

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Praha 2011

Magdalena Šimová

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



Jakost povrchových a podzemních vod
v zemědělsky využívaných oblastech

Quality of groundwater and surface water in areas used for agricultural purposes

Bakalářská práce

Magdalena Šimová

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Josef Datel Ph.D.

Praha, červenec, 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením RNDr. Josefa Datla Ph. D., uvedla jsem všechny literární prameny a informační zdroje, ze kterých jsem čerpala.

V Praze, 19. 8. 2011

.....
Magdalena Šimová

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Josefu Datlovi Ph. D. za konzultace a čas, který mi věnoval při tvorbě této práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou jakosti podzemních a povrchových vod, které mají vztah k zemědělsky využívaným oblastem. Seznamuje se zdroji kontaminací ze zemědělství: hnojiva statkovými a průmyslovými a pesticidy.

V zemědělské výrobě jsou v dnešní době používány mnohé látky, které mají zajistit větší výnosy kvalitních plodin. S rostoucí populací je aplikováno větší množství různých druhů hnojiv, jejichž prostřednictvím jsou zlepšovány vlastnosti půdy a stimulován růst rostlin. Užití těchto látek by pro životní prostředí neznamenovalo tak velké riziko, pokud by byly dodržovány všechny metodologické pokyny.

Pesticidy jsou látky, schopné zaručit vysokou kvalitu a dostatečné množství sklizně. Ačkoli mají řadu negativních vlastností, jejich úloha v zemědělské produkci je nenahraditelná: chrání rostliny před nejrůznějšími škůdci z řad rostlinné i živočišné říše.

V práci se zabývám složením, vlastnostmi a způsobem aplikace těchto látek. Rovněž se zaměřuji na jednotlivé prvky a sloučeniny v nich obsažené, které jsou nejčastějšími kontaminanty životního prostředí: sloučeniny dusíku a fosforu, těžké kovy a pesticidy. Stručně objasňuji možnosti šíření těchto kontaminantů půdním a vodním prostředím a reakce v nich probíhající. V práci jsou dále popsány a podloženy daty z českých i zahraničních výzkumů nejčastější dopady, které mají tyto polutanty na životní prostředí, organismy a člověka. Závěrečné kapitoly věnuji možnostem čištění vod od konkrétních polutantů, dále obecné ochraně vodních zdrojů a legislativě České republiky spojené s danou problematikou.

Summary

This bachelor thesis deals with the quality of groundwater and surface water from areas that are agriculturally used. Acquaints with the sources of contamination from agriculture: manures and industrial fertilizers and pesticides.

Nowadays many substances are used for agricultural production to ensure greater yields of quality crops. With a growing population is used more different types of fertilizer to improve the soil and stimulate plant growth.

Pesticides are substances capable of guaranteeing high quality and sufficient quantity of the harvest. Although there are many negative features, their role in agricultural production is irreplaceable: it protects plants from various pests from the plant and animal kingdom.

In the thesis I deal with the composition, characteristics and applications of these substances. I also summarize the various elements and compounds contained in them, which are the most common environmental pollution: nitrogen and phosphorus compounds, heavy metals and pesticides. Explains the possibility of the spread of these contaminants in the soil and aquatic environments and ongoing reactions. The most common impacts that these pollutants have on the environment, organisms and humans are also described in the thesis. These impacts are based on data from Czech and foreign research. The final chapters are dedicated to the possibilities of water purification from specific pollutants, as well as the general protection of water resources and the legislation of the Czech Republic connected with the issue.

Obsah

1. ÚVOD	9
2. VODA V ZEMĚDĚLSTVÍ	10
3. KONTAMINANTY	11
3.1. Sloučeniny dusíku a fosforu.....	11
3.2. Těžké kovy.....	14
3.3. Pesticidy.....	14
4. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ VOD	16
4.1. Hnojiva	16
4.1.1. Statková hnojiva.....	16
4.1.2. Průmyslová hnojiva.....	18
4.2. Pesticidy.....	22
4.3. Odpadní vody ze zemědělských provozů	25
5. ŠÍŘENÍ KONTAMINACE	27
5.1. Šíření znečištění v půdě.....	27
5.2. Šíření znečištění ve vodách.....	27
6. VLIV KONTAMINANTŮ POCHÁZEJÍCÍCH ZE ZEMĚDĚLSKÉ ČINNOSTI NA ORGANISMY A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	30
6.1. Jevy způsobené amoniakálním dusíkem.....	30
6.2. Jevy způsobené pesticidy.....	30
6.3. Eutrofizace vod	32
6.4. Methemoglobinémie.....	33
6.5. Narušení samočisticí schopnosti vody.....	33
7. ZPŮSOBY ODBOURÁVÁNÍ KONTAMINANTŮ A ČIŠTĚNÍ VOD.....	35
7.1. Chemické čištění vod	35
7.2. Samočisticí schopnost vody.....	38
7.3. Možnosti snížení eutrofizace vod.....	40
8. MOŽNOSTI VYUŽITÍ VOD ZE ZEMĚDĚLSKY VYUŽÍVANÝCH OBLASTÍ	41
9. OCHRANA VOD	43
9.1. Ochranná pásma vodních zdrojů	43
9.2. Nitrátová směrnice	44
10. ZÁVĚR	45
11. LITERATURA.....	46

Seznam obrázků a tabulek:

Obr. 1: Mapa obecné zranitelnosti půd a horninového prostředí (pro dusičnany)

Obr. 2: Vstupy sumy pesticidů do půdy na povodí útvarů povrchových vod

Obr. 3: Vstupy celkového dusíku do půdy na povodí útvarů povrchových vod

Obr. 4: Mapa zranitelnosti půdy a horninového prostředí vůči atrazinu-2-chloro-4-(ethylamin)-6-(isopropylamin)-s-triazin

Obr. 5: Rizikovost útvarů podzemních vod z hlediska chemického stavu – důvody rizikovosti

Tab. 1: Obecné imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod pesticidy, podle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.

Tab. 2: Vlastnosti jílových minerálů

Tab. 3: Přehled vybraných chemických ukazatelů z Vyhlášky ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 SB. a č. 187/2005 Sb., kterou jsou stanoveny hygienické požadavky na pitnou vodu.

Tab. 4: Chemické složení závlahových vod

1. ÚVOD

Cílem bakalářské rešeršní práce je shrnout základní údaje o jakosti povrchových i podzemních vod v zemědělsky využívaných oblastech.

Hlavním důvodem, proč se zabývat otázkou jakosti přírodních vod, je zjištění, že zemědělská činnost způsobuje změnu složení vod ve svém okolí a tím vážně ovlivňuje ekosystémy na tyto vody vázané.

Mnohé látky využívané v zemědělství pro zvýšení výnosu i kvality pěstovaných plodin a jejich ochrany proti nejrůznějším škůdcům jsou škodlivé nižším i vyšším organismům včetně člověka.

Práce se zaměřuje na vlastnosti těchto látek, jejich migraci, rezistenci, reaktivitu, na způsoby odbourání těchto látek z prostředí, jakož i na možnosti využití vod, jejich čištění a ochranu.

2. VODA V ZEMĚDĚLSTVÍ

Voda je důležitou a nedílnou součástí krajiny. Je nutná k existenci života flory i fauny. Vodní režim do značné míry určuje krajinný ráz a ovlivňuje využití oblasti i její osídlení. Jelikož zemědělská půda tvoří značnou část rozlohy naší republiky, je pochopitelné, že stav tohoto půdního fondu a jeho užití má velký vliv na vývoj krajiny a jejího vodního režimu.

Zdrojem vody v našich klimatických, geomorfologických a geografických poměrech jsou pouze dešťové a sněhové srážky, (průměrný roční úhrn 738 mm- Jůva et al., 1981), což je pro úhradu všech vodohospodářských potřeb státu dostačující. Je ovšem nutné dodržovat patřičné hospodaření s vodou bez plýtvání, znečišťování či jiného znehodnocování.

Zemědělství je významným odběratelem vody. Voda v zemědělství je využívána především pro závlahy pozemků a napájení dobytka. Jakost zemědělské vody se liší v závislosti na způsobu využití: pro napájení dobytka je podle Vyhlášky č. 117/87 Sb. zabývající se péčí a zdravím zvířat využívána přednostně pitná, popřípadě jiná zdravotně nezávadná voda. Pro závlahy je stanovení jakosti vody složitější. Je totiž nutné odlišovat hnojivé závlahy odpadními vodami od doplňkových závlah povrchovými vodami. Určit optimální složení vody pro závlahy je poměrně komplikované, jelikož je nutné respektovat několik faktorů: druh rostliny a její vývojovou fázi, klimatické a půdní poměry a způsob a množství závlahy, od kterých se pak konkrétní složení odvíjí. (Pitter, 2009). Voda používaná v zemědělství musí vyhovovat svým složením danému účelu využití. Při použití vody svým složením nevhodné může dojít k rozšíření choroboplodných zárodků a jiných škodlivých látek, zamoření půdy a následnému ohrožení zdraví, onemocnění či úhynu rostlin, zvířat i obyvatelstva.

3. KONTAMINANTY

Zemědělská činnost produkuje kontaminanty, mezi které patří především sloučeniny dusíku [N] a fosforu [P], některé těžké kovy, pesticidy a organické sloučeniny.

3.1. Sloučeniny dusíku a fosforu

Fosfor a dusík patří mezi nejvýznamnější makrobiogenní prvky a jejich sloučeniny jsou významné v přírodním koloběhu látek.

Ionty či organické sloučeniny obsahující N nebo P jsou však významnými kontaminanty podzemních a zejména povrchových vod. Zdrojem těchto znečišťujících látek je nejčastěji hnojení, chov dobytka, rozorávání luk a úniky ze septiků (Sharpley, 2001). Podle Banýra (1999) dochází při nevhodné aplikaci dusíkatých a fosforečných hnojiv k přemnožení vodních řas a k vytvoření ideálních podmínek pro proces eutrofizace.

Dusík a jeho sloučeniny

Podle původu je možné rozdělit N ve vodách na antropogenní a přírodní.

Podstatné zdroje N antropogenního původu jsou splaškové vody, odpady ze zemědělství, splachy ze zemědělsky obdělávané půdy, která byla hnojena průmyslovými hnojivy, a některé průmyslové vody (Pitter, 2009; Grünwald, 1999). Dusík přírodního původu pochází většinou z atmosférických srážek či z rozkladu rostlinných zbytků. (Jůva et al., 1977).

Dusík se ve vodách vyskytuje v různých formách: elementární, anorganicky i organicky vázaný. Stabilita N a jeho sloučenin ve vodách je malá, v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH podléhají mnohým biochemickým přeměnám (Pitter, 2009), jakými jsou například biologická oxidace a redukce či nitrifikace (ev. denitrifikace), deaminace apod. Velké množství těchto procesů probíhá za účasti mikroorganismů, ať už jde o řasy, sinice či bakterie. Například na procesu nitrifikace se podílejí bakterie, zejména rodu *Nitrosomonas* a *Nitrocystis*, které oxidují N na dusitany. Na nitrifikační děje působí inhibičně některé organické látky, například fenoly, heterocyklické sloučeniny, nedisociovaný amoniak, těžké kovy atp. (Grünwald, 1999).

Celkový N stanovený pro vodní prostředí je sumou anorganicky a organicky vázaného N.

Anorganicky vázaný dusík

Anorganický N je významným sumárním ukazatelem znečištění povrchových i odpadních vod. Hlavními formami anorganicky vázaného N je dusík amoniakální N ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), dusitanový (N-NO_2^-) a dusičnanový (N-NO_3^-).

Amoniakální N se ve vodách vyskytuje ve formě amoniaku [NH_3] a amonného iontu [NH_4^+].

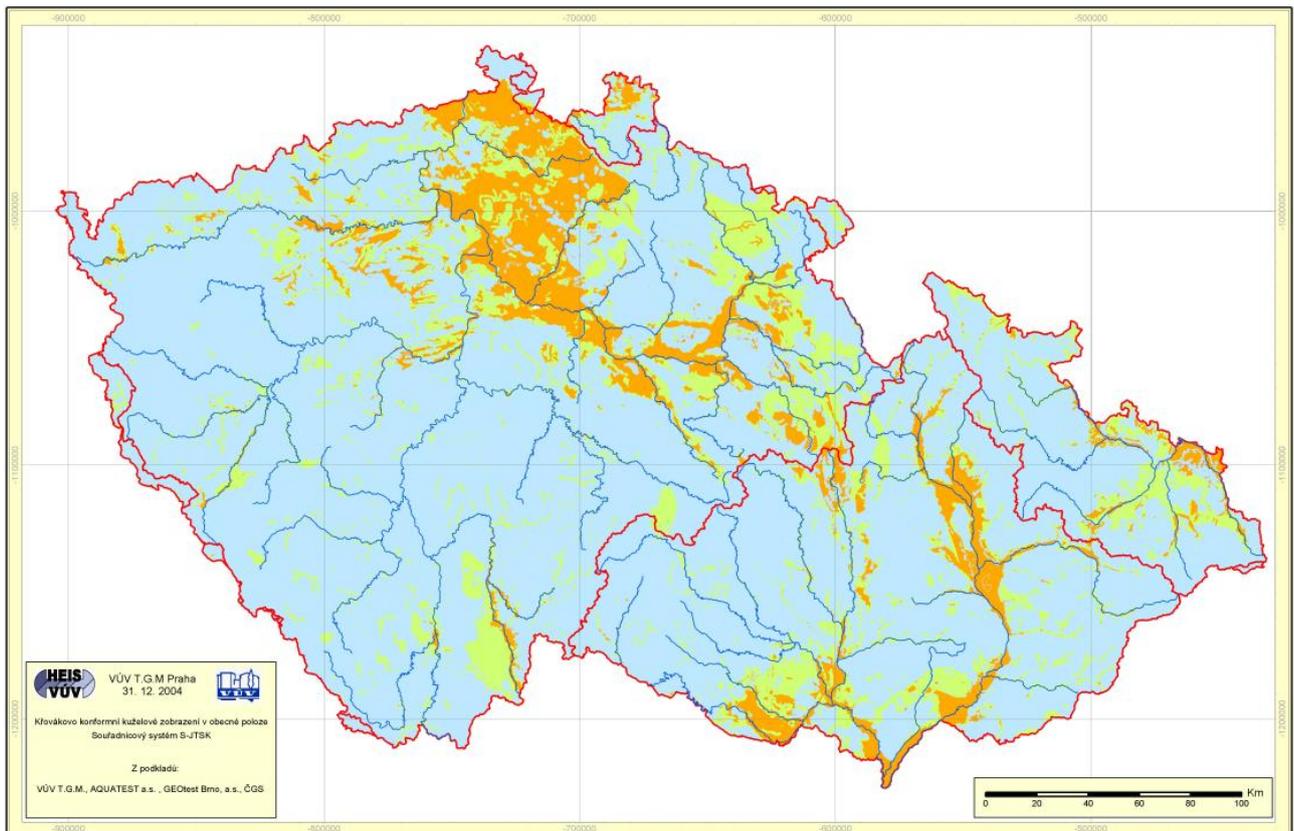
Koncentrace amoniakálního N v povrchových vodách za normálních okolností většinou nepřevyšuje 1mg/l, výjimku tvoří velmi znečištěné toky. V přirozených podzemních vodách se amoniakální N vyskytuje jen ve velmi nízkých koncentracích, průměrně (0,09mg/l) (Pitter, 2009). Přírodním zdrojem amoniakálního N v přírodních vodách je rozklad organických dusíkatých látek. Antropogenními zdroji amoniakálního N jsou nejčastěji splaškové vody, splachy ze zemědělských půd a odpadní vody z koksáren, plynáren atp. V oxidických podmínkách je amoniakální N značně nestálý. Oxiduje se za pomoci nitrifikačních bakterií na dusitany až dusičnany.

Při vyšším pH se amoniakální N vyskytuje více ve formě amoniaku $[\text{NH}_3]$ a působí toxicky na ryby (již při koncentraci 0,3mg/l) (Grünwald, 1999). Podle Vyhlášky Ministerstva zdravotnictví 252/2004 Sb. je přípustná koncentrace amonných iontů $[\text{NH}_4^+]$ 0,5 mg/l v pitné vodě.

Dusičnany přirozeně se vyskytující ve vodách jsou většinou produktem rozkladu organických dusíkatých látek nebo nitrifikace amoniakálního N. Významným antropogenním zdrojem je zemědělská činnost. Jelikož srážkové vody mívají obsah dusičnanů v jednotkách miligramů na litr (Pitter, 2009), pohybují se přirozené koncentrace dusičnanů v povrchových vodách v podobných hodnotách. U povrchových vod, jejichž zdrojem je částečně i podzemní- především půdní- voda, roste koncentrace na desítky miligramů na litr.

Ve vodách mělkých zvodní, jejichž zdrojem je především infiltrace půdním profilem, jsou obsahy dusičnanů zdaleka největší (Květ, 1974). Koncentrace dusičnanů v podzemních vodách kolísá ve velmi širokém rozmezí a je silně závislá na genezi, klimatických a půdních podmínkách dané oblasti (Květ, 1974; Pitter, 2009), což má za důsledek značný rozsah typických koncentrací. Rozdíly v množství jsou velké v rámci oblastí i jednotlivých lokalit, mohou se lišit až řádově. (Květ, 1974). Mezi oblastmi s mimořádně vysokou koncentrací dusičnanů v podzemních vodách patří jižní a jihovýchodní část jihomoravského regionu, kde je průměrný obsah N-NO_3^- stanoven na 15mg/l. I v této oblasti jsou místa s naměřenou hodnotou přes 100mg/l (Pitter, 2009).

