky senzorické vlastnosti masa ryb, a to už při jejich koncentracích 0,02 – 0,1 mg/l. Pro odstranění změn je třeba ryby ponechat několik týdnů v čisté vodě. Navíc jsou ropné látky odbourávány pomalu a kumulují se v sedimentech i v rybách. Tím dochází ke kontaminaci potravního řetězce.

1.4. Léčiva

Ve vodním prostředí můžeme detekovat řadu látek užívaných při kauzální nebo preventivní terapii a to v medicíně humánní i veterinární. Do vody se tyto látky dostávají po terapii, kdy jsou z organismu vyloučeny, a přes ČOV, jejichž metody nejsou 100% účinné v jejich odstranění, se dostávají do povrchové vody. Nespotřebované přípravky se mohou dostat i na skládku odpadů, odkud mohou kontaminovat povrchové vody. Dalším zdrojem kontaminace prostředí může být kal z ČOV, obsahující rezidua léčiv, aplikovaný na pole jako hnojivo. Zdrojem reziduí a metabolitů léčiv může být i trus hospodářských zvířat využívaný ke hnojení zemědělských půd.

Během posledních let se spotřeba léčiv zvyšuje a v některých případech dochází k jejich nadměrnému až zbytečnému používání. Mezi nejčastější kontaminanty povrchových vod v ČR patří nesteroidní antiflogistika, antibiotika a chemoterapeutika, antiparazitika, anestetika, hormony a psychoaktivní látky. Hladiny kontaminantů se liší v závislosti na jejich vlastnostech, průtoku daného toku, spotřebě léčiv v dané oblasti atd.

Ačkoliv není v odstranění léčiv účinnost ČOV na sto procentech, jsou tato zařízení schopna rapidně snížit jejich obsah ve vypouštěné vodě. Bohužel existují i taková léčiva (trimethoprim), na které čistící procesy nemají prakticky žádný vliv. Mezi hlavní degradační procesy terapeutik ve vodě patří fotodegradace, biodegradace, filtrace a sorpce na aktivní kal.

1.4.1. Antibiotika

Antibiotika jsou společně s chemoterapeutiky látky využívané při antimikrobiální léčbě. Jejich zdrojem ve vodním prostředí je moč a trus lidí a zvířat, u kterých byly aplikovány v rámci terapie. Z těla mohou být vyloučeny buď v nezměněné podobě, nebo ve formě metabolitů. Užívání antimikrobiálních látek v posledních letech stoupá, to tedy vede i ke zvyšování zatížení životního prostředí. Mikroorganismy se těmito látkám přizpůsobují a vznikají nebezpečné rezistentní kmeny. V rámci terapie jsou schválené antibiotické přípravky aplikovány rybám přímo do vody jako součást krmných směsí. Stejně jako u řady dalších látek, i zde může dojít ke kontaminaci prostředí důsledkem průsaku ze skládek odpadů, nebo v důsledku hnojení zemědělských ploch kaly z ČOV obsahujících jejich rezidua.

Koncentrace antibiotik ve vodním sloupci a v sedimentu závisí z velké části na vlastnostech konkrétní dávky, v menší míře pak také na fyzikálně-chemických parametrech vody. Sulfonamidy například nalezneme spíše ve vodním sloupci, kdežto tetracykliny se kumulují v sedimentu.

Řasy a sinice jsou k působení nízkých dávek, tedy chronické toxicitě, antibiotických látek citlivé. Ovlivňují u nich řadu metabolických procesů a u řas je zde i riziko snížení jejich počtu, což může negativně ovlivnit řadu dalších vodních živočichů, kteří fytoplankton využívají jako hlavní zdroj potravy. Nebyl zaznamenán závažnější vliv nízkých dávek antibiotik na běžnou rybí populaci, ani rezidua v rybí tkáni. Citlivost k působení jejich environmentálních koncentrací byla ale zjištěna u mladých vývojových stádií. U embryí byly pozorovány morfologické změny (deformity, otoky).

Účinnost ČOV při odstraňování antibiotik závisí na řadě faktorů, především pak na konkrétní účinné látce. V některých případech jsou ČOV až 100% účinné (oxytetracyklin, tetracyklin), někdy ale bohužel ne. Například u trimetoprimu byl zaznamenán minimální účinek.

1.4.2. Nesteroidní antiflogistika (NSAIDs)

NSAIDs jsou látky aplikované v rámci terapie zánětu, bolesti, nebo ke zmírnění horečky. Nejznámějšími zástupci této skupiny jsou ibuprofen, diklofenak nebo ketoprofen.

Bylo zjištěno, že ryby reagují na NSAIDs podobně jako savci. U některých látek je například jejich environmentální koncentrace dostačující k tomu, aby byly rybami přijaty do těla a projeví se jejich negativní účinky. Chronické vystavení environmentálním koncentracím NSAIDs snižuje množství zooplanktonu ve vodě, reprodukční schopnosti ryb, poškozuje ledviny a játra a u raných stádií ryb může způsobit i těžké vývojové vady.

Účinnost ČOV při odstraňování NSAID z vodního prostředí závisí na konkrétní použité metodě. U diklofenaku je to 0 – 90 % a u ibuprofenu pak 25 – 72 %. Povrchová voda je ke kontaminaci samozřejmě náchylnější než voda podzemní. Hladiny NSAID jsou průběžně monitorovány, byly zaznamenány i stopové koncentrace některých z nich (ibuprofen, diklofenak) v pitné vodě. V sedimentu jsou tyto látky zachytávány také, ačkoliv k této matici mají poměrně nízkou afinitu. Uvažuje se o schopnosti kumulace těchto látek v rybích tkáních, tato teorie ale zatím nebyla potvrzena.

