

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích**  
**Biologická fakulta**



**Posouzení možnosti aplikace sloučenin železa do  
přítoku malé nádrže za účelem snížení eutrofizace**

**Bakalářská diplomová práce**

**Petra Mošnerová**

**2007**

**Vedoucí práce: RNDr. Jakub Borovec, Ph.D.**

**MOŠNEROVÁ P., POSOUZENÍ MOŽNOSTI APLIKACE SLOUČENIN ŽELEZA DO PŘÍTOKU MALÉ NÁDRŽE ZA ÚČELEM SNÍŽENÍ EUTROFIZACE (ASSESSMENT OF POSSIBLE IRON SALTS APPLICATION INTO THE INFLOW OF A SMALL RESERVOIR AS AN EUTROPHICATION CONTROL TOOL) 45 p., Faculty of Biological Sciences, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.**

### **Anotace**

This work analyzed hydrological and water chemistry data from Malý Jordán reservoir collected in the period 2004 to 2007. A possibility of iron enrichment of inflow water in order to achieve a long-term eutrophication control, was investigated. Jar tests were performed in the laboratory to estimate the dose of iron required for sufficient phosphate precipitation. The estimated dose was further adjusted according to P-load and theoretical Fe:P ratio available in the literature.

Čestně prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pouze s použitím citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

.....  
V Českých Budějovicích, 10. května 2007

### **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Jakubovi Borovcovi za ochotnou pomoc při vzniku této práce, za obětování času a trpělivost při vysvětlování složitých zákonitostí. Děkuji svým rodičům a dalším příbuzným za velkorysou podporu v průběhu celého studia, své spolubydlící Janče Zralé a ostatním kamarádům za chvíle příjemné relaxace. Děkuji každému, kdo mi s touto prací jakkoli pomohl.

<b>Obsah</b>	
1. Úvod	3
2. Cíle předkládané bakalářské práce	3
3. Literární přehled	4
3.1 Koloběh P, jeho formy a zdroje	4
3.1.1 Uvolňování P	5
3.1.2 Retence P	5
3.4 „Makrofytně vs. fytoplanktonně dominantní“ stav vodního ekosystému	5
3.5 Způsoby zlepšení kvality vody	6
3.6 Chemické srážení P	7
3.6.1 Obecné mechanismy srážení	7
3.6.2 Srovnání různých koagulantů	8
3.6.3 Železo	8
3.6.4 Srážení P pomocí Fe	9
3.6.5 Vlivy dávkování Fe	10
4. Metodika	11
4.1 Popis lokality	11
4.2 Objem Tismenického potoka	12
4.3 Data vstup – výstup z nádrže	12
4.4 Chemické složení vody	12
4.4.1 Bilance	13
4.4.2 Terénní odběry	14
4.5 Laboratorní příprava vzorků	14
4.6 Analytické metody	14
5. Výsledky	15
5.1 Hydrologie	15
5.1.1 Stratifikace	17
5.1.2 Tismenický potok	17
5.2 Chemické složení vody	18
5.3 Laboratorní pokusy	22
6. Diskuze	23
6.1 Hydrologie	23
6.2 Chemické složení vody	23
6.3 Laboratorní pokusy	26
6.3.1 Laboratorní podmínky	26
6.3.2 Složení koagulované vody	27
6.3.3 Koagulace	28
7. Závěry	31
8. Seznam literatury	32
9. Přílohy	36

## 1. Úvod

Svět čelí dvoustranným problémům se zásobou sladké vody – s její kvalitou a kvantitou. Zlepšení ekonomické a zdravotní úrovně většiny lidí na Zemi je spojeno s kritickým úbytkem kvalitních sladkovodních zdrojů v důsledku jejich vysychání a znečištění (Crisman et al., 2005).

Znečištění může být definováno např. jako „nežádoucí změna fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností složky životního prostředí, která může nepříznivě ovlivnit zdraví, přežití a činnost lidí nebo jiných živých organismů“ (Miller, 2002). Znečištění vody lze rozdělit na primární a sekundární. Primární znečištění vody je způsobeno látkami hlavně antropogenního původu, které zhoršují její vlastnosti (organické i anorganické sloučeniny, ropné produkty, tepelné a radioaktivní znečištění atd.). Při sekundárním znečištění jsou změněny vlastnosti prostředí ovlivňující život organismů (např. eutrofizace) (Popl et al., 1999).