Nebezpečí dusičnanů ve zvodněném kolektoru spočívá v tom, že beze změny oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody jsou dusičnany neomezeně šířeny (Novotná et al., 2005). Jakmile se N dostane do hydrogeologického kolektoru v oxidační zóně, je velmi obtížné ho z vody odstranit.



Obrázek 1: Mapa obecné zranitelnosti půd a horninového prostředí (pro dusičnany)

Legenda: zranitelnost vůči dusičnanům: oranžová- vysoká zranitelnost, zelená- střední zranitelnost, modrá- nízká zranitelnost

(Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>)

Hlubinné podzemní vody dusičnany takřka neobsahují a za zvýšenou koncentraci tak můžeme označit i méně než 1mg/l (Květ, 1974).

Přirozeně zvýšený obsah dusičnanů bývá v podzemních vodách, které se nacházejí v oblastech s písčitémi a dobře propustnými půdami porostlými borovými lesy. Ve svrchní vrstvě takovéto půdy se nacházejí nitrifikační bakterie a také bakterie schopné fixovat elementární N. Na kořenovém systému akátů se tvoří kolonie bakterií z rodu *Rhizobium*, které také asimilují elementární N (Grünwald, 1999). Ten je pak ve formě sloučenin ukládán do celého těla akátu včetně listů. Pod akátovými porosty tak vzniká specifický druh humusu, který je značně bohatý na dusíkaté látky. Za příznivých podmínek jsou z něho do podzemních vod vymývány dusičnany.

Koncentrace dusičnanů ve vodách se může měnit i v závislosti na vegetačním období. Nejvyšších koncentrací dosahují zpravidla v období vegetačního klidu (zima), ve vegetačním období jejich koncentrace naopak klesá, jelikož jsou dusičnany využívány vegetací (Pitter, 2009).

Organicky vázaný dusík

Organicky vázaný N se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin (a jejich rozkladných produktů: peptidů a aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů apod. (Pitter, 2009). Tyto sloučeniny podléhají ve vodě činnosti mikroorganismů za vzniku N amoniakálního (viz. výše).

Fosfor a jeho sloučeniny

Fosfor je nezbytný pro život nižších i vyšších organismů, které jej přeměňují na organicky vázaný P, ten se po úhynu a rozkladu těchto organismů stává opět součástí prostředí.

Do vody se P dostává přírodní cestou rozpouštěním některých minerálů (apatit $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2]$, hydroxylapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, variscit $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ aj.) (Grünwald, 1999) a zvětráváním hornin. Antropogenním zdrojem P jsou některé čisticí, prací a odmašťovací prostředky, a aplikace fosforečných či organických hnojiv.

Fosforečnany se v přírodních vodách vyskytují jen ve velmi nízkých koncentracích (výjimečně více než 1 mg/l) (Pitter, 2009), jelikož dochází k tvorbě málo rozpustných fosforečnanů s Ca, Mg, Fe, Al apod. (Grünwald, 1999) a dále proto, že se snadno sorbují na tuhé fáze (alumosilikáty, hydratované oxidy kovů, sedimenty) (Květ, 1974). Díky tomu, že snadno dochází k jejich zadržení v půdě, je jejich koncentrace v podzemních vodách nízká. V povrchových vodách je jejich obsah větší, což je způsobeno především splachy ze zemědělsky využívaných ploch či splaškovými vodami.

Fosfor vyskytující se ve vodách může být organický či anorganický. Významným bodovým zdrojem organického i anorganického P mohou být velkochovy hospodářských zvířat. Organický P má svůj původ v rozkládající se biomase fytoplanktonu a zooplanktonu na dně jezer, nádrží i vodních toků. Fosfor je důležitým prvkem pro výživu a růst rostlin, podle Pittera (2009) jsou však jen desítky procent z celkového množství obsaženého ve vodách využitelné řasami.

V jezerech a vodních nádržích podléhá P vertikální stratifikaci, která je důsledkem chemických, biochemických a sorpčních procesů. Během roku dochází k periodickým změnám v rozmístění P, svou roli hraje nejen sorpce na nové sedimenty a desorpce z nich, ale (především v eutrofizovaných vodách) i inkorporace P do nově vytvořené biomasy a jeho zpětné uvolnění do vody při rozkladu biomasy (Pitter, 2009).

3.2. Těžké kovy

Těžké kovy, jejichž zdrojem může být zemědělský odpad a hnojiva, jsou například: Be, Cd, Pb, Ni, As, Hg aj. (Květ, 1974). Některé z těchto kovů jsou toxické i v malých koncentracích, akumuluji se v těle, jsou rakovinotvorné nebo se hromadí v potravním řetězci.

Ve stopovém množství nalezneme ve vodách přirozeně takřka všechny kovy v závislosti na geologických podmínkách, jež jsou jejich primárním zdrojem (Beneš, 1994). K obohacení dochází stykem vody s půdou a horninami. Velké koncentrace kovů bývají většinou antropogenního původu a jsou spojeny zejména s těžbou a zpracováním rud, se zemědělskou činností či odpadními vodami. Mezi zemědělské činnosti, jejichž příčinou je kontaminace vod toxickými kovy, patří zejména nevhodné užívání zemědělských hnojiv a přípravků na hubení škůdců a ochranu zemědělské plodiny. V podobě roztoků pak tyto kovy putují do vody a půdy, odkud se potravním řetězcem dostávají do těl živočichů. Těžké kovy působí na živé organismy toxicky, obzvláště nebezpečné jsou Hg, Pb, As, Se, Cd, Be, Cu, Zn, Ni, Ba, V a Ag, které zabraňují růstu organismů a činnosti enzymů (Banýr, 1999). Tyto kovy omezují i samočisticí schopnost vody. Jsou příčinou vzniku akutních i chronických onemocnění živočichů. Jejich množství je ve vodách zpravidla nízké, a proto hrozí zejména onemocnění chronická. Některé kovy, zejména As, Cd, Cr, Ni aj., jsou karcinogenní a mohou být i teratogenní, tedy ovlivňovat zdravý vývoj zárodků a způsobovat vrozené vady (Pitter, 2009). Další nebezpečnou vlastností mnohých kovů je jejich schopnost biokumulace i kumulace v sedimentech (Grünwald, 1999). Z toho vyplývá, že stanovení kovů v kapalné fázi nevystihuje celkové znečištění vodního prostředí. Kumulační koeficienty, udávající kolikrát je obsah kovu v organismu větší než v okolním prostředí, se totiž pohybují od několika set až do statisíců (Pitter, 2009). Pro objektivní posouzení míry znečištění prostředí je tedy nutné stanovení kovů v kapalné i pevné fázi, včetně rostlinných a živočišných těl.

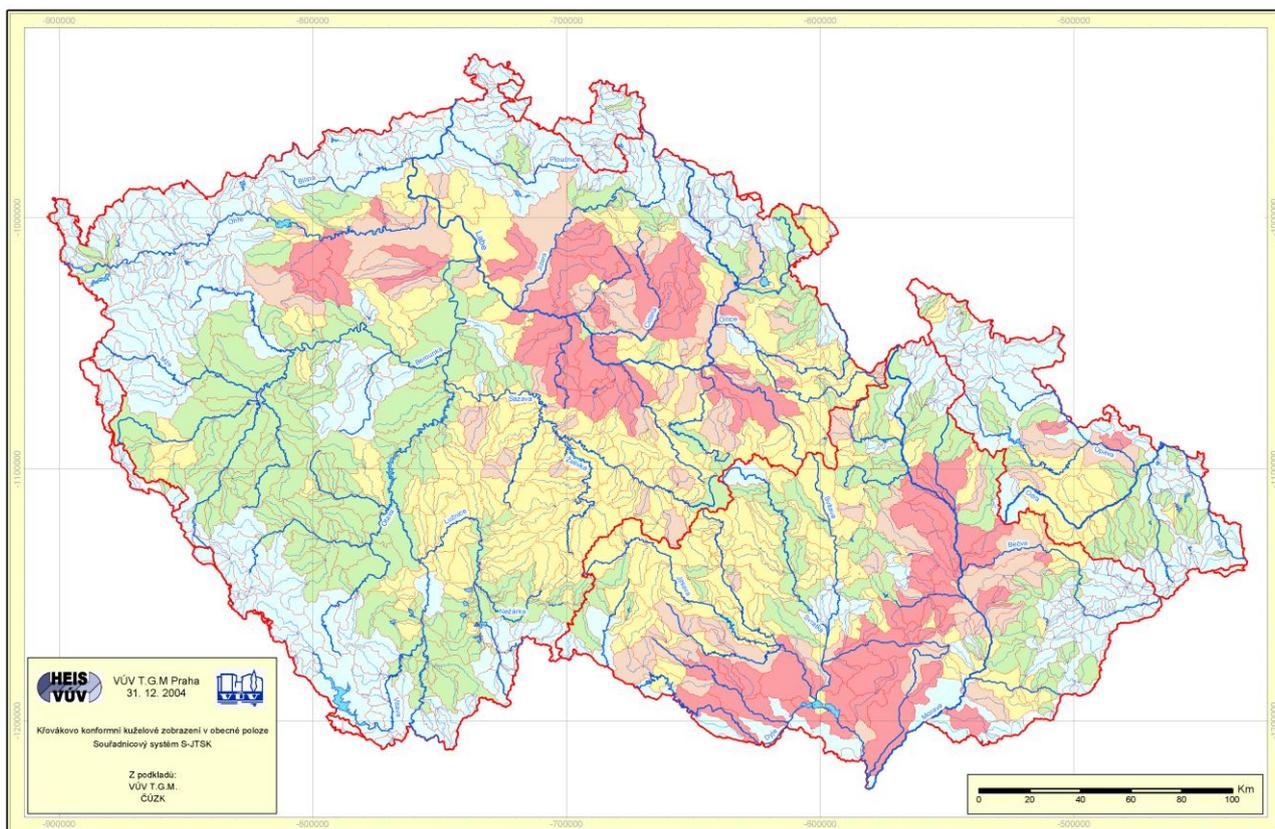
Toxicita kovů závisí na hodnotě pH, teplotě a celkovém složení vody, které má vliv na formu výskytu kovu (Grünwald, 1999). Zpravidla více toxické jsou jednoduché ionty nežli organické a anorganické komplexy (Pitter, 2009).

Z hlediska účinků příslušného kovu na organismus je nutné brát zřetel na to, jak velké množství organismus přijímá, jestli jej v sobě akumuluje, kolik ho vylučuje a zda je účinek kovu v těle biochemickými ději posílen, či naopak utlumen (Beneš et al., 1994). Projevy toxicity kovů jsou různé: například některé kovy mají velkou afinitu k vazbě s aminoskupinami, či thiolovými skupinami (reaktivní skupina enzymů), jiné se kombinují s látkami tvořícími buněčnou stěnu a mění tak její propustnost (např. Ag, Cd, Cu, Hg, Pb, U) (Pitter, 2009). Podle Grünwalda (1999) vzrůstá toxicita kovů v řadě: Mn- Zn- Co- Cd- Pb- Cu- Hg.

3.3. Pesticidy

Dalšími kontaminanty vod jsou pesticidy. Jde o syntetické přípravky používané člověkem k hubení škůdců a ochraně zemědělské produkce. Ačkoliv je většina z nich toxická a zdraví škodlivá, jsou stále vyráběny a používány vzhledem k nutnosti zajistit dostatečný přísun potravin pro obyvatelstvo.

Důležitým znakem většiny pesticidů je jejich stálost a odolnost proti biologické degradaci. Jsou těžko rozložitelné a ke kontaminaci stačí velmi malé množství ($0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ látky ve vodě) (Banýr, 1999). Mnohé z pesticidů jsou látky karcinogenní a mutagenní s širokým polem působnosti napříč celou rostlinnou i živočišnou říší. S postupem času a objevem nových skutečností jsou i některé látky z řad pesticidů, které byly dříve považované za neškodné, zařazeny mezi rizikové kontaminanty - příkladem může být nechvalně známé a dnes již v mnohých zemích zakázané DDT. Podrobnější informace o pesticidech jsou popsány v kapitole 4. 2. Pesticidy a 6. 2. Jevy způsobené pesticidy.



Obrázek 2: Vstupy sumy pesticidů do půdy na povodí útvarů povrchových vod

Legenda: červená oblast: vstupy sumy pesticidů převyšují 1kg/ha/rok, růžová oblast: vstupy sumy pesticidů jsou mezi 0,75- 1,00kg/ha/rok, žlutá oblast: vstupy sumy pesticidů jsou mezi 0,50-0,75kg/ha/rok, zelená oblast: vstupy sumy pesticidů jsou mezi 0,25-0,50kg/ha/rok, světlá modrá oblast: vstupy sumy pesticidů nepřevyšují 0,25kg/ha/rok

(Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>)

4. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ VOD

Znečištění způsobené zemědělskou výrobou lze rozdělit na bodové a plošné (Tlapák, 1992).

Hlavními zdroji znečištění vod těžkými kovy, sloučeninami dusíku a fosforu či pesticidy jsou:

- průmyslová hnojiva
- silážní a senážní šťávy
- močůvka
- kejda skotu a prasat
- samotné pesticidy
- odpadní vody z jednotlivých zemědělských provozů
- motorová paliva
- topné oleje

(Tlapák, 1992)

4.1. Hnojiva

Pro zajištění potravy rostoucímu počtu obyvatel je nutný nárůst zemědělské produkce. Tomu napomáhá i užívání zemědělských hnojiv, které zaručuje vyšší výnosy na stejnou užitou plochu. Prioritou je využití půdního pokryvu se zvýšením produkce při současném respektování plynulého koloběhu látek, zachování rovnováhy a biologické rozmanitosti v krajině. Podle Schrödera (2011) je nezbytně nutné najít optimální vztah mezi přijatelně vysokou produktivitou na hektar, velikostí oseté půdy a dostatečným a zároveň přiměřeným množstvím živin v půdě.

Rozdělení hnojiv

Podle vzniku a původu dělíme hnojiva na organická, organicko-minerální a průmyslová (Jůva et al., 1981).

4.1.1. Statková hnojiva

Organická a organicko-minerální hnojiva, souhrnně označována jako statková, jsou méně škodlivá (s výjimkou kejdy) než hnojiva průmyslová, jelikož postupným rozkladem organické hmoty dochází k uvolnění dusíkatých látek, které tak mohou být rostlinami postupně využity (Tlapák, 1992).

Organická hnojiva

Hlavní složkou organických hnojiv jsou organické látky rostlinného či živočišného původu. Velká část těchto látek je škodlivá z hygienického a epidemiologického hlediska. Jsou nositeli značného množství virů, bakterií a plísní, které se při hnojení dostávají do půdy i vody. Část těchto organismů může být původcem infekčních chorob. Hmotnost bakterií v čerstvém hnoji hovězího dobytka je 9,20%, u koňského hnoje je to 15,33% a u ovčího až 27,27% z celkové hmotnosti (Jůva et al., 1981). S organickými hnojivy se do půdy dostává i amoniak $[NH_3]$, který se zde hromadí jako uhlíčan amonný. (O účincích amoniakálního dusíku je více řečeno v kapitole 6.1 Jevy způsobené amoniakálním dusíkem.)

A) Siláž

Konzervaci plodin za nepřístupu vzduchu ve žlabových či věžových silech vzniká siláž. Silážní šťávy obsahují zbytky organické hmoty, buněčnou tekutinu, konzervační přísady a vodu a jejich množství je závislé na druhu silážované plodiny, její vlhkosti a způsobu silážování. Podle Tlapáka (1992) mohou tyto šťávy tvořit 5 až 30% siláže.

Ve vodách podléhá většina organických látek biochemické oxidaci, což je proces spojený se spotřebou kyslíků. Tento děj probíhá při biologickém čištění vod, jakožto součást samočisticí schopnosti vody. Z toho důvodu se vyjadřuje koncentrace organických látek často údajem o spotřebě kyslíku na jejich oxidaci. Podle Pittera (2009) je základními nepřímými metodami pro určení organických látek ve vodě stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK), biologické spotřeby kyslíku (BSK) a organického uhlíku.

Silážní šťávy mají vysoké hodnoty BSK (biochemická spotřeba kyslíku: $5- 8 \cdot 10^4 \text{ g.m}^{-3}$) i CHSK (chemická spotřeba kyslíku: $3- 11 \cdot 10^4 \text{ g.m}^{-3}$) a velmi vysoký je i celkový obsah dusíku ($1.6- 2,2 \cdot 10^3 \text{ g.m}^{-3}$) a fosforu ($1,1- 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-3}$) (Tlapák, 1992). Navíc jsou silážní šťávy značně znečištěny bakteriálně, proto jsou velkým rizikem pro povrchové i podzemní vody. Při úniku silážních šťáv do povrchových vod dochází k narušení kyslíkového režimu toku, voda zapáchá a tvoří se podmínky pro eutrofizaci.

Chuť pitné vody je silážními šťávami ovlivněna i při zředění 1: 10 000 (Tlapák, 1992), a jelikož i v malých koncentracích mění chemické i biologické vlastnosti vod (umožňuje rozvoj železnatých a manganových bakterií), je nutné brát při návrhu staveb na uskladnění siláže ohledy na blízké vodní zdroje. Při výstavbě silážních staveb je nutné řídit se Vyhláškou Ministerstva zemědělství č. 191 ze dne 7. května 2002 a § 11 Stavby pro konzervaci a skladování siláže a silážních šťáv. Silážní šťávy je třeba shromažďovat ve sběrných jímkách a pravidelně vyvážet na pole, přidávat do závlahové vody nebo uměle čistit, přičemž je nelze vypouštět na odvodněných plochách a pochopitelně ani v ochranných pásmech.