1.4.3. Psychoaktivní látky

Jedná se o skupinu látek, která působí především na centrální nervovou soustavu (modulují funkce neurotransmiterů – snížení jejich zpětného vychytávání, jejich zvýšené uvolňování, apod.). Vyznačují se také tím, že na nich vzniká psychická i fyzická závislost. Z léčiv patřících mezi psychoaktivní látky se jedná o morfin, využívaný jako analgetikum, některá sedativa (barbituráty, benzodiazepiny), antidepresiva (fluoxetin) a řadu dalších. Do této skupiny látek se dále neřadí jen nelegálně užívané látky (LSD, kokain, amfetaminy), ale i substance, se kterými přicházíme denně do styku. Řeč je například o nikotinu nebo kofeinu, legálními zástupci psychoaktivních látek. Obecně můžeme psychoaktivní látky rozdělit podle jejich účinku na stimulační, nebo útlumové.

Nevýhodou těchto látek je to, že i po vstupu do vodního prostředí jsou stále aktivní a ČOV, jako u řady dalších látek, nejsou schopny je zcela účinně z vody odstranit. Účinnost ČOV při odstranění kokainu a morfinu je asi 72 – 100%, u metabolitu THC už vidíme velké rozpětí, 11 – 99% a například u extáze je účinnost ČOV pouze 44 – 57 %. U některých látek může dokonce na odtoku z ČOV zaznamenat jejich vyšší hladiny než na přítoku. Dochází k tomu z důvodu jejich dekonjugace bakteriemi, tedy z neaktivních metabolitů se opět stává aktivní substance. Odpadní vody jsou tedy hlavním zdrojem kontaminace životního prostředí těmito látkami.

Fytoplankton, zooplankton i ryby, ti všichni jsou vnímaví k účinkům psychoaktivních látek, které v těle podléhají metabolizaci a následné eliminaci. U některých zástupců může dojít i ke kumulaci v tukové tkáni. Ryby vystavené psychoaktivním látkám vykazují změny chování (agresivita, reakce na predátory, vyhledávání potravy, reprodukční chování, aj.), narušení funkce endokrinního a imunitního systému a u některých ryb byly zjištěny i změny genové exprese.

Látky tohoto typu podléhají řadě rozkladných procesů, například fotolýze, biodegradaci nebo fotodegradaci. Můžeme také očekávat, že jejich nejvyšší hladiny budou v oblastech větších měst a oblastí (například nemocnice, festivaly), kde se očekává jejich větší užívání.

1.4.4. Hormony

Tato skupina látek steroidní povahy zahrnuje hormony uvolňované do prostředí přirozeně (produkty endokrinních žláz) i ty, které jsou z organismů vyloučeny po terapii (preventivní i kauzální) močí nebo trusem. Významnou podskupinou jsou samičí (estrogeny) a samčí (androgeny) pohlavní hormony. Mezi přirozené samičí estrogeny patří například estron nebo estradiol, zástupce androgenů je testosteron. Významným syntetickým hormonem, kontaminujícím vodní plochy, je 17 α -ethinylestradiol, který je účinnou látkou v řadě antikoncepčních přípravků. Z těla jsou tyto látky eliminovány a společně s odpadní vodou se

dostávají do ČOV, jejichž účinnost v odstranění hormonálních látek je závislá na konkrétním typu látky, technologii ČOV a parametrech vody. Hormonální látky se mohou kumulovat v čistírenském kalu, hrozí tedy nebezpečí kontaminace zemědělských ploch, pokud je kal použit k jejich hnojení.

Ryby přijímají hormony rozpuštěné ve vodě všemi dostupnými cestami (s potravou, skrze žábra i skrze kůži). V jejich tělech pak působí jako endokrinní disruptory, tedy narušují činnost žláz s vnitřní sekrecí, což vede k narušení reprodukčního cyklu. U samců dochází k feminizaci, abnormálnímu vývoji pohlavních orgánů, histologickým změnám ve tkáni varlat až sterilitě, indukci syntézy vitellogeninu a změnám v krevním obrazu. Syntéza vitellogeninu u samců se používá jako hlavní marker při zjišťování výskytu endokrinních látek ve vodním prostředí.

V organismu tyto látky podléhají metabolizaci a poté jsou vyloučeny v neaktivní formě jako konjugáty. Konjugáty nejsou nijak nebezpečné do doby, kdy jsou působením mikroorganismů (volně přítomných ve vodě, nebo v ČOV) rozštěpeny a uvolněný steroid je opět účinný.

Estrogenní látky bývají detekovány v povrchové i podzemní vodě, ve vzorcích vod odebraných nad i pod ČOV. Mají afinitu k sedimentu, ve kterém se kumulují. Ačkoliv jsou lipofilní, tak mají poměrně krátký poločas rozpadu a v rybách proto nestanovujeme konkrétní polutanty, ale biochemické markery, značící reakci organismů na přítomnost těchto látek ve vodním prostředí.

1.5. Personal care products

Personal care products (PCPs) je skupina produktů určených k péči o lidské tělo. Patří sem mycí prostředky, krémy, přípravky pro dentální hygienu ale například i zkrášlující kosmetika, eventuálně látky, které se uvolňují z (nejen) jejich plastových obalů. V následujících kapitolách bude uvedeno několik zástupců látek vyskytujících se v těchto produktech, které mohou přecházet do vodního prostředí, kumulovat se v rozličných matricích a ovlivňovat vodní organismy.

1.5.1. Triclosan

Triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoxy)fenol) je látka s antibakteriálním účinkem, přidávaná do řady kosmetických produktů (mýdla, zubní pasty, antiperspiranty). Jeho antibakteriální účinky se využívají déle jak třicet let. Pro bakterie i řasy je tato látka vysoce toxická. U bakterií vystavených působení triclosanu dochází k inhibici syntézy masných kyselin (důsledkem inhibice enzymu enoyl-acyl carrier protein reduktáza = ENR). U řas se předpokládá poškození jejich fotosyntetického aparátu, tedy snížení fotosyntetické aktivity. Byla také prokázána jeho schopnost způsobit iritaci pokožky nebo alergickou reakci u vodních organismů. Ve vodním prostředí podléhá triclosan částečně fotodegradaci.

Po použití přípravků obsahujících triclosan se tato látka dostává společně s odpadní vodou do ČOV. Ty mají 90% účinnost v jeho odstranění, přičemž 40-60 % ze zmíněného množství zajišťuje biodegradace, zbytek pak sorpce na kal. Částečně triclosan podléhá metabolické přeměně za vzniku metabolitů, například triclosan-metylu. Stejně jako triclosan, i triclosan-metyl je lipofilní a kumuluje se ve tkáních ryb.