Eutrofizaci lze zjednodušeně nazvat „zvýšení trofie vody“. Obecný význam termínu může být rozšířen a definován jako „ukládání anorganického a organického rozpuštěného a partikulovaného materiálu do nádrží v míře dostatečné ke zvýšení biologické produkce a vedoucí ke snížení objemu nádrže“ (Cooke et al., 1993). Jedná se o přirozený proces stárnutí povrchových vod, ale bývá urychlen přísunem živin z antropogenních zdrojů (Arias et al., 2006).

Důsledkem eutrofizace je zhoršení podmínek pro úpravu pitné vody, rybářství a rekreační využívání (Deppe & Benndorf, 2002). Eutrofní stav vody v nádrží však nemůže být jednoduše chápán jako špatný, protože některé rybníky se úmyslně hnojí ke zvýšení produkce biomasy ryb. Zde záleží na úsudku a potřebách lidí (Cooke et al., 1993).

## 2. Cíle předkládané bakalářské práce

- Vyhodnocení naměřených průtoků a chemických charakteristik vody na přítocích a odtoku z nádrže Malý Jordán výpočet zadržení vybraných látek za období říjen 2003 – březen 2007
- Provedení laboratorních koagulačních pokusů ( $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) se vzorky odebranými v roce 2006 na přítoku do Malého Jordánu.
- Zjištění účinnosti sorpce  $\text{PO}_4\text{-P}$  a pokus o výběr optimální dávky a formy Fe pro aplikaci do Malého Jordánu

### 3. Literární přehled

#### 3.1 Koloběh P, jeho formy a zdroje

Fosfor (P) je v našich zeměpisných šířkách všeobecně považován za limitující živinu hrající v eutrofizaci klíčovou roli (Lewandowski et al. 2003).

Množství celkového fosforu ( $P_{\text{celk}}$ ) je součtem množství rozpuštěného (RP) a partikulovaného fosforu (PP). Rozpuštěný fosfor tvoří rozpuštěný reaktivní fosfor (RRP, zastoupen hlavně rozpuštěnými fosforečnany ( $\text{PO}_4\text{-P}$ )) a rozpuštěný nereaktivní P (RNP, který tvoří rozpuštěný organický P a polyfosforečnany). Během stanovení RRP molybdenanovou metodou dochází k částečné hydrolyze organického P, takže RRP není zastoupen pouze orthofosforečnany, ale i fosforem vázaným labilními vazbami v některých dalších sloučeninách (Pitter, 1999). V této práci však bude rozpuštěný reaktivní fosfor označován jako  $\text{PO}_4\text{-P}$ . Partikulovaný P je vázán v anorganických (nerozpuštěné fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al, jíly apod.) a v organických částicích (řasy, detrit, koloidní látky apod.). Koncentrace  $P_{\text{celk}}$  a zastoupení jednotlivých forem výrazně ovlivňuje biologickou strukturu nádrže (Selig et al., 2002).

Zdroje P mohou být vnější a vnitřní.

Vnější zdroje přivádějí P do nádrže v rozpuštěné i partikulované formě, jsou tvořeny říčními vstupy do nádrže, odtokem z povodí a srážkami (Perkins & Underwood, 2001). Zdrojem rozpuštěného P jsou hlavně odtoky z ČOV (Arias et al., 2006). Člověk vylučuje denně asi 1,5 g P, který přechází do splaškových odpadních vod. V nich jsou obsaženy i fosforečnany z pracích prostředků a tím se specifická produkce P zvyšuje na 2-3 g P na 1 obyvatele za 1 den (Pitter, 1999). Díky pokročilému čištění odpadních vod a zákazu polyfosfátových detergentů za poslední desetiletí významně klesla koncentrace  $\text{PO}_4\text{-P}$  v povrchových vodách střední Evropy (Gächter et al., 2004). PP pochází z atmosférických zdrojů a zemědělství, především z eroze půdy (Bertahas et al., 2006).

Vnitřní přísun P se po omezení jeho vnějších zdrojů může stát důležitější (Perkins & Underwood, 2001). Vnitřními zdroji je rozkládající se biomasa planktonu a sedimenty nádrže, které mají sníženou retenční schopnost pro sorpci fosforu (Cooke et al., 1993). Za jistých podmínek může být P ze sedimentů uvolňován v biologicky dostupné – rozpuštěné reaktivní formě (Aleya, 1992).

### 3.1.1 Uvolňování P

Nejdůležitějším mechanismem mobilizace P ze sedimentů je mineralizace organicky vázaného P (řízena teplotou) a desorpce nebo rozložení P navázaného do sloučenin citlivých na změny redoxního potenciálu (hlavně na oxyhydroxidy železa). Mineralizace nemobilizuje P pouze přímo, ale je spojena i s redukcí  $O_2$ , pak  $NO_3^-$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  a nakonec s produkcí  $CH_4$ . Snížením redoxního potenciálu tak mineralizace organických látek nepřímo zvyšuje i desorpci P (Schauser et al., 2006).