B) Močůvka

Močůvka a kejda skotu, prasat a drůbeže má také vysoké hodnoty BSK (biochemická spotřeba kyslíku), je silně organicky znečištěna a obsahuje mimořádně vysoké koncentrace amoniakového dusíku (N-NH_3) 1000 až 7 500 mg/l (Pitter, 2009). Znamená tak nebezpečí pro kvalitu vodního zdroje, a je proto nutné budovat nepropustné jímky s detekčním zařízením signalizujícím případné úniky.

C) Kejda

Ke znečištění dochází též při použití kejdy na zemědělské plochy. Podle Tlapáka (1992) je hlavní riziko kontaminace vod spojeno s nadměrným dávkováním, kdy se kejda hromadí na povrchu půdy. Při dešťových srážkách je splachována do vodních toků a infiltrací se dostává i do vod podzemních.

Organicko-minerální hnojiva

Komposty jsou organicko-minerální hnojiva. Jsou přirozenými zemními hnojivy, produkty mikrobiální přeměny různých rostlinných a živočišných odpadních látek a zdrojem humusu. Humus je produktem rozkladu organických látek, především bílkovin, a komplikované syntézy, která probíhá za účasti protolytických enzymů vylučovaných mikroorganismy (Jůva et al., 1981). Při vzniku humusu dochází ke štěpení bílkovin a vzniku aminokyselin, jejichž deaminací vzniká amoniak [NH_3]. Hlavní složkou humusu jsou huminové látky, což jsou vysokomolekulární cyklické sloučeniny organických látek skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin (Grünwald, 1999). Fenoly nejsou příliš toxické pro vodní organismy. Nejcitlivější na tyto organické sloučeniny jsou ryby. Chuť rybiho masa je fenoly ovlivněna, i když nebyla překročena hranice toxicity pro ryby ($X-X0 \text{ mg/l}$). Fenolová chuť je v mase ryb zaznamenána již při koncentraci fenolů ve vodě v setinách až desetínách mg/l (Pitter, 2009).

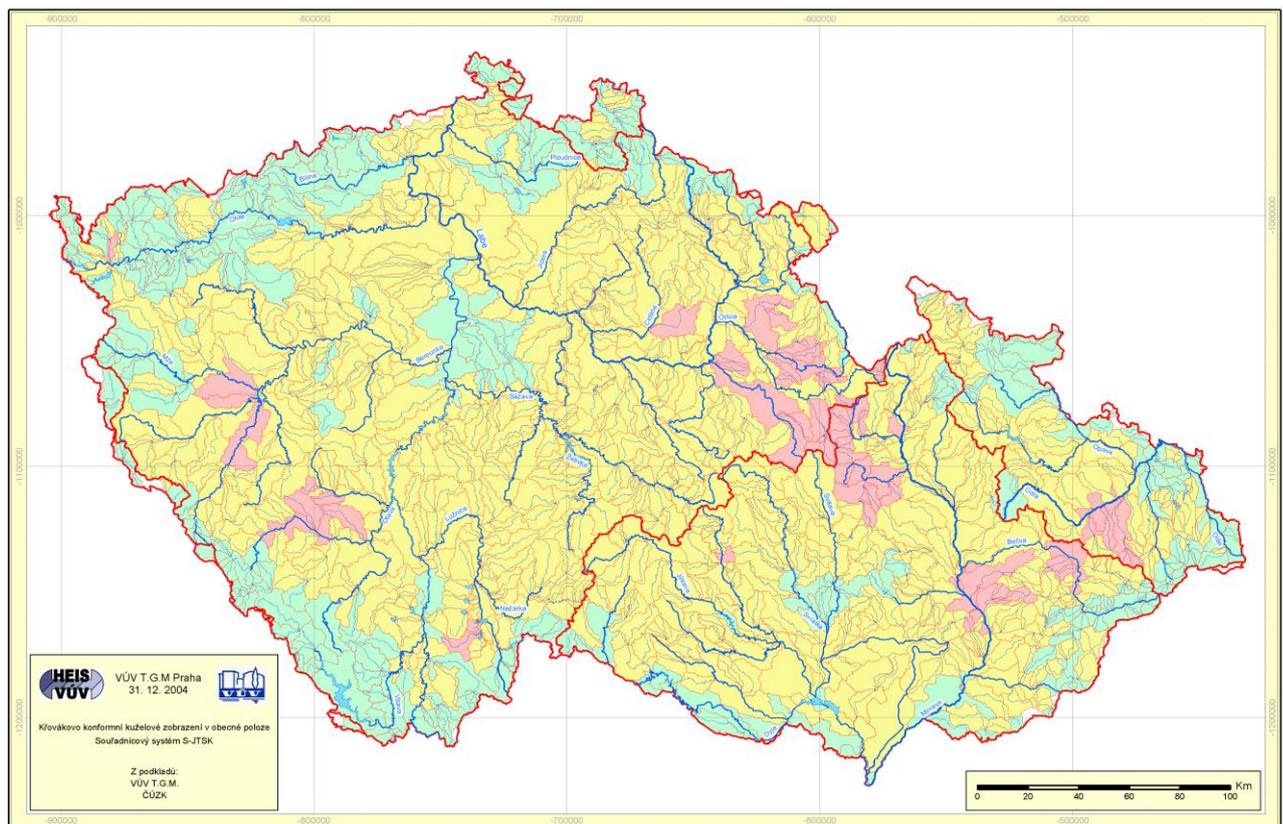
Maximální koncentrace fenolů ve vodě se tak musí řídit i tímto faktem, nejen škodlivostí pro vodní organismy. Přípustná koncentrace se liší v závislosti na druhu fenolu (jednosytné a mnohosytné) a na způsobu využití vody. Ve vodárenských tocích je imisní standard pro jednosytné fenoly $0,5\mu\text{g/l}$ podle nařízení vlády č. 229/2007 Sb. v ostatních vodách pak $5\mu\text{m/l}$.

Komposty jsou tedy nositeli huminových látek a velkého množství mikroorganismů, které mohou být zdrojem infekčních onemocnění. Huminové látky jsou látkami komplexotvornými. Mají vliv na koncentraci, distribuci a formu výskytu kovů ve vodách. Ve vodním prostředí jsou nežádoucí, jelikož podporují vyluhovatelnost kovů z dnových sedimentů a brání při jejich odstraňování z vod srážením, adsorpcí a oxidací (Grünwald, 1999). (Více v následujících kapitolách).

4.1.2. Průmyslová hnojiva

Průmyslová hnojiva jsou velmi dobře rozpustná a mohou být snadno infiltrována srážkami do podzemní vody i vyplavena či spláchnuta do vody povrchové, což má za následek nepříznivý vliv na kvalitu vodních zdrojů. Nejzávažnější znečištění jsou způsobena dusíkatými hnojivy na bázi dusičnanů. Tyto sloučeniny jsou schopny navázat se na sorpční část půdy a při průniku srážkové vody tak lehce infiltují do vody podzemní, proto jsou podle Tlapáka (1992) pro vodní zdroje příznivější hnojiva s amoniakálním N.

Průmyslová hnojiva jsou jednoduchá i vícesložková. Mezi jednoduchá patří dusíkatá, fosforečná, draselná, hořečnatá a vápenatá, vícesložková tvoří jejich kombinace.



Obrázek 3: Vstupy celkového dusíku do půdy na povodí útvarů povrchových vod

Legenda: růžová oblast- vstupy celkového N převyšují 60kg/ha/rok , žlutá oblast- vstupy celkového N jsou mezi $40\text{--}60\text{kg/ha/rok}$, světle modrá oblast- vstupy celkového N nepřevyšují 40kg/ha/rok
(Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>)

A) Dusíkatá hnojiva

Dusíkatá hnojiva lze rozdělit podle formy N, která se v nich vyskytuje (Jůva et al., 1981).

Dusík v amoniakové formě

Dusíkatých hnojiv s amoniakovou formou N je několik: bezvodý amoniak, čpavková voda a síran amonný (Jůva et al., 1981). Bezvodý amoniak se v půdě za příznivých vlhkostních podmínek syntetizuje na amonný kationt a na hydroxilovou skupinu (Grünwald, 1999). Za oxidických podmínek je amoniakový N ve vodách nestálý. Nitrifikací, což je způsob biochemické oxidace, přechází na dusitany $[\text{NO}_2^-]$ až dusičnany $[\text{NO}_3^-]$ díky činnosti organismů. Tato forma N je nezbytná pro tvorbu nové biomasy mikroorganismů (Pitter, 2009).

Síran amonný je rovněž zdrojem amonného kationtu a také aniontu síranu, jejichž část zůstává v půdním roztoku.

Dusík v ledkové formě

Průmyslová hnojiva s ledkovou formou N obsahují N jako nitrátový iont $[\text{NO}_3^-]$, který v půdě snadno migruje, a proto znamená vyšší míru rizika pro znečištění vod než amoniaková forma (Jůva et al., 1981). Maximální přípustná koncentrace dusičnanů $[\text{NO}_3^-]$ ve vodách je 50 mg/l. Podobně jako u ostatních průmyslových hnojiv je jeho použití zakázáno v ochranných pásmech.

Hnojiva, ve kterých se nacházejí obě formy N (N amoniakový a nitrátový), poskytují nejvyšší možnou míru využití obou iontů obsahujících N a slučují dobré rysy obou hnojiv. Účinkují velmi rychle, tak jako dusičnany a zároveň povolna jako amoniaková hnojiva. Jak uvádí Jůva et al. (1981), jsou ovšem nositeli špatných vlastností obou předešlých typů a jejich aplikace by proto měla být omezena na nejmenší možnou míru.

Dusík v amidové formě

Dusíkaté vápno $[\text{CaCN}_2]$ a močovina $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ jsou agrochemikálie obsahující N v amidové formě. Chemickými a mikrobiálními procesy vzniká z dusíkatého vápna v půdě uhličitán vápenatý $[\text{CaCO}_3]$ a kyanid, který se přijetím molekuly vody za působení mikroorganismů stává močovinou $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Močovina $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ je pak dále syntetizována na uhličitán amonný $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$. Jako doprovodná sloučenina celého procesu vzniká kyanamid $[\text{H}_2\text{CN}_2]$, který je pro vody krajně škodlivý- 1 kg kyanamidu může znehodnotit až 100 000 m³ pitné vody (Jůva et al., 1981). Dusíkaté vápno se tedy nesmí používat v celé vodosběrné oblasti. V půdě močovina $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ podléhá hydrolyze a je štěpena za pomoci enzymu ureázy na amoniak $[\text{NH}_3]$ a kyselinu uhličitou $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ (Grünwald, 1999).

B) Fosforečná hnojiva

Mezi průmyslová hnojiva patří také hnojiva fosforečná. Podle jejich rozpustnosti ve vodě či slabých kyselinách je možné je dělit na lehko, mírně a těžko rozpustné. Lehko rozpustné jsou superfosfáty-dihydrogenfosforečnan vápenatý $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, ve kterých je na kationt vápníku $[\text{Ca}^{2+}]$ vázána kyselina fosforečná ve formě dihydrogenfosforečnanového aniontu $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, obsahují také fosforečnan amonný $[(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4]$. Thomasova moučka a termofosfáty jsou ve vodě jen mírně rozpustné, ale snadno se rozpouštějí v 2% kyselině citrónové (Jůva et al., 1981). Surové fosfáty jsou těžko rozpustná hnojiva a rozdělují se podle rozpustnosti v silných minerálních kyselinách. Stupeň ohrožení vodního zdroje hnojivem stoupá spolu s jeho rostoucí rozpustností ve vodě. Nejvíce rizikové jsou tedy superfosfáty, méně Thomasova moučka a nejmenší stupeň ohrožení je spojen se surovými fosfáty, jejichž aplikace je upřednostněna před použitím ostatních dvou fosforečných hnojiv. Mobilita P je silně ovlivněna jeho reakcemi s půdními složkami.

V kyselých půdách je P vázaný na oxidy železa a hliníku, se kterými vytváří málo rozpustné sloučeniny. Významným sorbentem jsou také jílové minerály nacházející se v půdě. V neutrální půdě fosforečné ionty tvoří s vápenatými ionty $[Ca^{2+}]$ těžko rozpustné fosforečnany a i jejich možnost vyplavování klesá, přičemž sorpce P na vápník roste spolu se zvyšujícím se pH. Množství dostupných informací o chování P v alkalických půdách je málo (Pizzeghello, 2011). Celkově lze říci, že jsou fosforečná hnojiva málo vyplavována.

Přehnojování fosforečnými hnojivy znamená pro životní prostředí riziko projevující se hned několika způsoby:

- přehnojená půda ztrácí schopnost zadržovat fosfáty (Sharpley et al., 2001)
- půda je zatěžována i těžkými kovy přítomnými ve fosforečných hnojivech (Beneš, 1994)
- hrozí vytěsnění některých nežádoucích prvků ze sorpčních center aktivních povrchů a zvyšuje se tak jejich mobilita (Beneš, 1994)
- přebytečný P je z půdy snadno vyplavován a kontaminuje tak povrchovou i podzemní vodu
- zvýšení koncentrace P ve vodě může vést až k její eutrofizaci (Sharpley et al., 2001)

V oblastech s intenzivním zemědělstvím, kde jsou neustále používána minerální a organická hnojiva, může dojít k akumulaci P v půdě, nasycení její sorpční schopnosti, pak hrozí ztráty P do vodních toků (Vada et al., 2005). Fosforečná hnojiva zatěžují půdu i těžkými kovy, které obsahují. Podle Beneše (1994) pravidelná aplikace fosforečnanových hnojiv ve větších dávkách má za následek hromadění kadmia $[Cd]$ (průměrně 3-4g/ha), fluoru $[F]$ a stroncia $[Sr]$. Zvýší-li se obsah fosforečnanů v půdě, může dojít k vytěsnění jiných prvků (např.: As, Mo) ve formě aniontů ze sorpčních center aktivních povrchů, čímž dochází ke zvýšení jejich mobility (Beneš, 1994). V mnoha případech nejsou rostliny schopny využít veškeré dodané živiny, a tak je podle Schrödera (2011) značná část P z použitého hnojiva v půdě nakonec neaktivní. Nadbytečný P může způsobit kontaminaci půdy a povrchových vod

Takovýto způsob použití fosforečných hnojiv není trvale udržitelný, jelikož zásoby fosilních fosfátových hornin jsou vyčerpateľné. (Schröder, 2011). Podle Schrödera (2011) by zásoby vysoce kvalitní fosfátové horniny, které jsou snadno přístupné, mohly být vyčerpány do 50 až 150 let. Jak uvádí Cordell et al. (2009) rozhodujícím okamžikem by měl být již rok 2035, po němž by měla poptávka po fosfátové hornině převýšit nabídku. Je možné odložit vyčerpání fosilních zásob P, a to především zefektivněním procesu hnojení (i dalších klíčových fází výroby potravin a jejich spotřeby), jež by mělo za následek snížení globální poptávky po fosilních horninách (Cordell et al., 2009).

C) Draselná hnojiva

Draselné soli, které jsou uloženy na dně prehistorických moří, jsou využívány pro výrobu draselných hnojiv: sylvínu, karnalitu, kainitu, kieseritu a dalších (Jůva et al., 1981). Podle toho, zda je draselný kationt $[K^+]$ vázaný na chloridový iont $[Cl^-]$, nebo na síranový iont $[SO_4^{2-}]$ dělíme draselná hnojiva na chloridová a síranová. S chloridovými hnojivy, jakými jsou například kainit, draselná sůl či Kamex, je půdě dodáván chlór, který je hlavním kontaminantem těchto hnojiv. Toleranční hranice chloridů je 100 mg/l v pitné vodě. U hnojiv síranových je hlavní škodlivinou síranový aniont $[SO_4^{2-}]$. Mezi síranová hnojiva patří reformkali či síran draselný. Síranová draselná hnojiva jsou v porovnání s dusíkatými či fosforečnanovými hnojivy šetrnější k životnímu prostředí (Jůva et al., 1981). Síranový aniont $[SO_4^{2-}]$ může podle Vyhlášky č. 252/2004 Sb. stanovující hygienické požadavky pro pitnou vodu dosahovat až 250 mg/l, aniž by šlo o nežádoucí koncentraci.

Fosforečná a draselná hnojiva je možné používat pro tzv. hnojení zásobné. Tato hnojiva mají v půdě větší stabilitu a je tedy možné aplikovat je do půdy zásobně na celou vegetační dobu (Zachar et al., 1987). Naproti tomu dusíkatá hnojiva není možné aplikovat zásobně. Při půdních reakcích vznikají vždy látky pohyblivé (dusičnany), které nejsou-li rostlinami ihned spotřebovány, lehkou přecházejí do půdního roztoku a poté z půdy unikají. Hnojení dusíkatými hnojivy proto musí mít krátkodobý charakter.

Hořčík [Mg] může být součástí draselných i vápenatých hnojiv. Jelikož umělým zvyšováním koncentrací živin v půdách klesá obsah Mg, začínají se více používat hořečnatá hnojiva. Hořčík je z půdy vyplavován asi desetkrát méně než vápník [Ca] (Jůva et al., 1981). Podle platné Vyhlášky č. 252/2004 Sb. je Mg i Ca v pitné vodě žádoucí. Minimální koncentrace Mg v pitné vodě by měla být alespoň 10mg/l, doporučená koncentrace je 20-30 mg/l.

Hořčík se snáze sorbuje a dochází k výměně iontů při styku vody s horninami a některými jílovými minerály. Proto bývá ve vodě zpravidla méně obsažen nežli Ca (Pitter, 2009).