Bioakumulace triclosanu byla prokázána v povrchových vodách, sedimentech i rybích tkáních. U obratlovců triclosan v těle interferuje s thyroideálními hormony, indukuje oxidativní stres a změny aktivit antioxidantních enzymů. Nestabilní a vysoce reaktivní formy kyslíku pak oxidují řadu biomolekul, poškozují funkci buněk a mohou vést až ke smrti organismu. Triclosan ale zároveň v organismu indukuje zvýšení syntézy glutathionu, který v organismu funguje jako antioxidant.

Studie také prokázaly, že tato látka může ovlivnit chování ryb a jejich plovací pohyby (v důsledku poklesu aktivity acetylcholinesterázy a hromadění acetylcholinu na synapsích) i jejich agresivitu.

1.5.2. Syntetické musk sloučeniny

Musk sloučeniny jsou syntetické látky, které se ve vodě rozkládají jen pomalu. Jedná se o syntetické analogy pižma, které se ve velkém množství využívají jako vonné složky kosmetických (parfémy, krémy, šampóny) a čistících prostředků (prací prášky, prostředky na mytí nádobí aj.). Některé látky z této skupiny fungují jako endokrinní disruptory a některé z nich mají velký potenciál bioakumulace ve vodním prostředí. Ve vodním prostředí se sloučeniny kumulují v sedimentu. Je možné je detekovat i v tukové tkáni ryb.

Musk sloučeniny dělíme podle jejich chemické struktury na nitrované, polycyklické, makrocyclické a lineární. Nitrované sloučeniny způsobují poruchy reprodukce a poruchy vývoje vodních organismů. Musk keton a musk xylen, asi nejznámější zástupci této podskupiny, se mohou používat například v parfémtech a deodorantech. Vzhledem k jejich nízké biodegradabilitě a vysoké toxicitě se ale jejich využití omezuje. Nejvíce užívanou podskupinou jsou polycyklické musk sloučeniny. Ačkoliv jsou stabilnější a odolnější v prostředí než nitrované sloučeniny, i u nich byla prokázána schopnost endokrinní disrupce a vývojová toxicita. Známí zástupci této podskupiny jsou galaxolid a tonalid. Makrocyclické musk sloučeniny jsou ze zmíněných nejnovější a nejstabilnější skupinou. V přírodě se rychle odbourávají, ale jejich nevýhodou je vyšší výrobní cena. Do této skupiny patří například globalit, exaltolid nebo civetton. Nejmladší podskupinou jsou lineární musk sloučeniny, mezi jejichž výhody patří, v porovnání s makrocyclickými musk sloučeninami, nízké náklady na výrobu. Zástupci lineárních musk sloučenin jsou například helvetolid a romandolid.

Do vodního prostředí tyto látky vstupují důsledkem antropogenní činnosti z domácností a průmyslu skrze odpadní vody a ČOV. Do prostředí se mohou musk sloučeniny dostat i během jejich syntézy a výroby přípravků, které je obsahují, nebo průsakem z polí hnojených kalem z ČOV. Ve vodě mohou být tyto látky částečně odbourány fotodegradací nebo mikrobiální degradací. Ke kumulaci musk sloučenin ale dochází přednostně v sedimentu.

V ČOV dochází, jako u řady dalších látek, pouze k částečnému odstranění musk sloučenin z odpadní vody. Konkrétně u musk xyleny a musk ketonu je účinnost čistících procesů v ČOV 39 – 78 %.

Vodní organismy přijímají musk sloučeniny přes žábry, nebo společně s potravou. V těle se pak tyto látky metabolizují, částečně eliminují ale především se kumulují v tukové tkáni. Z hlediska toxicity musk sloučenin na vodní organismy není nebezpečná jejich akutní toxicita, ale především toxicita chronická. Při chronické intoxikaci se projevují jejich estrogenní i antiestrogenní účinky. Dochází ke změnám na gonádách, indukci syntézy vitellogeninu (prekurzoru vaječného žloutku) u samců a indukci kyslíkových radikálů. Poruchy

vývoje jedinců byly zaznamenány u ryb, obojživelníků i bezobratlých organismů. Dále jsou popsány neurotoxické účinky a snížení eliminace xenobiotik z organismu, což zvyšuje jejich toxicitu.

1.5.3. Ftaláty

Ftaláty jsou estery kyseliny ftalové a kvůli jejich vlivu na životní prostředí patří mezi sledované organické polutanty. Předpokládá se u nich karcinogenní účinek, ovlivnění endokrinní soustavy a další účinky. Své využití mají v průmyslu, kde se využívá jejich vlastností a slouží zde jako změkčovadla plastů. Setkat se s nimi můžeme například v hračkách, plastových doplňcích interiéru v automobilu, potravinářských i dalších obalech i lékařském vybavení (rukavice, infuzní a transfuzní sety, injekční stříkačky). Komerčně dostupné jsou ale i varianty výrobků bez obsahu ftalátů (hlavně pro oblast zdravotnictví). Určitou skupinu ftalátů (nízkomolekulární ftaláty) můžeme najít i v insekticidech nebo kosmetických přípravcích. V polymerech mají ftaláty 10 až 50% zastoupení a nejsou zde chemicky vázány. Může tedy poměrně snadno docházet k jejich uvolnění do okolního prostředí. Jejich uvolnění z materiálů je ovlivněno teplotou, stářím materiálu, nebo způsobem skladování. Například kontakt s lipidy jejich extrakci z plastu usnadňuje. Spalování výrobků obsahujících ftaláty, odpadní vody ČOV a průsaky ze skládek odpadů jsou další zdroje ftalátů v životním prostředí. Během spalování se ftaláty uvolňují ve formě par a aerosolů. V tomto stavu, případně navázané na prachové částice, mohou překonávat i dlouhé vzdálenosti a společně se srážkami se opět dostávat do kontaktu se zemí a vodními povrchy. Jeden z nejužívanějších a nejvíce prozkoumaných ftalátů je di(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP). Další zástupci této skupiny jsou například di-n-butyl ftalát (DBP), di-n-oktyl ftalát (DOP), butylbenzyl ftalát (BBP), dimetyl ftalát (DMP), nebo dietyl ftalát (DEP).