Kromě teploty a hodnoty redoxního potenciálu ovlivňuje uvolňování P ještě hydrologie nádrže a další vlastnosti prostředí jako je přítomnost dusičnanů, které zabraňují uvolňování P tím, že udržují na povrchu sedimentů vyšší redoxní potenciál (Foy, 1986).

Fosfor je mobilizován rozpouštěním sraženin obsahujících P, výměnou ligandů, uvolněním P z živých buněk jako důsledek buněčného metabolismu nebo jejich autolýzou (Jan, 2004).

### 3.1.2 Retence P

Do sedimentů se P dostává usazováním částic fosforových minerálů, adsorpcí na jíly a oxyhydroxidy, srážením s Fe a Mn (Williams & Mayer, 1972), sedimentací s organickými látkami, příjmem z vodního sloupce mikroorganismy a adsorpcí na částice sedimentu (Carigan, 1982).

Retence P v nádrži určuje způsob sedimentace P, který souvisí s morfometrií a hydrologií nádrže (Jan, 2004).

## 3.4 „Makrofytně vs. fytoplanktonně dominantní“ stav vodního ekosystému

Podle dominance přítomných fotoautotrofních organismů, jejichž růst je limitován fosforem, lze vodní ekosystémy rozdělit na „makrofytně a fytoplanktonně dominantní“ (Perkins & Underwood, 2002).

Velkou roli hraje perifyton porůstající dno, předměty ve vodě a makrofytní vegetaci (Dodds, 2003). Richardson & Marshall (1986) zjistili, že více než 60 % P, který přijímá makrofytní vegetace, vlastně přísluší epifytickým řasám a mikrobiálním společenstvům na povrchu rostlin. V oblastech, kde byl středně hustý porost makrofyt s bohatými nárosty byla naměřena 10x nižší koncentrace  $P_{\text{celk}}$  ve vodním sloupci než v místech bez perifytonu (Dodds, 2003).

V mělkých nádržích mohou existovat dva stabilní stavy: stav se „zakalenou“ vodou a stav s vodou „nezakalenou“ (Timms & Moss, 1984). Zakalená voda je udržována velkou

biomasou planktivorních ryb, které požírají zooplankton, a bentivorních ryb, které ničí kořeny makrofyt, víří sedimenty a také tím mohou způsobovat úhyn velkého filtrujícího zooplanktonu (Zambrano et al., 2006). „Nezakalená“ voda je naopak stabilizována bujnou submerzní a emerzní vegetací (Hosper & Meijer, 1992). Stabilní stav „nezakalené“ vody může být očekáván při koncentraci veškerého fosforu ve vodním sloupci  $< 0,1$  mg/l (Grimm & Backx, 1990).

Fytoplankton a bakterie přijímají P hlavně ve formě rozpuštěných orthofosforečnanů a fosforečnanů adsorbovaných na povrch nerozpuštěných látek (Pitter, 1999), ale jsou schopné asimilovat P i z rozpuštěného organického fosforu (Cortner & Wetzel, 1992). Fosfor skutečně dostupný pro fytoplankton může být definován jako „součet dostupného P a P, který může být přeměněn na dostupnou formu přírodními procesy“ (Boström et al., 1988).

Fytoplankton je požírán vyššími články potravního řetězce. Po skončení svého životního cyklu je organismus rozkládán destruenty a fosfor se vrací zpět jako  $PO_4\text{-P}$  a část v nerozpuštěné formě (Pecháčková, 2005). Dopadne-li mrtvý organismus na povrch sedimentů, je z jeho biomasy P uvolňován destruenty všemi směry, difúze bude převažovat ve směru podle koncentračního spádu. Mají-li sedimenty dostatečnou sorpční schopnost, plyne P výrazně směrem dolů.

Přemnožený fytoplankton zakaluje vodní sloupec a růst makrofytní vegetace, epifytních a bentických organismů je limitován světlem. Způsobuje vyčerpání rozpuštěného kyslíku ve tmě a naopak přesycení kyslíkem za světla. Fotosyntézou je z vody vyčerpáván rozpuštěný  $CO_2$  a uhličitanová rovnováha se posouvá směrem k vyššímu pH vody. Mnohé sinice navíc produkují toxické metabolity.