D) Vápenatá hnojiva

Mletý vápenec [CaCO_3] a dolomit [$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$] jsou vápenatá hnojiva minerální povahy. Vápník zlepšuje fyzikální, biologické i chemické vlastnosti půdy, zvyšuje její pH (Beneš, 1994), čímž dochází ke snížení obsahu nežádoucích železitých a manganitých kationtů [Fe^{3+} a Mn^{2+}], a srážení huminových kyselin na nerozpustné humáty (Jůva et al., 1981).

E) Vícesložková hnojiva

Vícesložková hnojiva jsou většinou NPK (obsahují dusík, fosfor a draslík v různém poměru) či pak méně NP (obsahují jen dusík a fosfor). V hnojivech typu NP je N přítomný buď v nitrátové, nebo amoniakové formě, jejich nepříznivé působení je tedy podobné jako u dusíkatých hnojiv. Základem hnojiv typu NPK je fosforečnan amonný [$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$] a podle Jůvy et al. (1981) je jejich škodlivý účinek mírnější.

Nadměrné dávkování průmyslových i statkových hnojiv a jejich časová či technicky nevhodná aplikace působí v krajině značné škody. Veškerá průmyslová hnojiva se nesmějí používat v ochranných pásmech obou stupňů, vyjímaje vápenatá hnojiva, která jsou minerální povahy. Dochází ke znehodnocování zdrojů pitné i tekoucích vody a k hospodářským ztrátám na živinách. Při správném použití hnojiv se aplikované látky podílejí jen malým množstvím na kontaminaci povrchových i podzemních vod, jak se vyjádřili i představitelé organizace FAO (Organizace OSN pro výživu a zemědělství) (Jůva et al., 1981). Podstatný vliv na kontaminaci vodních zdrojů mají splachy, výluhy a špatná aplikace hnojiv (především živočišných exkrementů) do půdy. Tento fakt ukazuje na stěžejní vliv geomorfologie a erozních podmínek půdního pokryvu. Je tedy třeba řídit se metodologickými pokyny zpracovanými na základě modelů pro transportní procesy v různých podmínkách.

4.2. Pesticidy

Pesticidy jsou člověkem vytvořené chemické přípravky určené k ochraně kulturních rostlin proti živočišným škůdcům a plevelům. Podle specifika ochrany se dělí na insekticidy chránící proti hmyzu, fungicidy, které ochraňují rostliny proti houbám, herbicidy hubící plevel, rodenticidy, které chrání rostliny proti hlodavcům, a řadu dalších druhů.

Jelikož pesticidy zabraňují ztrátám na výnosech a snižují nároky na lidskou práci, je jejich používání velmi rozšířeno a to i přesto, že jsou pro své specifické vlastnosti přírodou špatně přijímány. Pesticidy se nezúčastňují látkové přeměny, jsou těžko rozložitelné a akumulují se v půdě i v tělech živých organismů. Odbourání těchto látek není snadné a je tedy nutné předcházet zbytečnému zamoření půdy a poté i vodních zdrojů. Podle Tlapáka (1992) je klíčový výběr vhodného typu biocidu (využívat jen ty, které jsou snáze odbouratelné), omezení a kontrola jejich aplikace a zpřísnění předpisů pro jejich použití.

Pesticidy jsou obvykle toxické a mají často mutagenní, alergenní, karcinogenní a teratogenní účinky (Pitter, 2009). Některé z nich nemusí být toxické, ale mohou způsobovat pach vody i změnu její barvy (např. simazin či atrazin) (Grünwald, 1999), což je nežádoucí. Jsou také velmi stálé a odolné proti biologické degradaci (viz níže).

Je registrováno přes 800 chemických sloučenin, které působí biocidně. Existují pesticidy s různými účinnými látkami: organochlorové sloučeniny, organofosfáty, karbamáty (sloučeniny karbamidových kyselin), karbamidy (sloučeniny na bázi močoviny), pyrethroidy, triaziny a diaziny, azoly, aniliny, fenoly, sloučeniny na bázi kovů, karboxylových sloučenin a další. Pesticidy tedy mohou být organické i anorganické látky, přičemž organické značně převažují. Aktivní anorganickou složkou je nejčastěji měď, rtuť, astat, fluor nebo elementární síra.

Mezi nejznámější organochlorové pesticidy patří dichlordifenylethery (DDT, methoxychlor, aldrin, aj.) cykloidy (chlodran, dieldrin, aj), hexachlorcyklohexany (lindan) a další. Většina Mezi organofosforové pesticidy se řadí především deriváty kyseliny fosforečné. Jinak může jít o chinony, substituované fenoly aj. (Pitter, 2009). Stálost pesticidů závisí na jejich chemickém složení. Maximální stálost vykazují organofosforové sloučeniny v kyselém prostředí (Grünwald, 1999). I chlorované insekticidy jsou velmi stálé a zůstávají součástí prostředí po velmi dlouhou dobu. Maximální stálost fenuronu (patřící mezi karbamidy) je 1,2 měsíce, u hexachlorcyklohexanu však jde o 10 i více let. (Grünwald, 1999).

Crompton (1997) uvádí, že mezi chlorované hydrogenuhličitany, jež jsou jedny z dnes používaných insekticidů, patří například:

- 1,1,1- trichlor- 2,2- bis(*p*-chlorfenyl)ethan, známý pod názvem DDT
- 1,1- dichlor- 2,2- bis(*p*- chlorfenyl)ethen
- polychlorované bifenyly (PCB)
- hexachlorbenzen
-

Polychlorované bifenyly patří mezi sledované kontaminanty. Všechny PCB jsou charakterizovány čtyřmístným číslem: první dvě číslice označují typ molekuly (12 představuje bifenyl, 54 terfenyl a 25 a 44 jejich kombinaci), další dvě číslice pak hmotnostní procento chloru. Polychlorované bifenyly jsou většinou prodávány pod zavedenými jmény například: Arochlor, Aroclor, Pyoclor, Pyanol, atd. (Crompton, 1997).

Tabulka 1: Obecné imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod pesticidy, podle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb., (Pitter, 2009)

Pesticid	$\rho/\mu\text{g/l}$	Pesticid	$\rho/\mu\text{g/l}$
Aldrin	0,005	Hexachlorcyklohexany (suma)	0,05
Arochlor	0,1	Chlorpyrifos	0,01
Atrazin	0,5	Isodrin	0,01
DDT (suma)	0,05	Isoproturon	0,3
Desethylatrazin	0,5	Lindan	0,02
Dichlorvos	0,001	Malathion	0,02
Diuron	0,4	Parathion-ethyl	0,005
Dieldrin	0,01	Parathion-methyl	0,01
Endosulfan	0,01	Pentachlorfenol	0,4
Endrin	0,01	Pentachlorbenzen	0,02
Fenitrotjion	0,02	Simazin	1,5
Fenthion	0,02	Tributylstannan	0,001
Hexachlorbutadien	0,1	Trifenylstannan	0,000 4
Hexachlorbenzen	0,01	Trifluralin	0,06

(Pitter, 2009)

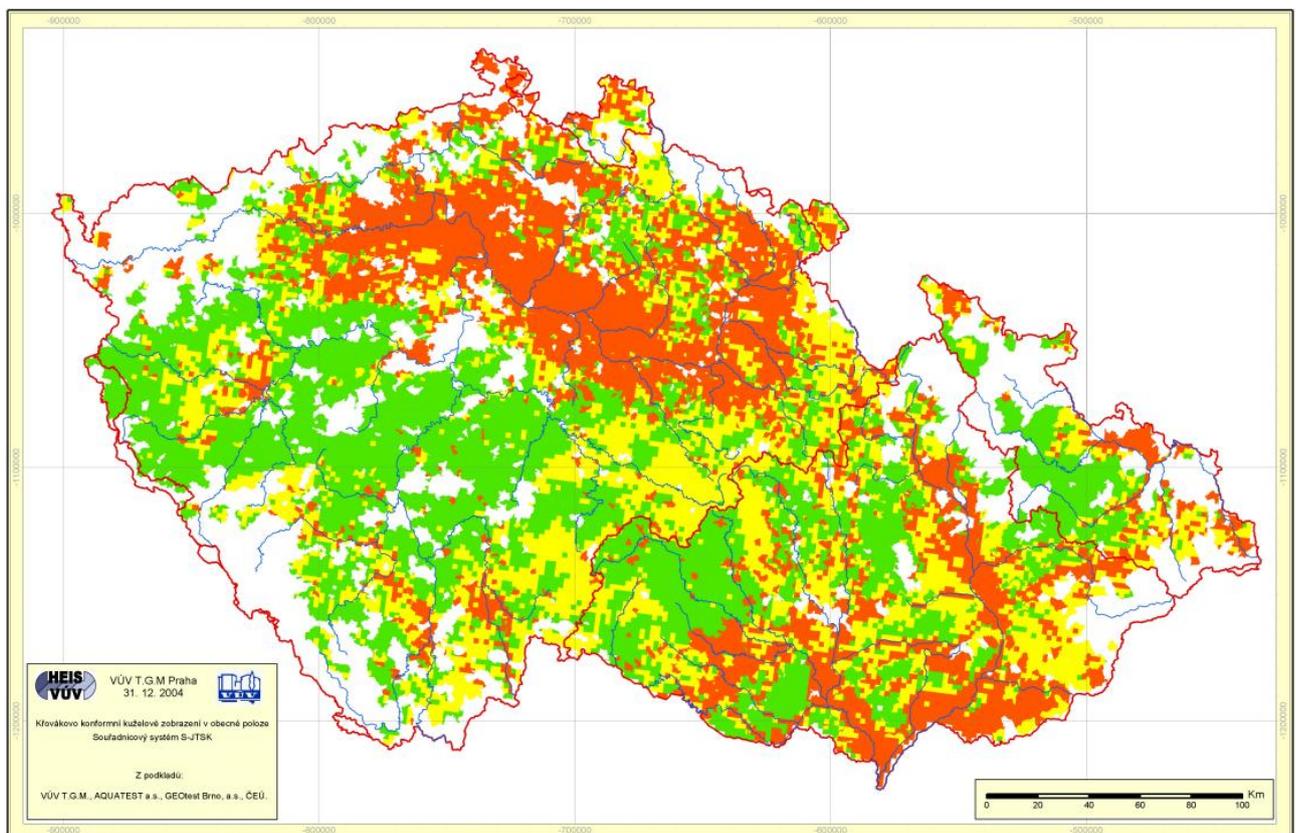
Ke kontaminaci životního prostředí dochází nejen při přímé aplikaci pesticidů popraškem či postřikem, ale i při jejich následných účincích, zejména vlivem špatné metodiky užití. Znečištění tak nemusí být způsobeno jen vlivem člověka, ale i přírodními vlivy- například zánosem pesticidu větrem na jiné živé kultury, splachem dešťovou vodou do vodních toků a průsakem do podzemních vod (Jůva et al., 1977).

Podobnými způsoby může dojít k zasažení živých organismů pesticidy: mohou být zasaženy přímo při aplikaci, jestliže se nacházejí na ošetřovaném území. Pak jsou pro ně nebezpečné zejména pesticidy s vysokou toxicitou, jakými jsou například organofosfáty, dinoseb, DNOK patřící do skupiny pesticidů tvořených nitrofenoly (jde o 4,6 dinitrokresol) apod. (Pitter, 2009). Ačkoli jsou pesticidy aplikovány na listy rostlin, nakonec se vždy dostanou do půdy, nehledě na pesticidy, jež jsou dodávány přímo půdě. Většina z nich zůstane uložená v povrchových vrstvách půdy (0- 5 cm). Za příznivých podmínek (lehká půda, velké srážky) se mohou dobře rozpustné pesticidy (organofosforové sloučeniny: dichlorvos, parathion-ethyl, malathion, atd.) dostat do větších hloubek. K prosakování málo rozpustných pesticidů (obecně jde o organochlorové látky: DDT, polychlorcyklohexany mezi něž patří např. Aldrin, dieldrin, heptachlor, atd.- jejich použití v ČR je zakázáno, Pitter, 2009) do hlubších vrstev půdy takřka nedochází. Dojde-li k průsaku, pak je tento proces vždy doprovázen rozkladem dané chemikálie. Jak uvádí Jůva et al. (1981), závisí i na času uplynulém mezi postřikem a srážkami. Čím delší tato doba je, tím menší je podíl původního množství pesticidu v povrchových vrstvách půdy i riziko jeho průsaku do spodních vrstev.

Užívání herbicidů na vodní ploše či v její blízkosti vede k rozkladu a hnití postižené vegetace, což může způsobit odkysličení vod (Crompton, 1997). Nejčastějším způsobem, jak se herbicidy do vody dostanou, je jejich přímá aplikace za účelem regulace vodní vegetace. V místech, kde je třeba vodní vegetaci usměrňovat, se herbicidy aplikují buď přímo na vodní hladinu, nebo jsou postřikem rozprašeny na rostlinstvo, z něhož se smytím dostanou do blízké vody. Některé herbicidy zůstanou zabudovány v těle rostlin. Po tom, co rostlina odumře a rozloží se, se herbicid uvolní do vodního prostředí.

Jiným způsobem, jak se tyto chemické látky (polutantů) mohou dostat do vod, je zános větrem do vodního toku při rozprašování postřiku, vyplavování z půdy, nebo kontaminace zetlelymi zbytky vegetace ze siláží. Množství polutantů, které se dostanou vyplavováním z polí je závislé jak na povaze herbicidu, tak na vnějších podmínkách, jakými jsou srážky, typ půdy, charakter terénu. Záleží i na době setrvání herbicidu v půdě. Při aplikaci konkrétního herbicidu je nutné brát v potaz všechny tyto faktory. Podle Cromptona (1997) se tím z každého použití herbicidu stává individuální akce a s informacemi, které mají zobecňující charakter, je třeba zacházet opatrně.

Pro posouzení rizika kontaminace podzemních vod jsou klíčové především hydrogeologické vlastnosti horninového prostředí a pokryvných útvarů. Souhrnně jsou tato kritéria zpracována do map zranitelnosti půdy a horninového prostředí. Tuto metodu je možné použít jen pro hodnocení rizika plošného znečištění, jelikož nemůže postihnout lokální zranitelnost. Mapa zranitelnosti půdy a horninového prostředí vůči atrazinu v sobě zahrnuje kromě prvků z mapy obecné zranitelnosti i schopnost půd vázat na sebe určité skupiny pesticidů (obsah jílovitých částic), sklony terénu, prostředí nenasycené zóny a pH prostředí (Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>).



Obrázek 4: Mapa zranitelnosti půdy a horninového prostředí vůči atrazinu -2-chloro-4-(ethylamin)-6-(isopropylamin)-s-triazin

Legenda: červená- vysoká zranitelnost, žlutá- středně vysoká zranitelnost, zelená- nízká zranitelnost (Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>)

K odbourávání pesticidu v půdě dochází pomocí fyzikálních, chemických, fotochemických nebo mikrobiálních procesů. Poločas rozpadu pak udává rychlost, s jakou došlo k rozložení poloviny z původního množství aplikovaného pesticidu. Tento čas (poločas) může trvat několik dnů, měsíců i let v závislosti na charakteru a množství chemické látky a vnějších faktorech. Příznivými podmínkami pro rychlejší rozklad jsou teplo a vlhko (Jůva et al., 1981). Při rozkladu močovinných pesticidů v přírodě hrají významnou roli i fotochemické procesy. Jak uvádí Grünwald (1999), na přímém slunci klesá aktivita některých z nich, např. aktivita fenuronu klesá za 148 dní na 83%, u diuronu za pouhých 12 dní na 75% jeho původní aktivity.

Velká část pesticidů je sorbována na nerozpuštěné minerální či organické látky. Proto je stanovení jejich obsahu jen v kapalně fázi nedostačující pro posouzení celkového znečištění vodního prostředí. (Pitter, 2009).

V České republice platí pro pitnou vodu požadavky, které vycházejí z evropské směrnice pro pitnou vodu. Nejvyšší mezní hodnota 0,5 µg/l je platná pro součet jednotlivých pesticidů pod podmínkou, že nejvyšší hodnota pro dílčí sloučeninu nepřesáhne 0,1 µg/l. Výjimku tvoří některé organochlorové pesticidy: aldrin, dieldrin, heptanol a heptachlorepoxyd, pro které platí přísnější limit 0,3 µg/l. Požadavky, které jsou kladeny na obsah pesticidů v povrchových vodách, se u jednotlivých pesticidů velmi liší. Podle Pittera (2009) neexistuje dostatek hodnověrných údajů pro jednoznačné určení mezních hodnot pesticidů, a proto je nezbytné brát momentálně uváděné hodnoty pouze jako orientační.

4.3. Odpadní vody ze zemědělských provozů

Intenzifikace živočišné výroby s sebou přináší velké množství odpadů. Zvláště se jedná o tuhé a tekuté výkaly zvířat ve velkokapacitních chovech. V zemědělské malovýrobě byly všechny odpady využívány jako hodnotné hnojivo. Tento tradiční způsob likvidace živočišných odpadů není ve velkochovech v praxi proveditelný. Je nutno přijmout nové způsoby likvidace těchto odpadů, které by vyhovovali z hlediska hospodářského, hygienického i vodohospodářského. Chybné postupy při likvidaci odpadních látek z velkochovů ohrožují jakost půdy a podzemních i povrchových vod.