Do organismů ftaláty vstupují skrze potravní řetězec, při příjmu kontaminovaného krmiva (z obalů), a u vodních živočichů pak i skrze žábry (převážně nízkomolekulární ftaláty). V organismu jsou pak tyto látky z velké části metabolizovány a následně eliminovány. Dochází ale i k jejich ukládání v tukové tkáni, tedy zakomponování do potravního řetězce dalších živočichů. Jednotliví zástupci této široké skupiny mají částečně odlišné konkrétní působení i dobu potřebnou k metabolizaci nebo eliminaci z organismu. To závisí také na konkrétním druhu organismu (druh ryby, měkkýši, bezobratlí...).

U vodních organismů nebyla prokázána závažná akutní toxicita. U těchto látek spočívá riziko především při jejich dlouhodobé expozici, je zde tedy nebezpečí chronické toxicity. Byl zjištěn vliv některých ftalátů na snížení plodnosti ryb a to v důsledku ovlivnění pohlavních orgánů u samic i samců. Dále byla zjištěna cytotoxicita, imunotoxicita, hepatotoxicita, neurotoxita a indukce kyslíkových radikálů.

Ve vodním prostředí dochází k částečné degradaci ftalátů, především působením aerobních mikroorganismů. V anaerobních podmínkách se na degradaci podílí hydrolýza a fotodegradace, oba tyto procesy ale probíhají velice pomalu. Byl prokázán i jejich výskyt v sedimentu, kde sorbují na organické částice.

Hladiny ftalátů patří mezi sledované ukazatele v pitné vodě. Limit DEHP, jednoho z prioritních kontaminantů životního prostředí, byl stanoven na 8 µg/l. Jeho hladiny jsou ve vodách v rozmezí od několika desetin až po několik desítek µg/l. Obsah ftalátů v sedimentu se

pohybuje v desítkách až stovkách mg/kg. Jen pro představu, v ČR se hladiny DEHP v oblasti řeky Moravy a jejich přítoků v roce 2001 pohybovaly v rozmezí 310 – 3 040 mg/kg.

1.5.4. Bisfenol A

Bisfenol A (BPA) je chemická látka využívaná při výrobě plastů, v menší míře i při výrobě termopapíru. Ačkoliv se v přírodě běžně nevyskytuje, v důsledku jeho velkého užívání se stal v podstatě všudypřítomný. S BPA se můžeme setkat například v plastovém nádobí, lahvích a CD nebo DVD nosičích. Do roku 2020 mohl být BPA používán v pokladních účtenkách a jízdenkách k aktivaci barviva v termopapíru. Pryskyřice s obsahem BPA se pak využívají při ošetření povrchů potravinových a nápojových konzerv, kde mají za úkol zabránit vzniku kovové pachuti obsahu. Je zakázáno jeho užití v plastových lahvích a potravinových obalech pro děti mladší tří let. Další omezení jeho použití se liší v závislosti na zemi EU. Do životního prostředí se dostává při své výrobě, degradaci plastů, odpadní vodou z ČOV nebo s odpadem z domácností. Zahřívání a přítomnost kyselin jeho uvolňování z plastů podporují.

Bisfenol A patří mezi teratogenní látky působící jako endokrinní disruptory se schopností kumulace v tukové tkáni. Endokrinní disrupce se u živočichů projevuje už při nízkých hladinách bisfenolu A ve vodním prostředí. Celosvětově byl detekován v povrchových vodách, sedimentech a v minimálních koncentracích i v půdě, na kterou byl aplikován kal z ČOV. Ve tkáních fytoplanktonu, zooplanktonu, měkkýšů i ryb byla zaznamenána přítomnost tohoto polutantu.

Hlavní cestou vstupu bisfenolu do těl ryb je skrze žábry. K metabolizaci nedochází v játrech, jak by tomu bylo při perorálním příjmu, a bisfenol A proto není tak dobře odbourán. V těle se váže na estrogenové receptory a indukuje tvorbu vitellogeninu, prekursoru vaječného žloutku, i u samců. Dále byl prokázána jeho funkce jako antagonisty androgenních receptorů, což vede ke snížení maskulinizace samců ryb a antagonisty hormonů štítné žlázy, to má za následek poruchy tyroidního systému.

1.5.5. UV filtry

Během letních měsíců se znečištění vody UV filtry zvyšuje. Může za to snaha lidí zabránit nadměrnému vystavení pokožky slunečním paprskům a s tím souvisejícím popáleninám. Roste také informovanost veřejnosti o vlivu slunečního záření na stárnutí pokožky a vznik rakoviny kůže. Všechny zmíněné faktory vedou k vyššímu užívání ochranných prostředků s obsahem UV filtrů. S těmi se setkáváme v řadě kosmetických produktů (opalovací krémy, denní a paradoxně i noční pleťové krémy, vlasová kosmetika a řada dalších produktů), ale také v řadě výrobků z plastů a gum, u kterých tyto filtry mají zajistit delší životnost. Velká část populace neví, jak správně a jaké přípravky užívat. Proto v letních měsících můžeme vidět, jak jdou lidé ihned po natření opalovacími krémy plavat, a tím ze sebe nevoděodolné krémy rychle smyjí. Toto je jedna z přímých cest vstupu UV filtrů do vodního prostředí. Nepřímou cestou vstupu UV filtrů do vodního prostředí je cesta skrze ČOV, kam přichází voda kontaminovaná například z prádelny, odpadní voda obsahující smyté pleťové krémy z pokožky nebo odpadní voda s fekáliemi, protože u těchto látek může dojít i k vyloučení močí (například při jejich perorálním příjmu po aplikaci rtěnek a balzámů na rty). Při laboratorním vyšetření vzorků pak nacházíme UV filtry v povrchové vodě jezer, řek i moří a v podzemní vodě. UV filtry se usazují i v sedimentu a laboratorně byla zjištěna jejich schopnost kumulace ve vodních živočiších, hlavně díky jejich lipofilitě. Byl prokázán jejich toxický vliv na

vodní živočichy, především pak jejich schopnost ovlivnit reprodukční aktivitu a embryotoxicita.