Živočišné odpady mají významný podíl živin a mohou být znovu použity jako hnojiva, jak tomu bylo v dobách převládající malovýroby. Aby mohly být nově využity v zemědělské výrobě, je zapotřebí zavést jisté technologické postupy. Proces likvidace živočišných odpadů začíná již volbou linky na odstranění odpadů. Ta je vybrána podle způsobu ustájení zvířat. V objektech pro chov skotu s podestýlkou jsou používány oběžné shrnovače chlévské mrvy (Zachar et al., 1987). Z takového objektu je pak hnůj dopraven na polní hnojiště. Při bezstelivovém ustájení jsou odpady z podroštových kanálů vyváděny do směrných nádrží, ze kterých jsou dopraveny do skladovacích nádrží nebo do věží na tekutý hnůj (Zachar et al., 1987).

Při výše zmíněných procesech nejčastěji dochází ke kontaminaci životního prostředí a ke ztrátám na živinách a je tedy nutno dodržovat technologická pravidla (Tlapák, 1992).

Ve většině zemědělských podniků je pro hnojení používána již kejda, která je velmi efektivním hnojivem (Zachar et al., 1987). Při aplikaci kejdy na pole musí být dodržovány vhodné postupy, aby nedocházelo k hromadění kejdy ve svrchní vrstvě půdy, jelikož při srážkách dochází snadno ke splachu a kontaminaci povrchových i podzemních vod (Tlapák, 1992). Dalším způsobem hnojení je aplikace tekutého hnoje do půdy formou hnojivé závlahy. Použití hnojivých závlah je problematické především z důvodu sedimentace tekutého hnoje v potrubí (Zachar et al., 1987).

Tím dochází k postupnému zánosu a zmenšení průtočného profilu potrubí. Vhodnější je tedy použít před aplikací nejprve úpravu, která zahrnuje:

- mechanické oddělení tekuté fáze od pevné (sedimentací, flotací, síty, apod.)
- termické odvodňování
- termicko-chemickou látkovou přeměnu (spalování, pyrolýza)
- chemické přeměny (vločkování, srážení)
- anaerobní biologickou úpravu tekuté fáze
- aerobní biologickou úpravu tekuté fáze
- aerobní biologická úprava pevné fáze

(Jůva et al., 1981)

Jak již bylo řečeno v kapitole o organických hnojivech, obsahují tyto látky velké množství amoniakového N a jsou silně organicky znečištěna (Pitter, 2009). Zemědělské odpady mohou být také nositeli virů, bakterií a plísní, které jsou spolu s ní aplikovány na zemědělskou plochu a dále se šíří do prostředí. Z toho důvodu jsou odpady ze zemědělství škodlivé z hygienického a epidemiologického hlediska. Díky postupnému rozkladu organické hmoty jsou podle Tlapáka (1992) statková hnojiva méně škodlivá než hnojiva průmyslová (viz. 4.1.1. Statková hnojiva)

5. ŠÍŘENÍ KONTAMINACE

Znečištění v zemědělské krajině se šíří různými způsoby: ovzduším, půdou, geologickým podložím a vodou. Rychlost a styl šíření závisí nejen na charakteru znečištění, ale i na médiu, které znečištění nese. Pro tuto bakalářskou práci je důležitý transport kontaminace půdou a vodou.

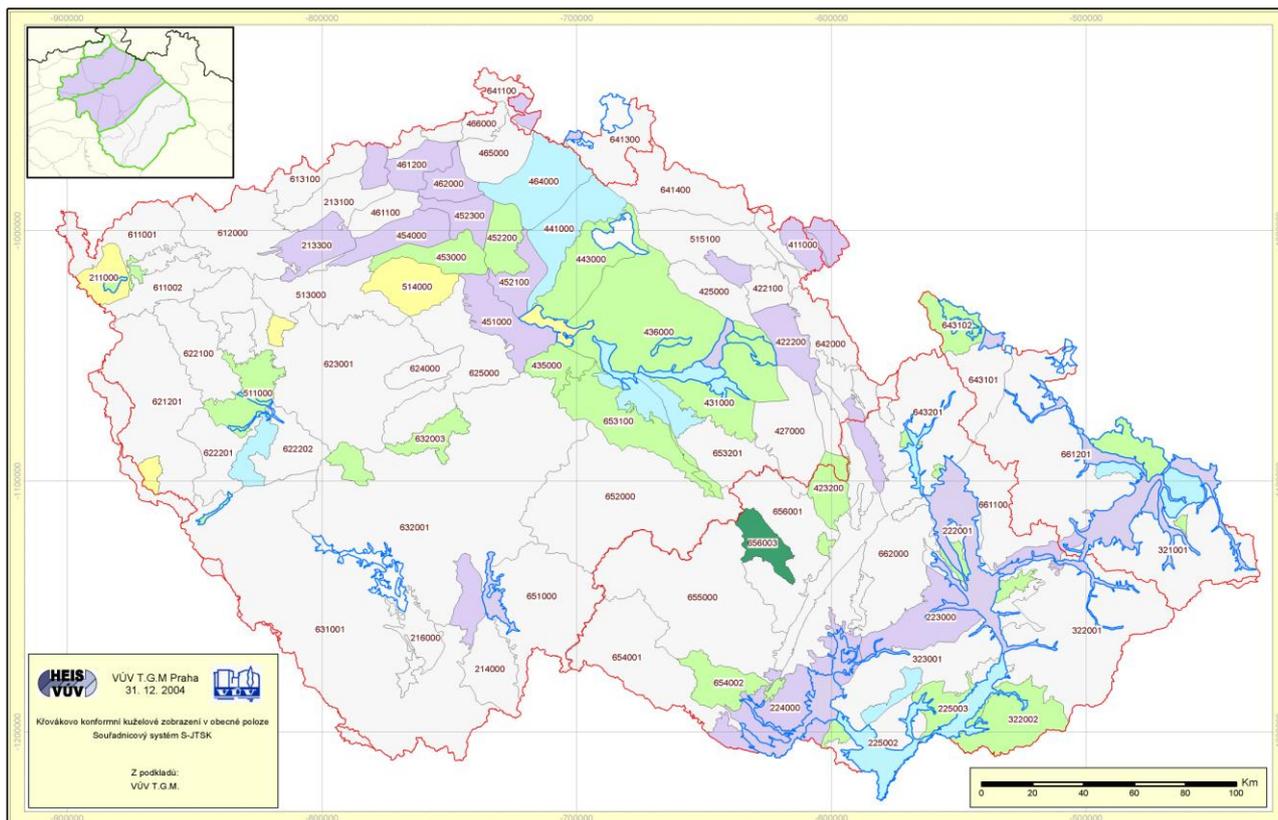
5.1. Šíření znečištění v půdě

Chemické látky aplikované na zemědělské rostliny a půdu se v půdním prostředí částečně hromadí a částečně dochází k jejich transportu. Transport těchto látek půdou můžeme určit buď podle zjednodušených empirických vzorců, nebo jej popsat pomocí matematických modelů.

Úvahy o transportu v nenasyceném prostředí jsou založeny na předpokladu, že hlavní transport probíhá konvekci a šíří se tedy totožným směrem a rychlostí jako roztok v půdě (Tlapák, 1992). Hydrodynamická disperze a vzájemné interakce mezi rozpuštěnou látkou, vodou, vzduchem a půdou jsou další jevy ovlivňující transport látky (např. sorpční procesy).

5.2. Šíření znečištění ve vodách

Předpokladem při transportních procesech je, že dochází k přenosu hmoty, nikoli k její transformaci. Hlavními transportními procesy jsou advekce, disperze, difuze, adsorpce, retardace a rozpad. Adsorpce a rozpad jsou děje na pomezí transportních a chemických procesů.



Legenda		
Svrchní útvary	Hlavní útvary	Hlubinné útvary
nerizikové	nerizikové	nerizikové
plošné znečištění	bodové znečištění	bodové znečištění
bodové znečištění	bodové i plošné znečištění	
bodové i plošné znečištění	kombinace	
kombinace	jiné	

Obrázek 5: Rizikovost útvarů podzemních vod z hlediska chemického stavu – důvody rizikovosti (Hydroekologický informační systém VÚV TGM, <http://heis.vuv.cz/>)

Advekce

Při advekci je kontaminant transportován prostřednictvím proudění vody na základě hydraulického gradientu. Advekce způsobuje posun kontaminantu ve směru proudění vody.

Disperze

Šíření kontaminantu disperzí probíhá díky rozdílné propustnosti, a tedy i rychlosti šíření v různých měřítkách prostředí.

- Na úrovni pórů je nejvyšší rychlost proudění uprostřed póru, touto cestou látka urazí nejdelší vzdálenost
- Na úrovni vrstviček o různé propustnosti: kontaminant prochází nejrychleji vrstvičkou s nejvyšší propustností
- Na úrovni kolektoru: látka nejrychleji putuje zónami s nejvyšší propustností

Disperze je charakterizována disperzivitou α , která je složena ze tří složek:

- podélná disperzivita
- příčná disperzivita
- vertikální disperzivita

Jelikož podélní disperzivita je největší, je hlavní osa kontaminačního mraku ve směru proudění (Šráček et al., 2002)

Výsledkem disperze je naředění kontaminantu.

Hodnota disperzivity není konstantní a je závislá na rozsahu migrace (Šráček et al., 2002). Transport na delší vzdálenost přináší i větší heterogenitu prostředí, čímž se zvětšují rozdíly v propustnosti a rychlost proudění. Disperzivita dosáhne konstantní hodnoty až po tom, co kontaminant urazí velkou vzdálenost a setká se s větším množstvím heterogenit.

Difuze

K transportu látek prostřednictvím difuze dochází na základě koncentračního gradientu, může tedy probíhat i ve stojaté vodě. V pórovém prostředí není traektorie difuze přímá, ale zakřivená a koeficient difuze pro pórové prostředí je nižší než koeficient difuze pro volnou hladinu (Šráček et al., 2002). Zda je difuze významná při šíření kontaminantu, či ji můžeme zanedbat, závisí na prostředí.

Disperze společně s difuzí způsobuje rozmazání hranice mezi kontaminovanou a nekontaminovanou zónou, která by účinkem samotné advekce zůstala ostrá. Koeficient hydrodynamické dispreze je parametr spojující disperzi a difuzi.

Adsorpce a retardace

Proces, při kterém dochází k zachycení kontaminantu na povrch pevné fáze, se nazývá adsorpce. Při poklesu koncentrace kontaminantu dochází k jeho uvolnění- desorpci.

Adsorbovaný kontaminant je v porovnání s advekcí zpomalen. Koeficient retardace R vyjadřuje toto zpomalení a jeho hodnota je bezrozměrné číslo ukazující poměr mezi rychlostí proudění vody a advekční rychlostí transportu kontaminantu (Šráček et al., 2002).

Rozpad

Při migraci kontaminantu dochází i k jeho přeměně za vzniku dceřiných produktů. Tento proces se nazývá rozpad. Důležitým pojmem je poločas rozpadu označující dobu, za kterou se rozpadne 50% látky. Rozpad je termín spojený s organickými látkami, u nichž je proměna nevratná. U anorganických látek jde spíše o dočasnou transformaci. Může tedy dojít ke zpětné přeměně za změněných podmínek.

Proces migrace kontaminantu je složitý a závislý na mnoha faktorech. V dnešní době tento problém značně zjednodušuje použití různých typů modelů, které simulují podzemní tok rozpuštěné látky a jeho migraci v rámci nasycené i nenasycené zóny. Mezi takové modely patří podle Bontona (2011) například: MODFLOW/MT3D, Feflow, HydroGeoSphere aj. Častým jevem je i kombinace více druhů modelů, což umožňuje komplexní znázornění problému a jeho řešení. Příkladem může být kombinace WNGM Agriflux numerického modelu s výše zmíněným HydroGeoSphere modelem. WNGM Agriflux pomáhá odhadnout vyluhování N z kořenové zóny (první 1,5m půdy) a HydroGeoSphere je model simulující proudění podzemních vod a transport dusičnanů v podkořenové zóně. Tuto kombinaci pro svůj výzkum používá Bonton (2011).

6. VLIV KONTAMINANTŮ POCHÁZEJÍCÍCH ZE ZEMĚDĚLSKÉ ČINNOSTI NA ORGANISMY A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Tato kapitola je věnována otázce vlivu jednotlivých kontaminantů na životní prostředí a organismy. Některé dopady různých látek již byly podotknuty v rámci jiných kapitol, proto je již neopakují. V úvodu jsou zmíněny úkazy vyvolené působením amoniakálního N. Hlavní zájem je věnován účinku pesticidů na organismy, což je popsáno na konkrétních příkladech. Dalšími charakterizovanými jevy jsou eutrofizace vod, která je velmi významným procesem vyvolaným přemírou živin (N a P), a methemoglobinémie, onemocnění lidí způsobené dusitany. Závěr kapitoly je věnován narušení samočisticí schopnosti vody.

6.1. Jevy způsobené amoniakálním dusíkem

Amoniakální N má toxický vliv na ryby v závislosti na pH. Toxický účinek má nedisociovaný hydrát NH_3 nikoli iont NH_4^+ (Pitter, 2009). Hydrát amoniaku totiž snáze proniká buněčnou membránou (Grünwald, 1999) a jeho nejvyšší přípustná koncentrace pro kaprové a lososové vody je dána nařízením č. 229/2007 Sb. na 0,001 mg/l. Při překročení této hranice se zjišťuje zdroj znečištění.

N-nitrosaminy vznikají interakcí mezi dusičnany a aminy v závislosti na charakteru aminů a převládajících podmínkách. Podle Grünwalda (1999) k této reakci dochází v prostředí gastrointestinálního traktu živočichů. Jak dokazuje Crompton (1997), není tato reakce nutně vázaná jen na sekundární aminy, ale může se pojit i s primárními či terciárními aminy, což značně rozšiřuje prekursorů této nebezpečné reakce.

Jelikož mnoho N-nitrosaminů je toxických a karcinogenních, je jejich vzniku věnována značná pozornost. Na základě experimentů zkoumajících faktory, jež ovlivňují tvorbu dimethylnitrosaminů (N-nitrosaminů) ve vodě a půdě, se podle Cromptona (1997) ukázalo, že ke vzniku dimethylnitrosaminu dochází stejně snadno jak ve sterilním, tak v nesterilním vzorku. To znamená, že dimethylnitrosaminy mohou být tvořeny i bez enzymatické reakce vyvolané mikroorganismy a to i v neutrálním prostředí. Nutno dodat, že za určitých podmínek je činnost mikroorganismů pro vznik N-nitrosaminů důležitá.

6.2. Jevy způsobené pesticidy

Již bylo řečeno, že existuje přes 800 chemických látek s biocidními účinky. Ty v závislosti na svém složení, způsobu aplikace a vnějších faktorech mají různý vliv na celou řadu organismů rostlinné a živočišné říše.

Cukrová řepa, mák, vinná réva, ovocné stromy, jehličnany a mnoho dalších rostlin může být poškozeno nesprávným použitím herbicidů. Tyto rostliny jsou na dané chemikálie citlivé a často jejich působení podlehnou. Symptomy poškození růstovými a dotykovými herbicidy se projeví již po 1-2 dnech. Účinky předávkování půdy perzistentními herbicidy (triaziny, simaziny) se mohou projevit po měsících i letech. Riziková je i změna plevelných společenstev v důsledku mnohaleté aplikace jednoho typu herbicidu. Ten sice vyhubí jeden druh plevelu, zároveň ale umožní přemnožení jiného druhu (Jůva et al., 1981).

Polychlorované bifenyly způsobují velké poškození životního prostředí. Mají vliv na ztenčení skořápek některých ptačích druhů žijících se rybami, jakým je například orel bělohlavý (*Haliaeetus leucocephalus*) (Best et al., 2010). To způsobuje jejich úhyn ještě před vylíhnutím. Polychlorované bifenyly způsobují také pokles jejich reprodukce. Snížením populací některých ptáků může dojít k lokálnímu přemnožení hlodavců a hmyzu.

Mezi perzistentní organické polutanty (POPs) patří velká řada pesticidů (např.: aldrin, dieldrin, DDT, chlornan, hexachlorbenzen, PCB, aj.). Perzistentní organické polutanty se kumulují v tucích a prostřednictvím potravního řetězce se dostávají ke stále vyšším živočichům. Chlorované hydrogenuhličitany, které patří mezi POPs byly nalezeny např. v tělech živočichů žijících v Norsku i v tělech ryb podél celého norského pobřeží. Chlorované insekticidy byly zjištěny i v tělech bezobratlých mořských živočichů, u kterých způsobují nepřirozené chování při plavání, hyperventilaci a mohou vést až k jejich úhynu (Crompton, 1997).

V těle tuleňů (*Phoca hispida*) z různých oblastí Arktidy byly nalezeny POPs (Crompton, 1997), které se do jejich těl dostaly s potravou. Tuleni jsou nejpočetnějším a široce rozšířeným druhem ploutvonožců a jejich hlavní kořisti jsou ryby (arktické tresky, lososi atd.) a korýši (krevety, různonožci atd.) (Savinov, 2011), kteří jsou často kontaminováni. Tuleni jsou pak hlavní kořisti ledních medvědů a významným zdrojem obživy pro mnoho lidí žijících na arktickém pobřeží.

Arochlor (patřící do skupiny PCB) způsobuje závažnou degradaci a snížení hmotnosti jater pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) a zabraňuje reprodukci hrotnatek rybníčních (*Daphnia pulicaria*) (Crompton, 1997). Tyto mikroorganismy z řádu perlooček jsou významnými planktonními živočichy.

Půdní organismy jsou proti většině herbicidů odolné a mají stěžejní vliv na jejich rozklad v půdě. Podle Jůvy et al. (1981) mohou některé fungicidy a herbicidy způsobovat dočasné změny v populacích půdních mikroorganismů i procesů, na kterých se tyto organismy podílejí.