UV filtry můžeme podle mechanismu jejich účinku rozdělit do dvou základních skupin, organické a anorganické. Organické UV filtry záření UVA (280-315 nm) a UVB (315-400 nm) absorbují, zatímco anorganické UV filtry toto záření odrážejí. Mezi organické UV filtry můžeme zařadit EHMC (etylhexyl metoxycinamát), OC (octocrylen), nebo BP-3 (benzofenon-3) a 4-MBC (4-metylbenzyliden camphor). Mezi anorganické pak patří oxidy zinku a titanu.

Degradace a odstranění UV filtrů z vody během čisticích procesů v ČOV není dnes 100% možná, stejně jak je to u řady dalších kontaminantů vodního systému. Vzhledem k tomu že UV filtry mají poměrně vysoký bod varu, jejich odpařování (díky těkavosti) nepřichází v úvahu. Dále jsou UV filtry poměrně odolné vůči biologické a chemické degradaci. Tento problém se u látek podobného charakteru dá vyřešit jejich sorpcí na kal. Vzhledem k množství látek, které se mohou navázat na kal, jejich účinkům na rostliny a živočichy a s přihlédnutím k využití kalu jako hnojiva je třeba věnovat pozornost i jeho následnému zpracování (to se netýká pouze přítomnosti UV filtrů, ale všech kontaminantů schopných se na filtru uchytit). V laboratorních podmínkách se provádí řada pokusů, jak UV filtry z vody úspěšně odstranit, jejich velkým úskalím je ale sezónní použití ve velkém měřítku.

1.6. Tenzidy

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky organického původu, které mají schopnost se hromadit na fázovém rozhraní a tím snižovat povrchovou energii. Molekula obsahuje jednu hydrofilní (polární) a jednu hydrofobní (nepolární) část. Na fázovém rozhraní se pak molekuly orientují tak, že polární část směřuje do polární fáze (voda), zatímco nepolární část do fáze nepolární. Se syntetickými tenzidy se setkáváme denně v běžných čisticích prostředcích. V nízkých hladinách se tyto látky vyskytují i přirozeně v přírodě, například rostlinné saponiny. Tenzidy působí toxicky na vodní organismy a z hlediska čištění vody mají negativní vlastnost spočívající v napěnění odpadní vody, čímž se zpomalí přestup kyslíku do vody a dojde ke zpomalení celého čisticího procesu. Dále zapříchují emulgaci olejů a tuků. V přípravcích obsahujících tenzidy se dříve ve velkém množství používaly i fosforečnany, které způsobují eutrofizaci vodních ploch. S ohledem na životní prostředí je dnes užití fosforečnanů omezeno (například v pracích přípravcích), nikoli však zakázáno (tablety do myček nádobí). Synteticky připravené tenzidy lze nazývat také saponáty. Pokud jsou ve směsi kromě tenzidů obsaženy i další přísady (parfémy, barviva, atd.), pak výsledný produkt označujeme jako detergent. Přítomnost kteréhokoliv tenzidu v přírodních vodách indikuje jeho znečištění odpadní vodou. Tenzidů je na trhu celá škála, a kromě požadavků na jejich funkčnost je kladen důraz také na jejich biologickou degradabilitu.

Vzhledem k široké škále druhů tenzidů je obtížné jejich analytické stanovení. Z toho důvodu se volí hodnocení sumy jejich jednotlivých skupin. K jejich detekci se využívá řada analytických metod, například spektrofotometrie, chromatografie, elektrochemické metody a další. Výsledky vyšetření se udávají jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu (mg/l). Výsledek se tedy odvíjí na druhu použitého standardu.

Z chemického hlediska dělíme tenzidy na iontové (aniontové, kationtové, amfolytické) a neiontové.

Díky snížení povrchového napětí buněk jsou tyto látky schopny prostupovat skrze buněčné membrány. Z tohoto důvodu jsou nebezpečné pro vodní organismy, kterým mimo jiné, narušují i ochrannou slizovou vrstvu na povrchu těla. U ryb pak pozorujeme poškození respiračního epitelu žaber, s čímž souvisí klinické projevy (zrychlené a nouzové dýchání). Může dojít i k poruchám koordinace a zpomalení růstu. Z níže uvedených jsou nejméně toxické tenzidy neiontové, následují tenzidy aniontové a nejtoxičtější jsou kationtové tenzidy

Prevence výskytu tenzidů ve vodě spočívá především v zamezení, případně alespoň omezení, vstupu kontaminovaných odpadních vod do vodního prostředí. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentech je legislativní opatření které se zabývá zmíněnou problematikou.

V ČOV se tenzidy odstraňují několika procesy. Jedná se o jejich chemickou stabilizaci, srážení, sedimentaci nebo flotaci a následné odstranění pomocí filtrace.

1.6.1. Aniontové tenzidy

Hydrofilní část molekuly aniontových tenzidů nese záporný náboj a ve vodě disociují na povrchově aktivní anion. V porovnání s ostatními povrchově aktivními látkami jsou tyto účinnější v odstraňování nežádoucích částic a jsou proto často využívány v pracích prostředcích.

Do této skupiny řadíme běžné soli vyšších alifatických karboxylových kyselin, tedy mýdla. Dále soli kyseliny sulfonové (LAS – lineární natrium-sek-alkylbenzensulfonát), a-olefinsulfonáty (AOS) využívané v kapalných mycích prostředcích a parafinsulfonáty, resp. sekundární alkansulfonáty (SAS). Ty mají nižší detergentní účinky, ale dobře smáčí povrchy. V kosmetických přípravcích jsou často obsaženy natrium- nebo amonium-alkylpolyglykolsulfáty, které jsou dobře snášeny pokožkou.