Výsledkem projektu pěti severským zemí, který se zabýval rezidui pesticidů v zelenině a ovoci v Jižní Americe, je studie ukazující, že v 72% z celkového množství (724) vzorků takřka 50 druhů ovoce byly nalezeny zbytky pesticidů nad či pod MRL (minimální úroveň rizika pro nebezpečné látky). Jen 19% neobsahovalo rezidua pesticidů, v 8,4% vzorků byly zbytky pesticidů obsaženy nad MRL. Jednalo se nejčastěji o thiabendazol, imazalil a chlorpyrifos, ale i dalších 34 pesticidů bylo detekováno s frekvencí vyšší než 1%. Mezi plodiny, které nejčastěji obsahovaly rezidua pesticidů nad MRL, patří jablka (34%), papája (21%), mučenka (granadilla) (11%) a hroznové víno (10%). Jelikož je známa kumulace insekticidů v potravním řetězci, je nutné neustále sledovat rezidua pesticidů a to především u importované zeleniny a ovoce. Rozvojové (obzvláště pak tropické) země se snaží vyvážit zeleninu a ovoce v průběhu celého roku do zemí v mírném klimatickém pásu, což má za následek neustálé zvyšování spotřeby pesticidů. Kontrolní programy pro rezidua pesticidů v těchto zemích nejsou dostačující především z důvodu nedostatku finančních zdrojů a chybějící legislativy. Tyto země mnohdy nemají možnost vyškolit personál pro řízení takovýchto programů, ani opatřit potřebné přístroje. Výroční monitorovací zprávy EU ukazují, že rezidua pesticidů u plodin pocházejících právě z těchto zemí často překračují míru MRL v porovnání se vzorky plodin pěstovaných v EU (Hjorth et al., 2011)

I méně jedovaté látky, jakými je například DDT, mohou být velmi nebezpečné, a to zejména svou stálostí. Bezobratlí jsou vůči pesticidům mnohem citlivější než obratlovci. Drobní živočichové, například žížaly či měkkýši, v sobě mohou hromadit chlorované uhlovodíky.

Sloučeniny rtuti, které jsou používány pro moření semen, způsobují úhyn ptáků, jež se těmito semeny živí.

Velkým nebezpečím jsou insekticidy pro společenstva včel, která jsou na většinu z nich krajně citlivá.

Herbicidy mají nepřímý vliv na celé populace živočichů. Například vyhubením krtičníku hlíznatého (*Scrophularia nodosa*), což je výhradní potrava pro larvy brouka diviznáčka krtičníkového (*Cionus scrophulariae*), dojde zákonitě k lokálnímu poklesu populace tohoto brouka. Zrovna tak zničením vodního plevelu herbicidy dojde k narušení fotosyntézy, sníží se obsah kyslíku ve vodě a dojde k úhynu ryb.

Z výše uvedeného je patrné, že pesticidy mohou zapříčinit poškození a úhyn nejen těch organismů, pro které jsou toxické, ale i těch, které jsou na uhynulých organismech závislé.

6.3. Eutrofizace vod

Jako eutrofizace je označován proces, při němž dochází ke zvyšování obsahu minerálních živin, zejména sloučenin N a P, v povrchových vodách. Původ těchto sloučenin může být přirozený (rozklad odumřelých organismů, půdní výluhy). Častěji jsou však tyto živiny antropogenní, obvykle pocházejí ze zemědělsky intenzivně využívaných oblastí, hnojených pozemků, z drenážní vody či jsou výsledkem úniku močůvky, kejdy a silážních či odpadních vod (Grünwald, 1999). Rozsah eutrofizace úzce souvisí s obsahem N a P, ačkoli limitním faktorem bývá P, důležité jsou i další látky a okolnosti, jakými je například nízká hodnota pH nebo teplota, která musí být vyšší než 11 °C. (Tlapák, 1992)

První fází eutrofizace vody je takzvané kvetení. Zvýší-li se ve stojaté, či mírně tekoucí vodě obsah živin (tedy dusíkatých a fosforečných látek) natolik, že dojde k jejich nadbytku, pak následuje přemnožení sinic a řas. Tyto organismy se vyskytují především ve vrchní části vodního sloupce (epilimnium) a mají velkou spotřebu kyslíku. Jejich činností roste obsah oxidu uhličitého [CO₂] ve vodě a naopak klesá obsah kyslíku natolik, že jej nevyrovná ani přirozené provzdušnění vody. V důsledku toho dochází ve spodních vrstvách vody (hypolimnium) k nedostatku kyslíku a následnému odumírání rostlin. Odumřelá těla rostlin klesají na dno, kde se hromadí a začínají se rozkládat, za nepřístupu vzduchu je tento děj hnilobný. Produktem tohoto procesu je toxický amoniak [NH₃] a sulfan [H₂S]. V takovýchto vodách nemohou žít žádné organismy, v konečné fázi se voda zdá být čistá a mívá jasně modrou barvu. Za předpokladu, že znečištění není přílišné, dochází k samočištění a opětovnému nabytí původního chemismu vody. (Květ, 1974).

Při eutrofizaci jezer a vodních nádrží hraje důležitou roli teplotní stratifikace, ke které dochází vlivem slunečního záření ohřívajícího vodní hladinu. V zimních měsících je růst fytoplanktonu v epilimniu (svrchní vrstva teplé vody) omezen nízkou teplotou a intenzitou slunečního záření (Grünwald, 1999). Na jaře a v létě však teplota vzrůstá a spolu s intenzitou slunečního záření podněcuje růst fytoplanktonu.

Koncentrace anorganicky vázaného P ve vodách, které nejsou znečištěny zemědělskými hnojivy ani splaškovými vodami, se pohybuje v 10⁻³ až 10⁻² mg/l. Naproti tomu ve vodách eutrofizovaných nádrží může dosahovat koncentrace fosforečnanů až desetiny mg/l, přičemž značné množství fosforečnanů je sorbováno na sedimenty dna (Pitter, 2009). Podle Halačky et al. (2005) postačuje k explozi sinicového vodního květu (souvislý povlak na vodní hladině) 10 μg/l fosforu.

Chemický monitoring probíhající v letech 2002- 2004 v oblasti povodí Moravy ukazuje, že nad hodnotou 10 μg/l fosforu, která stačí pro tvorbu sinicového vodního květu, se pro celkový P vyskytovalo 97% vzorků a pro fosforečnanový P 61% vzorků (Halačka et al., 2005 in Bruthans et al., 2005).

Ze 30 sledovaných malých vodních nádrží v oblasti povodí Moravy, byl v roce 2004 pouze u tří z nich přísun živin nízký. Naproti tomu 11 dalších nádrží bylo možno zařadit do kategorie eutrofních nádrží a 16 se vyskytlo dokonce v kategorii hypertrofních nádrží, tj. nádrží s nadměrným přísunem živin (Halačka et al., 2005 in Bruthans et al., 2005)

Eutrofizace neohrožuje jen životní prostředí, ale může negativně působit i na lidský organismus. Podle Zachara et al. (1987) přemnožené mikroorganismy, jakými jsou rozsivky (rod *Stephanodiscus*, *Fragilaria*, aj.) či sinice (rod *Anabea*, *Microcystis* aj.), vyvolávají při vyšší koncentraci podráždění a onemocnění pokožky a sliznic, od zarudnutí kůže přes vyrážky po záněty očních, ušních i nosních sliznic.

6.4. Methemoglobinémie

Dusitany jsou ve vodách málo stálé, jelikož se snadno redukují i oxidují. V malém množství doprovázejí amoniakový N a dusičnany (Pitter, 2009). Vznikají například rozkladem N organicky vázaného a způsobují methemoglobinemii. Methemoglobinémie je onemocnění způsobené anilinem a jinými aromatickými aminy (dusíkaté deriváty uhlovodíků), které oxidují hemoglobin v erythrocytech na methemoglobin změnou oxidačního stavu železa obsaženého v obou proteinech z plus 2 v hemoglobinu na plus 3 v methemoglobinu (Kolář a kol., 2005). Tato změna způsobuje neschopnost proteinu transportovat kyslík organismem. Nebezpečnou dávkou dusičnanů $[\text{NO}_3^-]$ pro dospělého je přibližně 50mg/l, u kojenců však stačí 1 až 10 mg. Krev kojenců do 3 měsíců totiž obsahuje tzv. fetální hemoglobin, který je na methemoglobin přeměňován snáze nežli hemoglobin A, který je obsažen v krvi starších dětí a dospělých. Navíc enzymový oxidačně-redukční systém, který umožňuje zpětnou redukci methemoglobinu na hemoglobin, není u takto malých dětí dostatečně vyvinut (Pitter, 2009). Proto je nutné dbát na kvalitu vody používané pro výživu kojenců.

Methemoglobinémie má několik forem v závislosti na množství methemoglobinu v krvi. Přirozeně není v krvi zastoupen více než 1%, při zvýšení jeho obsahu na 10- 20% dochází k lehké formě onemocnění, jež se projevuje cyanózou (šednutí kůže na konečcích prstů a v okolí úst) (Grünwald, 1999) a tachykardií (zrychlená srdeční činnost). Dojde-li k dalšímu nárůstu methemoglobinu nad 20% hranici, dochází k těžké formě onemocnění, závažnější cyanóza se projevuje modráním kůže v postižených oblastech a je doprovázena nejen tachykardií, ale též křečemi a průjmem. Těžká forma methemoglobinémie může být rovněž provázena krvácením, kómatem a poškozením myokardu. Smrtelný je obsah methemoglobinu nad 50% z celkového množství hemoglobinu. Ve většině případů má onemocnění lehký průběh a po výměně vody se stav pacientů rychle vrací k normálu (Pitter, 2009). Methemoglobinemii způsobují nejen anilin, nitrobenzen, naftol či jiné organické látky, ale též dusičnany přítomné ve vodě, jež je konzumována či používána k přípravě potravy (Pitter, 2009).

Zelenina pěstovaná v půdě přehnojované dusíkatými hnojivy může být rovněž zdrojem tohoto onemocnění.

6.5. Narušení samočisticí schopnosti vody

Souhrn přirozeně probíhajících fyzikálních, chemických a biologických procesů, díky kterým znečištěné povrchové vody získávají zpět svou původní kvalitu, se nazývá samočisticí schopností vody.

Tato schopnost vody je velmi důležitou vlastností všech vod. Může být vážně narušena při zvýšené koncentraci těžkých kovů: olova, mědi, zinku, rtuti, chrómu, kadmia, atd. Podobně i pesticidy, tenzidy a deriváty nafty tuto schopnost nepříznivě narušují (Tlapák, 1992).

Monitorovací činnost na drobných vodních tocích v oblasti povodí Moravy ukazuje na značné znečištění těchto toků celkovým a fosforečnanovým fosforem. U látek obsahujících P nevyhovělo v roce 2003 71% vzorků imisním standardům, v roce 2004 pak 67% vzorků (Halačka et al., 2005 in Bruthans et al., 2005). Imisní standardy jsou podle Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. definovány jako nejvyšší přípustné hodnoty ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod v jednotkách hmotnosti, radioaktivity nebo bakteriálního znečištění na jednotku objemu. I v oblastech, kde ukazatele vycházejí nejlépe (např. Vysočina), neodpovídá imisním standardům v období let 2003- 2004 okolo 50% vzorků. Zdaleka nejhorší situace byla v Jihomoravském kraji, kde v řečeném období přesáhlo imisní standardy 88% vzorků. Na tomto dlouhodobě špatném stavu drobných vodních toků se nejvyšší mírou podílí komunální odpady a nedostatečná samočisticí schopnost vody (Halačka et al., 2005 in Bruthans et al., 2005).

7. ZPŮSOBY ODBOURÁVÁNÍ KONTAMINANTŮ A ČIŠTĚNÍ VOD

Způsob čištění vod je závislý na charakteru znečištění. Základní způsoby čištění vod jsou mechanické, chemické a biologické. Tyto postupy jsou používány jednotlivě, nebo postupně za sebou v různé kombinaci a na rozličných úrovních.

7.1. Chemické čištění vod

Z vod se kontaminanty ze zemědělské činnosti nejčastěji odstraňují chemickými procesy (Sukovítý a kol., 1971). Jednotlivými ději, které se uplatňují při chemickém čištění vod, jsou: iontová výměna, flotace, desorpce, adsorpce, srážení a oxidačně-redukční děje.

Iontová výměna

Iontová výměna je jednou ze základních chemických reakcí a má široké uplatnění. Velmi často je využívána k čištění a úpravě vod.

Jde o vratný difúzní proces, při němž jsou některé ionty z roztoku zachyceny do skeletu ionexů. Současně dochází k jejich nahrazení jinými ionty z ionexu, které jsou stejně nabité. Ionexy jsou látky mající schopnost vyměňovat ionty. Látek s těmito vlastnostmi je poměrně mnoho, a to jak přírodních, tak syntetických. Obvyklými přírodními ionexy jsou zeolity a hlinitosodné křemičitany obecného složení: $[Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O]$. Syntetické ionexy jsou kondenzační či polymerační produkty: fenolů, aminů, styrenu, atd. (Grünwald, 1999).

Dnes jsou běžně používány ionexy na bázi polymerů, obsahující pevně zabudované funkční skupiny, které disociují fixované ionty (Grünwald, 1999). Ionexy se rozdělují podle náboje disociované funkční skupiny. Dochází-li k výměně kationtů, nazývají se tyto ionexy katexy, jedná-li se naopak o výměnu aniontů, pak je řeč o anexech.

Iontovou výměnou lze z vod odstranit velké množství kontaminantů, včetně těžkých kovů či huminových kyselin. Při vhodné kombinaci katexů a anexů lze nakonec z vody odstranit všechny ionty, čímž se z vody stává voda demineralizovaná.

Flotace

Flotace je děj, při kterém jsou některé látky rozptýlené ve vodě vynášeny na její hladinu. Přirozeně k tomuto ději dochází, je-li specifická hmotnost částice menší, nežli je specifická hmotnost vody. Typickým příkladem jsou nepolární látky (např. lipidy). Flotace je součástí samočisticí schopnosti vody a uměle se dá vyvolat pomocí vhánění plynu do vody. Vzniklé bublinky vynesou na hladinu i částice mající vyšší specifickou hmotnost než voda. K tomuto jevu dojde pouze tehdy, když je adheze mezi částicemi a bublinami vzduchu větší, než tendence kapaliny částice smáčet (Grünwald, 1999). Na hladině se vytvoří pěna, která je z ní stírána či odsávána.

Existuje několik druhů flotace, podle toho jakým způsobem se bublinky tvoří (mechanická, tlaková, vakuová, iontová, biologická, elektroflotace nebo flotace stlačeným vzduchem).

Desorpce

Desorpce je děj, při kterém dochází k uvolnění rozpuštěného plynu z vody, jedná se o opak absorpce. Děj probíhá i v přírodních podmínkách, je však pomalý a závislý na teplotě, vlhkosti vzduchu, rychlosti větru, ploše vodní hladiny, výšce vodního sloupce atd. V umělých podmínkách je desorpce prováděna mechanickým provzdušňováním, proudem stlačeného vzduchu atp. Na desorpci je založeno mnoho významných technologických procesů: odkyselování vody, odstraňování chlorovaných uhlovodíků, amoniaku $[NH_3]$, nepolárních látek atd. (Grünwald, 1999).

Adsorpce

Při adsorpci dochází k pohlcení plynů a rozpuštěných látek na povrch tuhých těles (adsorbentů). Adsorpce je důležitá z hlediska migrace kontaminantů v podzemních vodách, může dojít i k úplnému zamezení šíření daného iontu. Látek, které mají adsorpční schopnosti je mnoho, dnes je využíváno především aktivní uhlí a silikagel (gel kyseliny křemičité). Vlastní podstata adsorpce není dosud zcela vyjasněna (Šrámek et al., 2003). Pravděpodobně je, že adsorpční síly přitahující molekuly plynu či rozpuštěných látek působí jen na velmi krátkou vzdálenost (pouze v adsorpčním poli adsorbentu). Mezi adsorbentem a adsorbovanou látkou vznikají síly, které danou látku udrží na povrchu adsorbentu. Po vyčerpání adsorpční kapacity adsorbentu se provádí regenerace, u aktivního uhlí probíhá tento proces pomocí vodní páry o teplotě mezi 105°C – 110°C a tlaku 0,1MPa, nebo extrakcí, desorpcí vzduchem či vodní párou.

Adsorpce je používána pro odstranění fenolů, mikroznečištění a nepolárních látek z vody.

Existují dva druhy sorbentů, které adsorbují především anorganické látky:

1. typ má relativně stálou sorpční kapacitu, nezávislou na pH (např. jílové minerály skupiny smektitů)
 2. typ má výrazné změny sorpční kapacity spojené se změnou pH (např. hydroxidy, a oxidy železa a manganu, jílové minerály skupiny kaolinitu)
- (Šrámek et al., 2003)

Jílové minerály mají velký povrch, který má většinou záporný náboj díky substituci atomů Si^{4+} a Al^{3+} v jejich krystalové mřížce za ionty nižších mocností.

Kationtová výměnná kapacita (CEC) se určuje kompletním nasycením adsorpčních míst vhodným kationtem (často amonným iontem $[NH_4^+]$) a pak jeho vypuzení jiným kationtem (často sodíkem v roztoku chloridu sodného) a určením jeho koncentrace.