1.6.2. Kationtové tenzidy

Tato skupina tenzidů ve vodě disociuje na povrchově aktivní kation. Jejich vyrobené množství je mnohem menší, než je tomu u aniontových tenzidů. Své využití mají především v dezinfekčních, antiseptických přípravcích (Ajatin, Septonex) a můžeme se s nimi setkat i ve vlasové kosmetice. Také vykazují antistatické a změkčovací účinky na textil (přidávky do aviváží). Jsou biologicky hůře rozložitelné než tenzidy aniontové.

Kationtové tenzidy na bázi alkylpyridinových a alkyltrimetylamoniových sloučeniny jsou vysoce toxické pro vodní organismy.

1.6.3. Amfolytické tenzidy

Tyto látky se v kyselém prostředí chovají jako kationtové tenzidy, a naopak v zásaditém prostředí jako tenzidy aniontové. Do této skupiny řadíme alkylbetainy, sulfobetainy a další, přičemž je najdeme například kosmetických mycích prostředcích (šampóny, mýdla, koupelové pěny) a v prostředcích na nádobí.

1.6.4. Neiontové tenzidy

Neiontové tenzidy obsahují ve své struktuře několik molekul etylenoxidu. Tenzidy obsahující 5 – 20 molekul etylenoxidu jsou poměrně dobře rozložitelné, zatímco ty, které obsahují 70 a více molekul etylenoxidu jsou prakticky nerozložitelné. Při biodegradaci vznikají vysoce rezistentní metabolity, které jsou toxičtější než původní účinná látka, například alkylfenoly

nebo kyselina nonylfenoxyoctová. Účinky alkylfenolů na vodní organismy jsou popsány v kapitole „Fenoly“.

Neiontové tenzidy na rozdíl od předchozích nevytváří pěnu. Využívají se v nepěnivých mycích a pracích prostředcích. Dále v kosmetice, kde slouží jako emulgátory, jako látky pro usnadnění solubilizace (poloxamery) a zvlhčující látky (poloxaminy). Ve vodním prostředí nepodléhají disociaci, ale tvoří s molekulami vody vodíkové můstky. Jejich hlavní nebezpečí je ve vzniku toxických produktů při biodegradaci.

1.7. Eutrofizace vody

Eutrofizaci vody můžeme chápat jako její zamoření živinami, především dusíkem a fosforem. Eutrofizace vod probíhá v malé míře přirozeně v životním prostředí. Do vody se uvolňuje dusík a fosfor ze sedimentů, půdy a odumřelých organismů. Zásahem člověka do přírody a jejím intenzivním obhospodařováním narůstá umělá, antropogenní eutrofizace. K té dochází v důsledku hnojení polí a následnému splachu do vody, užívání fosforečnanů v čistících prostředcích i vyšší produkcí odpadních vod. Důsledkem eutrofizace vod je nepřiměřený růst vodních řas a sinic. Jejich hromadění se u vodní hladiny označujeme jako takzvaný vodní květ. Vyšší výskyt těchto organismů snižuje kvalitu vody. Jejich vyšší nároky na spotřebu kyslíku (dýchání v noci, rozklad odumřelých těl) zapříčiňují kyslíkový deficit s následným úhynem ryb, a cyanotoxiny produkované sinicemi narušují i ekologickou rovnováhu vodního ekosystému. Mimo to dochází ke zhoršení kvality vody pro vodárenské účely, zanášení filtrů a zhoršení kvality pitné vody, zhoršuje se využití vodních zdrojů pro rekreační účely, degradační produkty a cyanotoxiny působí vyrážky a záněty kůže u citlivějších osob.

1.7.1. Příčiny eutrofizace

Mezi klíčové podmínky pro nadměrný rozvoj fytoplanktonu patří zdržení a oteplení vody, změna výšky vodního sloupce, a především dostupnost živin. Z hlediska dostupnosti živin je aplikován Liebigův zákon minima. Ten říká, že život a růst organismů je limitován tím prvkem, kterého je nedostatek. Rostliny potřebují především uhlík, dusík a fosfor. Uhlíku a dusíku je v přírodě dostatek, limitující je zde fosfor, kterého rostliny potřebují poměrně velké množství, ale ve vodě nebývá hojný. Mimo jiné byla prokázána pozitivní závislost obsahu chlorofylu na koncentraci fosforu. Ve vodě se fosfor vyskytuje ve formě anorganických (ortofosforečnany, polyfosforečnany) nebo organických (fosfáty hexóz, fosfolipidy, fosfoproteiny, koenzymy, nukleové kyseliny) sloučenin. Mezi přírodní zdroje fosforu řadíme například minerál apatit a kaolinit, z hornin pak fosforit. Formy výskytu fosforu ve vodě můžeme dělit také na základě rozpustnosti a biologické dostupnosti. Biologicky využitelný fosfor je volně dostupný pro sinice a řasy, můžeme tedy říct, že je eutrofizační činný. Do této skupiny řadíme ortofosforečnany ve vodě volně rozptýlené, nebo vázané na povrchy a usazeniny. Nerozpuštěný fosfor ve formě fosforečnanů, nebo jako součást fosfolipidů, fosfoproteinů a dalších látek v sinicích, řasách a bakteriích je, na rozdíl od fosforu rozpuštěného, biologicky nedostupný. Pokud ale organismus obsahující fosfor uhynie, pak se fosfor během rozkladných procesů uvolní do okolního prostředí. Můžeme tedy říct, že i nerozpustný fosfor má eutrofizační potenciál. Velkým zdrojem fosforu ve vodním prostředí je sediment, kde jeho hladiny mohou dosahovat až o několik desítek vyšších řádů než ve vodě. Při změně ukazatelů vody (teplota, koncentrace kyslíku, rozpuštěné sloučeniny) se pak ze sedimentu může uvolňovat.

Běžně se vodní květ vyskytuje na vodních plochách v letních měsících, kdy jsou vyšší teploty. Mezi hlavní sinice podílející se na tvorbě vodního květu řadíme rody *Aphanizomenon*, *Microcystis*, *Anabaena*, *Gomphosphaeria* a *Gleotricha*. V České republice to jsou obvykle zástupci druhu *Planktothrix agardii*, *Pseudonabaena limnetica* nebo *Limnithrix redekei*. Z řas to pak je druh *Botryococcus braunii*, *Chlorella* a *Ankistrodesmus*. Kromě umístění u vodní hladiny jsou tyto organismy volně rozptýleny ve vodním sloupci, v důsledku čehož získává voda zelenou barvu. Nadměrný nárůst fytoplanktonu způsobí odčerpání CO₂, což vede, mimo jiné, ke zvýšení pH. Dochází ke snížení počtu vyšších rostlin, protože přes bariéru na hladině neprojde dostatečné množství potřebného slunečního záření. Pozorujeme velké výkyvy v koncentraci kyslíku, kdy v nočních a brzkých ranních hodinách dochází k jeho deficitům. Vznikají takzvané „dead zones“, tedy oblasti, ve kterých organismy potřebující kyslík, nepodaří-li se jim včas území opustit, hynou. Množství rozpuštěného kyslíku se snižuje také z důvodu rozkladu velkého množství odumřelých sinic a řas. Změny ve vodním prostředí vedou také ke snížené diverzitě živočichů, kdy přežijí pouze odolnější druhy. Ty nemají dostatek přirozených predátorů/konzumentů, kteří by ve ztížených podmínkách přežili, což je další důvod jejich přemnožení.

1.7.2. Řešení eutrofizace

Hladiny fosforu ve vodách jsou pravidelně monitorovány. Pozitivní zjištění vyplývající z tohoto monitoringu nám říká, že jeho hladiny posledních 10 let již stagnují a nedochází k tak masivnímu zvyšování, jak to mu bylo dříve. I to ale můžeme považovat v jistém směru za úspěch, přestože v letním období, kdy se snižuje průtok ve vodních tocích, i nadále pozorujeme vyšší hladiny fosforu ve vodě, než tomu je po zbytek roku. Jak lze proti eutrofizaci bojovat? Zásadní je omezit zdroje kontaminace vodních ploch. Prevence znečištění vody fosforem a dusíkem je v tomto směru jednoznačně nejlepší cestou.

1.7.2.1. Aerace

Cílem aerace je zajištění dostatečného množství kyslíku pomocí umělého provzdušňování vodního sloupce. V praxi se využívá více metod, kdy každá má své využití jinde. Princip aerace spočívá v zabránění vzniku teplotního gradientu a koncentračního gradientu kyslíku mezi vodou a sedimentem, v celém vodním sloupci je tedy konstantní teplota i koncentrace kyslíku. Navíc se tímto procesem dostávají řasy a sinice do nižších vrstev vodního sloupce, kde v důsledku nedostatku slunečního světla hynou.

Destratifikace, neboli technika rozptýleného provzdušňování se využívá především v mělkých vodních nádržích. Do vody je téměř ke dnu umístěna trubice, která má na svém povrchu řadu perforovaných otvorů. Do trubice je vrchním otvorem vháněn pomocí kompresoru vzduch. Ten uniká skrze otvory a v podobě bublin uniká ke hladině. Během pohybu bublin ke hladině vody dochází k přenosu kyslíku a k promísení vrstev vody.

Opakem destratifikace je provzdušňování hypolimnia, tedy bez porušení teplotní stratifikace vody. Toho se využívá převážně v hlubokých vodních nádržích s dobře vytvořenou teplotní stratifikací. Provzdušňovací jednotku tvoří dva soustředné válce, trvale zakotvené ke dnu. Do středu vnitřního válce je přiváděn pomocí kompresoru vzduch, který je takzvaným rozptylovačem rozdělen na drobné bublinky. Ty stoupají společně s vodou ke hladině. Tam se po přelití přes okraj voda prostorem mezi válci vrací zpět ke dnu, kde soustavu válců opustí

skrze výpustě. Voda ode dna je tak okysličená ale zároveň je zamezeno jejímu smíchání s vodou z jiných vrstev.

1.7.2.2. Srážení fosforu

Aplikací určitých látek přímo do vody jsme schopni zamezit jeho využití primárními producenty vodního květu. Aplikované látky tvoří s fosforem stabilní sloučeniny, které sedimentují u dna. Při aplikaci síranu hlinitého i chloridu železitého je třeba být opatrný kvůli hrozícím změnám pH vody.

Síran hlinitý tvoří s fosforem sloučeninu fosforečnan hlinitý. Přes chemické reakce může vznikat také hydroxid hlinitý. Hliník aplikovaný do vody nevyužitý k navázání fosforu sedimentuje u dna. Tam slouží jako substrát pro navázání dalšího fosforu. Při aplikaci hliníku do vodního prostředí se musí brát ohled na jeho toxicitu pro vodní organismy. Bylo zjištěno, že v nádržích, do kterých byl aplikován síran hlinitý, došlo k bioakumulaci hliníku ve tkáních ryb.

Po aplikaci železitých solí (chlorid železitý, síran železitý) do vody obsahující fosfor vznikají železito-fosforečnanové minerály, nebo je fosfor adsorbován hydroxidy železa. U železa nebyla prokázána toxicita pro vodní organismy, železo ale váže pouze anorganický fosfor. Nevýhodou jeho využití je následné uvolňování fosforu zpět do vodního prostředí v důsledku změny redoxního potenciálu železa. Je proto nutné po srážení fosforu za pomoci chloridu železitého kombinovat s další metodou ošetření sedimentu.

Další látkou využívanou pro srážení fosforu je koagulant/flokulant polyaluminium chlorid (PAX). Po jeho aplikaci do vody vznikají poměrně rychle koagula (vločky), které lze snadno separovat. Využití má jak při boji proti eutrofizaci, tak při čištění odpadních vod.

1.7.2.3. Ošetření sedimentu

V eutrofizovaných vodách probíhá v sedimentu denitrifikace, desulfurace a v některých případech i metanogeneze. Sirovodík uvolněný během desulfurace působí toxicky na přítomný bentos. Bublanky metanu uvolňované během metanogeneze pak promíchávají sediment, ze kterého se tak mohou snáze uvolnit usazené fosforečnany. Ty se tak dostanou zpět do vodního sloupce, kde je využívají řasy a sinice a opět vzniká vodní květ.