Tabulka 2: Vlastnosti jílových minerálů

Vlastnosti/jíl	Montmorillonit	Illit	Kaolinit
Velikost částic	0,1-1,0	0,1- 2,0	0,1- 5,0
Iontová substituce (μm)	Vysoká	Střední	Nízká
Povrch (m^2/g)	600	100- 120	5- 20
CEC (meq/100g)	80- 100	15- 40	3- 15

(Šrámek et al., 2003)

Organická hmota v pevné fázi (SOM- soil organic matter) hraje hlavní roli při adsorpci organických látek, ale je také významná při adsorpci anorganických látek. Především díky deprotonaci karboxylové skupiny $[-COOH]$ a fenolové skupiny $[-OH]$. To má za následek záporně nabitý povrch a změnu adsorpční kapacity.

Koagulace

Koagulace, neboli čiření vody, je proces shlukování koloidně a jemně dispergovaných částic ve vodě. Vznikají větší celky, které je možné následně odstranit sedimentací, flotací apod. Nově vytvořené shluky částic mají adsorpční schopnost a spolu s nimi je z vody odstraněna i část rozpuštěných látek (Grünwald, 1999).

Srážení

Při srážení jsou ionty z vody přidavkem srážecího činidla převedeny na velmi málo rozpustné sloučeniny. Tyto sráženiny jsou následně odstraněny z vodního prostředí filtrací či sedimentací. Základním předpoklad srážení je, že musí být překročena hodnota součinu rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny (Grünwlad, 1999). Srážecí reakce jsou závislé na mnoha faktorech, především na hodnotě pH. Paralelně se srážením dochází i k adsorpci iontů kovů na sráženině. Tato metoda je využívána při odstraňování těžkých kovů (srážení pomocí hydroxidu vápenatého nebo sodného) a fosforečnanů (hydroxidem vápenatým nebo síranem hlinitým). Pomocí srážecích reakcí lze odstranit i amonné ionty a to oxidem hořečnatým, chloridem hořečnatým nebo kyselinou fosforečnou [H₃PO₄]. Srážení fosforečnanů je jednou z možností, jak odstranit P z vody. Fosforečnany je možné srážet hydroxidem vápenatým [NaOH₂] za vzniku sráženiny [Ca₅(PO₄)₃OH], nebo síranem hlinitým [Al₂(SO₄)₃.nH₂O] za vzniku složité sloučeniny hliníku obsahující v molekuly hydroxidovou a fosforečnou skupinu. Tato metoda je spolehlivá, jelikož účinnost srážení fosforečnanů je 90-95% (Grünwlad, 1999).

Oxidace a redukce

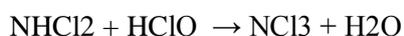
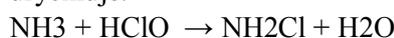
Oxidace a redukce jsou děje, které probíhají vždy současně. Při oxidačně-redukčních reakcích dochází k výměně elektronů mezi ionty, tedy změně jejich oxidačního čísla. Oxidace je děj spojený se ztrátou elektronů a redukce s jejich přijetím. Oxidačním činidlem mohou být různé látky, v čistících procesech jsou nejčastěji využívány:

- oxidace kyslíkem: Kyslík je pro oxidaci velmi často používán vzhledem k tomu, že je snadno dostupný, nezávadný a levný. Jeho hlavními nevýhodami jsou nízká rozpustnost ve vodě a za normálních podmínek pomalý průběh oxidace. Hojně se používá pro odželezňování, odmanganování a také při oxidaci sulfidů. Rychlost oxidace se zvyšuje s teplotou a tlakem. V přítomnosti katalyzátoru (manganu) oxiduje organické sloučeniny a to i za normálních podmínek (Grünwlad, 1999).

- oxidace ozonem: Ozon je silné oxidační činidlo. Používá se k odstranění různých látek organického i anorganického původu (např. kyanidy, fenoly, atd.). Velkou výhodou oxidace ozonem je, že produktem redukce ozonu je kyslík a případně voda, neznečišťuje tedy a jeho přebytek se ve vodě sám rychle rozkládá. Ozon působí krom oxidace i baktericidně. K urychlení oxidace ozonem se používá UV záření, tato metoda je aplikována k odstranění pesticidů z vod (Pitter, 2009).

- oxidace chlorem [Cl] a jeho sloučeninami (chlornan sodný [NaClO], oxid chloričitý [ClO₂): Chlór je silné oxidační činidlo. Používá se pro rozklad volných i v komplexech vázaných kyanidů. Tato reakce je urychlena snížením pH pod 6,5. Amoniakální N je z vody možné odstranit tzv. Chlorací do bodu zlomu. Tato forma N vzniká ve vodách v důsledku enzymatického rozkladu močoviny, bílkovin a dalších organických látek obsahujících N (Pitter, 2009). V oxidických podmínkách je nestálý a snadno se oxiduje na dusitany až dusičnany (nitrifikace).

Chlór v podobě kyseliny chlorné reaguje ve vodním prostředí s amoniakem [NH₃] za vzniku chloraminů, dále dochází až k jejich rozkladu na N. Maximální rychlosti oxidace amoniaku [NH₃] na chloraminy je dosahováno při pH 8,3- 8,4. Při současném použití UV záření se proces chlorace urychluje.



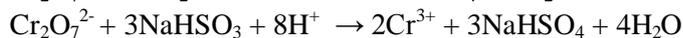
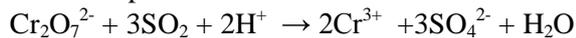
(Pitter, 2009).

Amonný iont tvoří v přítomnosti fosforečnanů s některými kovy (Mg, Zn, Cd, atd.) málo rozpustné sloučeniny, které je možné z vod odstranit sedimentací nebo filtrací. Amonný iont se dobře sorbuje na některé zeolity a na hydratovaný oxid manganičitý. Ten tvoří aktivní povlak na náplních filtrů, které jsou používány po odstranění manganu z vody (Grünwald, 1999).

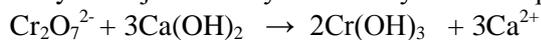
Volný molekulární amoniak $[\text{NH}_3]$ je těkavý a z vody je odstraňován provzdušněním.

- oxidace peroxidem vodíku: Peroxid vodíku má silné oxidační a slabší redukční vlastnosti. Je používán pro oxidaci řady organických látek (např. fenolů, polychlorovaných bifenyly, apod.) (Grünwald, 1999)

Sloučeniny chromu jsou z vody odstraňovány pomocí siřičitanů. Rychlost redukce vzrůstá s klesající hodnotou pH

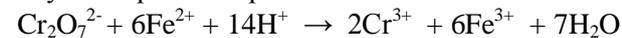


ionty Cr^{3+} jsou z vody odstraněny srážením pomocí hydroxidu vápenatého

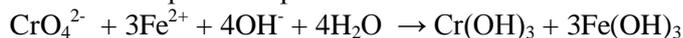


pro redukci chromu z vodního prostředí jsou používány i ionty železa

v kyselém prostředí probíhá reakce následovně:



v alkalickém prostředí pak:



7.2. Samočisticí schopnost vody

samočisticí schopnost vody je jev složený z komplikovaných chemických, fyzikálních a biologických procesů vedoucích k postupnému zlepšení kvality vody bez přispění člověka. Dochází k odbourávání a mineralizaci organických látek v závislosti na druhu a koncentraci znečištění, jeho rozložitelnosti a toxicitě. Důležitými faktory ovlivňujícími samočištění jsou i vlastnosti samotné vody a to především teplota, složení (zejména obsah kyslíku), rychlost proudění vody a výška vodního sloupce. Mikroorganismy a vodní rostliny spolu s meteorologickými činiteli (sluneční radiace, teplota, vítr a srážky) také významně ovlivňují samočisticí procesy ve vodě.

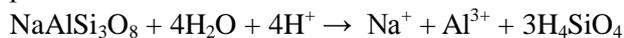
Pochody probíhající ve vodě označované jako samočisticí schopnost můžeme rozdělit na aerobní a anaerobní. Tyto děje se vzájemně prolínají. Aerobní procesy probíhají za přítomnosti kyslíku a jejich nedílnou součástí jsou pochody vyvolané činností bakterií. Aerobní pochody jsou typické pro povrchové vody. Anaerobní procesy probíhají za nedostatku kyslíku a jde tedy zejména o děje hnilobné. Organická hmota se postupně stává anorganickou za vzniku meziproductů, jakými jsou například metan $[\text{CH}_4]$, sirovodík $[\text{H}_2\text{S}]$, amoniak $[\text{NH}_3]$ a mastné kyseliny. Tyto látky mohou ve vodě zůstat, nebo se uvolňují v podobě plynů (Tlapák, 1992). Anaerobní procesy probíhají v podzemních vodách, nebo v hlubších vrstvách povrchových vod (např. v nádržích, rybnících, u dna toků apod.)

Součástí samočisticí schopnosti vody jsou děje fyzikální, chemické a biologické, které spolu úzce souvisejí.

Fyzikální samočištění je založeno především na sedimentaci. Tento děj je ovlivněn rychlostí proudění vody, výškou vodního sloupce a vlastnostmi a koncentrací suspendovaných částic. Důležitými vlastnostmi jsou měrná hmotnost a sedimentační rychlost. Součástí fyzikálního čištění je koagulace, flokulace a následná sedimentace. Hydrolyza a oxidace látek ve vodním prostředí tvoří chemickou část čisticí schopnosti vody.

Tyto děje jsou spjaty s pochody v rámci fyzikálního i biologického čištění vody. Hlavním zdrojem kyslíku ve vodě je kyslík atmosferický a dále kyslík získaný fotosyntézou. K prokysličení vod dochází deštěm, čeřením a větrem, je-li voda v klidu, okysličuje se difúzí. Vodní toky s větší rychlostí průtoku, s přirozenými přejemi či umělými přepady se vyznačují lepší schopností samočištění, především díky většímu prokysličení, rychlejšímu rozředění a odnosu nečistot. Tyto vody mají ovšem nevýhody z hlediska sedimentace a biologického rozkladu, ke kterým snáze dochází v tocích s menší rychlostí nebo u vod stojatých. (Zachar et al., 1987). Rozpustnost kyslíku ve vodě popisuje Henryho zákon. S obsahem kyslíku úzce souvisí obsah oxidu uhličitého [CO₂]. Při intenzivní fotosyntéze fytoplanktonu dochází k poklesu volného CO₂ ve vodě, což se projevuje nárůstem alkality a alkalózou ryb (Tlapák, 1992). To poukazuje na význam hodnoty pH při samočištění vod: za optimální lze označit hodnotu od 6,5 do 8 pH. Při nízkých hodnotách pH dochází k uvolnění toxického hliníku z alumosilikátů v podloží a zvýšení obsahu HNO₂, naopak při vysokých hodnotách je vyšší podíl nedisociovaného NH₃, který je nebezpečný pro zdraví ryb. Jeho letální dávky jsou od 0,2 do 2 g.m⁻³. Krajní hodnoty pH omezují či úplně znemožňují život organismů (Tlapák, 1992).

př.: uvolnění hliníku z albitu



(Soil Weathering, 2009)

Biologičtí činitelé se významně podílejí na samočištění vod; patří sem především prvoci a aerobní bakterie mineralizující organické látky. Nejdůležitějšími anaerobními procesy jsou:

- převod močoviny [CO(NH₂)₂] na amonné sloučeniny
- štěpení bílkovin, jejichž konečným produktem je CO₂, H₂O, NH₃ a H₂S
- rozklad mastných kyselin za vzniku metanu
- rozklad celulózy
- rozklad sacharidů
- redukce síranů na sirovodík
- redukce dusičnanů na dusitany, amoniak [NH₃] nebo na volný N

Aerobní procesy jsou zpravidla rychlejší a podílejí se na nich nejen mikroorganismy, ale i makroorganismy. Mikroorganismy hrají roli destruentů a pomocí enzymů rozkládají organickou hmotu živou i odumřelou na jednodušší organické látky. Bezobratlí a vyšší živočichové filtrující vodu se také podílejí na samočisticí schopnosti vody. Jiné organismy se na čištění vody podílejí nepřímo, jako konzumenti hotové organické hmoty. Funkci producentů v samočisticím procesu hrají nižší i vyšší rostliny, které se živí minerálními roztoky a syntetizují organickou hmotu. Vyšší vodní rostliny působí jako mechanický filtr zachycující suspendované částice. Ve svém těle akumulují mineralizované látky odebrané z vodního prostředí. Zdrojem energie při těchto procesech je fotosyntéza i chemosyntéza. (Tlapák, 1992; Zachar et al. 1987; Květ, 1974).

U vod podpovrchových dochází k podstatě stejnému procesu samočištění, jež je ovlivněno a přizpůsobeno danému prostředí. Z fyzikálních procesů má největší význam půdní filtrace odstraňující z prosakující vody suspendované látky, koloidy a jiné rozpuštěné látky. Nejúčinnější z čisticích procesů je iontová výměna, obzvláště vyskytují-li se v prostředí jílové částice, humusy, slídy, živce a další iontoměniče. (Zachar et. al., 1987).

7.3. Možnosti snížení eutrofizace vod

Vodní toky a nádrže postižené eutrofizací mohou být zdrojem toxických látek a nelze je využívat, jelikož eutrofizovaná voda zapáchá, špatně ji lze upravovat a čerpat a není vhodná ani k zavlažování. Je proto nutné vody před eutrofizací chránit. Prvním krokem je zabránit přísunu živin do povrchových vod. Jelikož tyto nežádoucí látky se do vodních zdrojů dostávají především špatnou technologií hnojení, je nutné tomuto jevu předcházet. V praxi je bohužel mnohdy nemožné zabránit vzniku eutrofizace a řeší se až samotný důsledek.

Časté je například umělé míšení a provzdušňování, biologická flokuace a následná sedimentace či použití přirozených konzumentů. Ve větších nádržích je dobrým ochranným opatřením před eutrofizací výstavba menších předčišťovacích nádrží. Tyto menší nádrže zadrží mnoho nečistot a do hlavní nádrže je vypouštěna jen voda z jejich vrchní části. V přírodních podmínkách je vhodná i výsadba býložravých ryb, které snižují množství řas v nádrži. Pro zabránění eutrofizace vody pro vodárenské účely je rozšířena metoda eliminace biogenního P za pomoci dvojmocných iontů železa. Po oxidaci dochází k adsorpci anorganických fosfátů a jejich sedimentaci v podobě vloček. Tyto vločky se zachycují v sedimentačních nádržích a v čířících s vločkovým mrakem (Tlapák, 1992).

8. MOŽNOSTI VYUŽITÍ VOD ZE ZEMĚDĚLSKY VYUŽÍVANÝCH OBLASTÍ

Možnost využití vod ze zemědělsky využívané oblasti je závislá na nárocích na kvalitu vody pro různé účely. Nároky na jakost vody se liší pro vodu pitnou a užitkovou. Úprava vody je nutná, jestliže vlastnosti dané vody neodpovídají požadavkům kladeným pro vodu pitnou, užitkovou či závlahovou. Podle Tlapáka (1992) patří mezi základní metody úpravy vod mechanické předčištění a sedimentace, chemické čištění a filtrace, odkyselení, změkčení, oxidace a filtrace aktivním uhlím a dezinfekce.

Požadavky na kvalitu pitné vody jsou shrnuty ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví č. 187/2005 Sb. stanovující hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a rozsah a četnost kontroly pitné vody.

Pitná voda musí být zdravotně nezávadná, nesmí působit onemocnění, poruchy zdraví spotřebitele ani jeho potomstva a to ani při trvalém užívání. Smyslově postižitelné vlastnosti této vody nesmí bránit jejímu požívání.

Tabulka 3: Přehled vybraných chemických ukazatelů z Vyhlášky ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 SB. a č. 187/2005 Sb., kterou jsou stanoveny hygienické požadavky na pitnou vodu. Vysvětlivky: MH- mezní hodnota, NMH- nejvyšší mezní hodnota, DH- doporučená hodnota, údaje jsou v mg/l.

Ukazatel	Limit	Typ limitu	Ukazatel	Limit	Typ limitu
Amonné ionty	0,50	MH	Nikl	0,02	NMH
Arsen	0,01	NMH	Olovo	0,01	NMH
Berylium	0,002	NMH	Ozon	0,05	MH
Bor	1,0	NMH	pH	6,5-9,5	MH
Dusičnany	50	NMH	Pesticidy celkem	0,5	NMH
Dusitany	0,5	NMH	Pesticidy jednotlivě	0,1	NMH
Fluoridy	1,5	NMH	Rtuť	0,001	NMH
Hliník	0,2	MH	Selen	0,01	NMH
Hořčík	>10	MH	Sodík	200	MH
Hořčík	20-30	DH	Sírany	250	MH
Chrom	0,05	NMH	Stříbro	0,05	NMH
Kadmium	0,005	NMH	Vápník	>30	MH
Kyanidy celkové	0,05	NMH	Vápník	40-80	DH
Mangan	0,05	MH	Železo	0,2	MH
Měď	1,0	NMH	Benzen	1,0	NMH

(Pitter, 2009)

Nejvyšší mezní hodnota pro dusitany v pitných vodách je 0,5mg/l, pro dusičnany pak 50mg/l. V požadavcích na jakost pitné vody nejsou fosforečnany uvedeny, vzhledem k tomu, že jsou zdravotně nezávadné.

Přítomnost mikrobů, kteří mohou mít původ v oblastech hnojených organickými hnojivy, je ve vodách nežádoucí. Ve vodárenství se pro odstranění mikroorganismů používá sterilizace ultrafialovými paprsky či ionizací. Nejvíce používané je chlorování vody. (Zachar et. al., 1987).

Jak již bylo uvedeno na začátku této práce, jakost vody pro napájení dobytka je dána Vyhláškou č. 117/87 Sb., která se zabývá péčí a zdravím zvířat. Podle ní má být pro napájení dobytka využita přednostně pitná voda, případně jiná zdravotně nezávadná voda. Pro stanovení kvality závlahové vody rozlišujeme hnojivé závlahy odpadními vodami a doplňkové závlahy povrchovými vodami (Pitter, 2009). Ačkoli je v rostlinné výrobě nejvíce vody spotřebováno pro závlahové účely (Květ, 1974), je stanovení optimální jakosti takovýchto vod složité. Důvodem je, že kvalita závlahové vody se podle Pittera (2009) odvíjí od více vzájemně nezávislých činitelů:

- konkrétní typ závlahy a její množství
- půdní poměry
- klimatické podmínky
- daný rostlinný druh a jeho vývojová fáze

Z hlediska doplňkových závlah se vody dělí na tři kategorie:

1. voda vhodná k závlaze
2. voda podmíněně vhodná k závlaze
3. voda nevhodná k závlaze

Podle Pittera (2009) smí být voda nevhodná k závlaze použita pro závlahové účely jen po úpravě, nebo jen v podmínkách dovolujících závlahu odpadními vodami. Ukazateli, podle nichž jsou závlahové vody děleny do třech výše zmíněných tříd, jsou: pH, organické a anorganické látky a ukazatele biologické a radioaktivní.

Tabulka 4: Chemické složení závlahových vod

<i>Třída jakosti</i>	<i>Hodnota pH</i>	<i>Rozpuštěné látky (mg/l)</i>	<i>Chloridy (mg/l)</i>	<i>Sírany (mg/l)</i>
1. voda vhodná	5,0- 8,5	800	300	250
2. voda podmíněně vhodná	4,5-9,0	1200	400	300
3. voda nevhodná	<4,5 >9,0	> 1 2000	> 400	>300

(Pitter, 2009)

K závlahám lze použít i některé vody odpadní, většinou po jejich vyčištění. Pak se jedná o hnojivé závlahy, jejichž hnojivá hodnota závisí na obsahu a vzájemném poměru živin (N: P: K). Zda se daná odpadní voda hodí pro hnojivé závlahové účely, je dáno jejím původem, jakostí a množstvím. Obvykle jsou pro tento účel vyhovující odpadní vody ze škrobáren, cukrovarů, některých zemědělských provozů, mlékáren pivovarů, lihovarů aj. Nepřípustné je použití vod z infekčních provozů, kafilerii, koželužen a jatek, a to ani po jejich vyčištění.

Odpadní vody potenciálně vhodné pro závlahu jsou podrobeny rozboru teploty, barvy, pachu, hodnoty pH, celkových látek (usaditelných, nerozpuštěných a rozpuštěných), BSK5, CHSKCR, celkového dusíku, dusíku amoniakálního a dusičnanového, fosforu, draslíku, vápníku, hořčíku, síranů, chloridů, hydrogenuhlíčanů a mikrobiologickému rozboru. Mohou se stanovit i toxické kovy a radioaktivní látky (Pitter, 2009).

9. OCHRANA VOD

Jelikož povrchové a podzemní vody jsou důležitým surovinovým zdrojem, je třeba je chránit před znehodnocením. Důvody ochrany jsou nejen vodohospodářské, ale i ekonomické, společenské, zdravotní a estetické. Prevence před znehodnocením vodních zdrojů je nedílnou součástí ochrany vod a je na ni pamatováno v legislativních, ekonomických i technických opatření. Základním právním předpisem Evropského parlamentu je směrnice 200/60/ES, která je upravena zákonem č. 254/2001 Sb. o vodách a změně některých zákonů (vodní zákon). Zásadním způsobem ochrany vod je územní ochrana, chránící území s významným zdrojem vody.

9.1. Ochranná pásma vodních zdrojů

Ochranná území se stanovují k zabezpečení vydatnosti, zdravotní nezávadnosti a jakosti vodních zdrojů. Ochranná pásma vodních zdrojů jsou stanovena na základě odborného hydrogeologického posudku a dělí se na ochranné pásmo 1. a 2. stupně. Tato území pak slouží k ochraně vydatnosti a jakosti zdrojů podzemních a povrchových vod sloužících pro zásobování pitnou vodou s průměrným odběrem přes 10 000m³ za rok (Portál veřejné správy České republiky, 2011). Jedná se tedy o poměrně velké vodní zdroje sloužící pro hromadné zásobování vodou. Vodní zdroje menšího rozsahu využívané pro individuální zásobování pitnou vodou nebo zdroje nevyužívané pro odběr pitné vody nejsou obvykle označeny jako ochranná pásma vodních zdrojů. Jejich ochrana je zaručena jen na úrovni obecné ochrany vod. Stanovení ochranných pásem vodních zdrojů, jejich rozsah i stupeň ochrany je závislé na místních poměrech, potřebách a požadavcích kladených na daný vodní zdroj.

Ve starší legislativě byly přesně stanoveny konkrétní zákazy a omezení v pásmech obou stupňů. Znění nové vyhlášky tyto výhrady nezahrnuje a zcela tak závisí na hydrogeologickém návrhu ochranného pásma a systému hospodaření v něm. (Šráček, 2002).

Ochranné pásmo 1. stupně je souvislé území v bezprostřední blízkosti vodního zdroje a slouží k ochraně jímacího objektu a jeho bezprostředního okolí. Toto území se stanovuje:

- pro vodárenské nádrže a jiné nádrže určené pro zásobování pitnou vodou a to minimálně pro celou jejich plochu hladiny při maximálním vzduť
- pro další nádrže s vodárenským využitím s minimální vzdáleností hranice jeho vymezení na hladině nádrže 100m od jímacího zařízení
- pro vodní toky s jezovým vzduťm (na břehu s odběrem alespoň 200m nad místem odběru proti proudu, po proudu ve vzdálenosti 100m), nebo bez jezového vzduťm (na břehu s odběrem alespoň 200m nad místem odběru proti proudu, po proudu ve vzdálenosti 50m)
- pro zdroje podzemní vody ve vzdálenosti alespoň do 10m od jímacího zařízení
- pro ostatní případy je stanovení individuální

(Portál veřejné správy České republiky, 2011)

Ochranné pásmo 1. stupně klade vyšší nároky na bezpečnost tohoto zdroje před znečištěním pomocí přísnějších opatření. Do ochranného pásma 1. stupně mají povolený vstup jen kvalifikované osoby, pozemek bývá oplocen a je označen nápisem „Ochranné pásmo vodního zdroje 1. stupně. Nepovolaným vstup zakázán.“ V ochranném pásmu 1. stupně jsou povoleny jen aktivity související s jímáním vody. Plocha uvnitř ochranného pásma je zatravněna a bez stromového porostu (Portál veřejné správy České republiky, 2011).

Ochranné pásmo 2. stupně je stanoveno vně ochranného pásma 1. stupně pro zajištění větší ochrany kvality i kvantity jímání vody. Je tvořeno souvislým územím, nebo menšími vzájemně oddělenými plochami (Šráček, 2002).

V pásmech obou stupňů ochrany je zakázáno provádět činnosti, které by mohly poškodit nebo ohrozit vydatnost a jakost vodního zdroje.

Při vymezení ochranných pásem je třeba respektovat vlastnosti a dynamiku podzemní vody v daném kolektoru a procesy v nenasycené zóně i na povrchu území. Konkrétně je nutné zohlednit transport reálných i potenciálních kontaminantů prostředím sledovaného území, přírodní proudění jímané podzemní vody a vliv čerpání na změnu proudění této vody (Skořepa, 2002). Ochrana vod mimo kolektor je prioritou a je žádoucí ji zabezpečit vyhlášením ochranného území.

9.2. Nitrátová směrnice

V roce 1991 byla Evropskou unií přijata Směrnice Rady 91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním způsobeným dusičnany ze zemědělských zdrojů, tzv. Nitrátová směrnice (Pitter, 2009). Je to evropská směrnice chránící vodu podzemní i povrchovou před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů (Kozlovská, 2002 in Müller, 2002). Základními požadavky směrnice je sledování jakosti podzemních a povrchových vod, vymezení oblastí, které jsou odvodňovány do vod dusičnany znečištěných nebo znečištěním ohrožených (zranitelné oblasti). Dalším cílem je zpracování pravidel správných zemědělských postupů při prevenci a ochraně vod proti znečištění dusičnany a vytvoření povinných zásad hospodaření ve vymezených zranitelných oblastech (Kozlovská, 2002 in Müller, 2002). V České republice je tedy realizace nitrátové směrnice rozdělena mezi Ministerstvo zemědělství, které ručí za stanovení zásad správných zemědělských postupů, a Ministerstvo životního prostředí, které je odpovědné za stanovení zranitelných území a sledování kvality vod. Průběžným sledováním kvality povrchových i podzemních vod se zabývá Český hydrometeorologický ústav. Stanovení zranitelných oblastí se týká veškerých vod, tedy nejen těch určených pro pitné účely. Díky vymezení těchto oblastí je možné přijmout příslušná opatření pro snížení úniku dusičnanů. Soubory ochranných opatření jsou nazývány ve směrnici akčním programem a shrnují povinné zásady pro hospodaření v daných oblastech.

Nitrátová směrnice (Směrnice Rady 91/676/EHS) se musí stát součástí legislativy všech členských států, včetně nově přidružených států Evropské unie (Klír et al., 2002 in Müller, 2002). Do české legislativy byly principy nitrátové směrnice přeneseny § 33 zákona č. 254/2001 Sb. vodního zákona a vymezení zranitelných oblastí bylo upraveno nařízením vlády č. 103/2003 Sb., kterým jsou stanoveny zranitelné oblasti a upraveno používání a skladování hnojiv a statkových hnojiv a střídání plodin v těchto oblastech (Portál veřejné správy České republiky, 2011). Celková plocha zranitelných oblastí ve výše zmíněném návrhu nařízení vlády je 36% rozlohy České republiky a činí tak 42,5% zemědělské půdy (Prchalová et al., 2002 in Müller 2002).

Nitrátová směrnice chrání veškerou vodu v přirozeném prostředí bez ohledu na to, jakým způsobem je využívána, avšak jen z hlediska znečištění dusičnany. Naproti tomu ochranná pásma jsou zaměřena na ochranu vod v konkrétním jímacím objektu či na konkrétním místě, nehledě na charakter možného znečištění (Prchalová et al., 2002 in Müller 2002). Proto je žádoucí existence obou vzájemně se doplňujících nástrojů ochrany vod.

10. ZÁVĚR

Voda je významným přírodním zdrojem a vyžaduje tudíž náležitou ochranu. Tuto skutečnost je nutné respektovat i při aplikaci agrochemikálií, které mohou způsobit její kontaminaci. V práci byl vytvořen přehled jednotlivých látek, které ovlivňují jakost vodních zdrojů, a jejich dopady na životní prostředí a organismy. Zmíněny jsou konkrétní koncentrace polutantů, které je možné porovnat s platnou legislativou. Práce upozorňuje na faktory důležité pro posouzení vlivu agrochemikálií na jakost podzemních a povrchových vod.

Ačkoli je téma značně široké, a je tudíž obtížné komplexně ho pojmut v rámci bakalářské práce, bylo po mě velmi zajímavé. Zejména proto, že se zabývá problematikou aktuální v mnoha zemích světa. Jednotlivé části by jistě stály za rozvedení v rámci další práce. Samotnou mě nejvíce zaujala část týkající se sloučenin N a procesů, kterým podléhají ve vodním prostředí.

Cílem bakalářské práce bylo shrnout základní informace o jakosti podzemních a povrchových vod, které pocházejí ze zemědělsky využívaných oblastí. Zadání práce bylo splněno.

11. LITERATURA

Banýr J., Základy anorganické chemie I. díl, Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha, 1999.

Best D. A., Elliott K. H., Bowerman W. W., Shieldcastle M., Postupalsky S., Kubiak T. J., Tillitt D. E., Elliott J. E., Productivity, embryo and eggshell characteristics, and contaminants in bald eagles from the Great Lakes, USA, 1986 to 2000, Environmental Toxicology and Chemistry, Jul2010, Vol. 29 Issue 7, pp. 1581-1592, 2010.

Bonton A., Rouleau A., Bouchard C., Rodriguez M. J., Nitrate transport modeling to evaluate source water protection scenarios for a municipal well in an agricultural area, Agricultural Systems, 104 (5), pp. 429-439, 2011.

Buliček J., Hála Z., Macháček V., Voda v bytové, průmyslové a zemědělské výstavbě, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1962.

Cordell D., Drangert J. O., White S., The story of phosphorus: global food security and food for thought, Global Environmental Change 19 (2009), pp. 292-306, 2009.

Crompton T. R., Toxicants in the Aqueous Ecosystem, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.

Grünwald A., Voda a ovzduší 20 (Chemie), České vysoké učení technické v Praze, Praha, 1999.

Halačka J., Bartušek P., Monitoring jakosti povrchových vod v podmínkách Zemědělské vodohospodářské správy- Oblast povodí Moravy. In Bruthans J., Hrkal Z., Datel j., (eds.): XII. Národní hydrogeologický kongres, sborník, Podzemní voda jako cenný přírodní zdroj, hlavní médium přenosu látek a důležitý aspekt inženýrské výstavby, Česká asociace hydrogeologů, České Budějovice, 2005.

Hjorth, K., Johanes K., Holen B., Christensen H. B., Siivien K., Toome K., Pesticide residues in fruits and vegetables from South America - A Nordic project, Science of the Total Environment Volume 409, Issue 14, Pages 2734-2745, 2011

Jůva K., Hrabal A., Tlapák V., Ochrana půdy, vegetace, vod a ovzduší, Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 1977.

Jůva K., Klečka A., Zachar D. a kolektiv, Ochrana krajiny ČSSR z hlediska zemědělství a lesnictví, Academia, Praha, 1981.

Klír J., Holas J., 2002: Opatření nitrátové směrnice a hospodaření v ochranných pásmech. In: Müller B., (ed.) Ochranná pásma vodních zdrojů, Sborník referátů, Klub techniků Praha, Praha, 2002.

Kolář K. a kolektiv, Chemie (organická a biologická) 2 pro gymnázia, 2005.

Kozlovká L., 2002: Správná zemědělská praxe ke zlepšení vodních zdrojů- zavádění nitrátové směrnice v ČR. In: Müller B., (ed.): Dialog o vodě, zemědělské produkci a životním prostředí ve střední a východní Evropě, Sborník referátů, Klub techniků, Praha, 2002.

Květ R., Současné poznatky o kontaminaci přírodních vod dusičnany, Vlastivědný ústav, Olomouc, 1974.

Novotná J., Kvítek T., 2005: Syntetická mapa zranitelnosti půdy a horninového prostředí jako součást řešení problematiky dusičnanů v podzemních vodách. In Bruthans J., Hrkal Z., Datel j., (eds.) XII. Národní hydrogeologický kongres, sborník, Podzemní voda jako cenný přírodní zdroj, hlavní médium přenosu látek a důležitý aspekt inženýrské výstavby, Česká asociace hydrogeologů, České Budějovice, 2005.

Pitter P., Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha, 2009.

Pizzeghello D., Berti A., Nardi S., Morari F., Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after long-term mineral and manure applications in north-eastern Italy, Agriculture, Ecosystems and Environment, Volume 141, Issue 1-2, April 2011, Pages 58- 66, 2011.

Prchalová H., Rosendorf P., 2002: Zranitelné oblasti podle nitrátové směrnice. In: Müller B., (ed.): Ochranná pásma vodních zdrojů, Sborník referátů, Klub techniků Praha, Praha, 2002.

Savinov V., Derek C. G. Muir, Svetochev V., Svetocheva O., Belikov S., Boltunov A., Alekseeva L., Reirsen L., Savinova T., Persistent organic pollutants in ringed seals from the Russian Arctic, Science of the Total Environment, 409 (14), pp. 2734-2745, 2011

Sharpley A. N., McDowell R. W., Weld J. L., Kleinman P. J. A., Assessing site vulnerability to phosphorus loss in an agricultural watershed, Journal of Environmental Quality, 2011.

Schröder J. J., Smith A. L., Cordell D., Rosemarin A., Improved phosphorus use efficiency in agriculture: A key requirement for its sustainable use, Chemosphere, Volume 84, Issue 6, August 2011, Pages 822-83, 2011.

Skořepa J., 2002: Mapy zranitelnosti a ochranná pásma vodních zdrojů. In: Müller B., (ed.) Ochranná pásma vodních zdrojů, Sborník referátů, Klub techniků Praha, Praha, 2002.

Sukovítý A., Višňovský P. et al., Vodárenství II, SNTL- Nakladatelství technické literatury, Praha, 1971.

Šrámek O., Datel J., Mls J., Kontaminační hydrogeologie, Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha, 2002.

Šrámek O., Kuchovský T., Základy hydrogeologie, Masarykova univerzita v Brně, Brno, 2003.

Tlapák V., Šálek J., Legát V., Voda v zemědělské krajině, Praha, 1992.

Vadas P. A., Kleinman P. J. A., Sharpley A. N., Turner B. L., Relating soil phosphorus to dissolved phosphorus in runoff: A single extraction coefficient for water quality modeling, Journal of Environmental Quality, 34 (2), pp. 572-580, 2005.

Zachar D., Jůva K. a kolektiv, Využití a ochrana vod ČSSR z hlediska zemědělství a lesního hospodářství, Academia, Praha, 1987.

Portál veřejné správy České republiky, http://portal.gov.cz/wps/portal/_s.155/716/_s.155/699/place, 2011.

University of Hawaii at Manoa, College of Tropical Agriculture and Human Resources, <http://www.ctahr.hawaii.edu/site/>, <http://www.ctahr.hawaii.edu/huen/tpss435/chapter3.pdf>, 2011.