Účelem ošetření sedimentů je zamezení procesů probíhajících v anoxickém prostředí sedimentů nádrží se silnou vrstvou organické hmoty. Toho se dosáhne kombinovanou aplikací chloridu železitého a dusičnanu vápenatého.

1.7.2.4. Odstraňování sedimentu

Jedná se o poměrně radikální zásah do vodní nádrže. Využíván je především v mělkých nádržích, kde dochází k rychlejšímu zanášení dna. Využívají se dva způsoby odstranění sedimentu.

Při odstranění suchou cestou je třeba vodní nádrž kompletně vypustit, aby odstraňovaná hmota neobsahovala zbytečně velké množství vody. Nevýhodou této metody je narušení vodního ekosystému, protože dojde i k odstranění vrstvy takzvaného aktivního bahna. Těžká technika také poměrně zásadně negativně zasahuje do okrajů rybníků a okolních porostů.

Modernější metodou odstranění sedimentu spočívá v jeho odstraňování mokrou cestou pomocí sacího bagru. Hlavní výhoda této metody spočívá v tom, že není třeba nádrží vypouštět a například u rybníků je možné používat sací bagr i za přítomnosti rybí osádky. Sací

bagr odstraňuje pouze určité vrstvy sedimentu. Sací bagr sediment nevíří do okolí. Odsátý sediment obsahuje velké množství vody, proto je odváděn do usazovacích nádrží, kde vysychá. V některých případech může být rovnou aplikován na pole jako hnojivo, bez nutnosti odvodnění.

1.7.2.5. Odstraňování biomasy

Nadměrným množstvím živin dochází k velkému rozvoji a růstu makrofyt na dnech nádrží. Po jejich úhynu jejich těla tvoří velkou část biomasy, která se u dna hromadí. Dno se tak zanáší velkým množstvím materiálu, které je třeba organicky rozložit. K odstranění rostlin jako je rákos nebo třeba orobinec se využívají kosy, křovinořezy, loďky se sekacími lištami, nebo žací stroje. Získaná biomasa se může kompostovat, nebo spálit. Také je třeba sbírat i volně plovoucí vzplývavé rostliny rozptýlené u vodní hladiny.

Kromě mechanického odstranění biomasy můžeme využít v boji proti eutrofizaci vodních nádrží i vysazení býložravých ryb, jako je amur nebo tolstolobik. Amuři se živí přímo vodním porostem, zatímco tolstolobik, jakožto planktonofágní živočich, požírá sinice a řasy.

1.7.2.6. Aplikace algicidních přípravků

Tento postup lze aplikovat pouze u vody, která není využívána jako zdroj pitné vody a pro rekreační účely, nebo minimálně do finální degradace aplikovaných přípravků nemůže být voda k těmto účelům využívána. Do vody se uvolňují toxiny sinic a dochází ke změně organoleptických vlastností. V řadě zemí je navíc aplikace algicidních přípravků do vodních ploch omezena až zakázána. Z algicidních látek se využívají například síran měďnatý, chlór, nebo citráty mědi. Síran měďnatý je finančně poměrně snadno dostupný, ale měď má schopnost bioakumulace.

Literatura

Canesi, L., Fabbri, E., (2015.) Environmental Effects of BPA: Focus on Aquatic Species. Dose-Response 13.

Corrales, J., Kristofco, L. A., Steele, W. B., Yates, B. S., Breed, C. S., Williams, E. S., & Brooks, B. W., (2015). Global Assessment of Bisphenol A in the Environment: Review and Analysis of Its Occurrence and Bioaccumulation. Dose-response : a publication of International Hormesis Society, 13(3), 1559325815598308.

Chen, X., Nielsen, J.L., Furgal, K., Liu, Y., Lolas, I.B., Bester, K., (2011). Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. Chemosphere 84, 452–456.

Dar, O.I., Sharma, S., Singh, K., Sharma, A., Bhardwaj, R., Kaur, A., (2020). Biochemical markers for prolongation of the acute stress of triclosan in the early life stages of four food fishes. Chemosphere 247, 125914.

Dillon, P. J., and F. H. Rigler, (1974). The Phosphorus-Chlorophyll Relationship in Lakes. Limnology and Oceanography 19 (5): 767-776.

MUSILOVÁ, Barbora. Metody stanovení iontů dusíku ve vodě – stabilita výsledných hodnot. [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/8uf0bf/>. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta. Vedoucí práce doc. Ing. Radovan Kopp, Ph.D.

KUKOL, Jan. Eutrofizace vodních nádrží [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-19-09]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=75437 . Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.

Šuta, M., (2007) Zdravotní rizika ftalátů v souvislosti se zdravotní péčí a možnosti jejich redukce. Mezioborové přehledy. Interní med. 9 (6): 288 – 291.

Vondráček, J., Machala, M., Minksová, K., Bláha, L., Murk, A.J., Kozubík, A., Hofmanová, J., Hilscherová, K., Ulrich, R., Ciganeck, M. Neča, J., Švrčková, D., Holoubek I., (2001). Monitoring river sediment contaminated predominantly with polyaromatic hydrocarbons by chemical and in vitro bioassay techniques. Environmental toxicology and Chemistry 20: 1499 – 1506.

<https://echa.europa.eu/cs/hot-topics/bisphenol-a> , navštíveno 16.10.2020.

http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/cviceni/cviceni_lenticky/obnovy_eutro_nadrzi.htm , navštíveno 25.10.2020.

<http://kosmetika.ft.utb.cz/Services/Downloader.ashx?id=134&disposition=inline> , navštíveno 13.9.2020.

<http://www.pravdaovode.cz> , navštíveno 21.8.2020.

<http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-pax-18-polyaluminiumchlorid.pdf> , navštíveno 2.10.2020.

<http://www.vodnihospodarstvi.cz/boj-o-fosfor/> , navštíveno 14.10.2020.

http://web2.mendelu.cz/af_224_rybari/dok%20rybari/toxicita.pdf , navštíveno 22.10.2020.