Makrofyta soutěží s fytoplanktonem o živiny, zpevňují sedimenty a poskytují úkryt pro dravé ryby (Grimm & Backx, 1990). Zároveň mění fyzikální vlastnosti prostředí podporující usazování částic, poskytují substrát pro růst mikroorganismů zpracovávajících P a přímo zvyšují absorpční kapacitu sedimentů uvolňováním kyslíku kořeny (Wen & Recknagel, 2006). Když je ale porost makrofyt příliš hustý, je odstraňování  $PO_4\text{-P}$  méně účinné, protože je omezen růst perifytonu, bentických řas a je sníženo důležité spolusrázení P (Wen & Recknagel, 2006).

### **3.5 Způsoby zlepšení kvality vody**

Odstranit nebo zmírnit důsledky eutrofizace lze mnoha způsoby. Podle přístupu se rozdělují na „bottom-up control“, kdy je omezována dostupnost limitující živiny (obvykle P)

a „top-down control“, kdy je manipulováno s trofickou kaskádou – nejčastěji odstraněním planktivorní rybí obsádky (Moss, 1990).

„Bottom-up control“ může zasáhnout vnější i vnitřní přísun P. Nejdříve by mělo být vylepšeno čištění odpadních vod (Edmondson & Lehman, 1981), v horším případě odklonění toku odpadních vod nebo oddělení znečištěných přítoků od vodního tělesa (Moss et al., 1986). Dále může být dostupnost fosforečnanů snížena srážením pomocí  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dávkovaných do přítoku, vodního sloupce nebo sedimentu (Perkins & Underwood, 2002). Vzniklé vločky bohaté na fosforečnany se usazují na dno pokud není ošetřená voda po srážení přefiltrována. Bagrování nebo čerpání sedimentů může odstranit sedimentované fosforečnany, ale účinnost závisí na dalších faktorech jako např. růst makrofyt (Moss et al., 1986). Vnitřní přísun P anaerobním uvolňováním ze sedimentu lze zmírnit provzdušňováním hypolimnia nebo destratifikací vodního sloupce umělým mícháním (Perkins & Underwood, 2002). Pro odstranění plošných zdrojů znečištění se někdy budují umělé mokřadní ekosystémy, které mohou fungovat v širokém rozmezí hydrauliky, mají akumulaci kapacitu a odstraňují kromě živin i mnoho dalších kontaminantů (Dierberg et al., 2002).

Vylovením planktivorních nebo vysazením piscivorních ryb se sníží predční tlak na zooplankton, začne se zvětšovat biomasa a střední velikost jedinců zooplanktonu, což vede k vyšší konzumaci řas a regulaci množství jejich biomasy. Přidáním vodních makrofyt vzniknou úkryty pro zooplankton a dravé ryby, rostliny budou soutěžit s fytoplanktonem o živiny a zároveň stabilizují sediment, čímž sníží uvolňování P (Perkins & Underwood, 2002).

Úplné obnovení nádrže však často vyžaduje „bottom-up“ i „top-down control“ zároveň. Dominují-li systému řasy, většinou nestačí snížit koncentraci živin na přepnutí do makrofytně-dominantního stavu. Je potřeba odstranit rybí obsádku nebo vysadit vodní rostliny (Perkins & Underwood, 2002).

### **3.6 Chemické srážení P**

#### **3.6.1 Obecné mechanismy srážení**

Srážení (koagulace) je fyzikálně chemický proces, kterým se z vody odstraňují nežádoucí koloidní látky shlukováním do větších agregátů poutaných mezimolekulovými adhezními silami. V důsledku Brownova pohybu se elektroneutrální částice sráží a při hydrolyze koagulantu se na něj adsorbují. Tyto větší částice je pak možno z vody odstranit sedimentací a filtrací. Srážení je ovlivněno teplotou, pH a koncentrací srážené látky (Pitter, 1999).



### 3.6.2 Srovnání různých koagulantů

Ke srážení fosforečnanů z odpadních i povrchových vod se nejčastěji používají soli železa (Fe) a hliníku (Al) (Pitter, 1999).

Železité ( $\text{Fe}^{3+}$ ) soli jsou citlivé na změny redoxního potenciálu na rozhraní vody a sedimentů. V hypolimniu nádrží je respirací a dekompozicí vyčerpáván kyslík, což může způsobit / zrychlit uvolňování P do vodního sloupce. Srážení železnatými ( $\text{Fe}^{2+}$ ) solemi však může probíhat i v anaerobních podmínkách (Pitter, 1999). Aplikace solí hliníku je omezená pH. Pod pH 5,5 se začne Al rychle rozpouštět a ion  $\text{Al}^{3+}$  je toxický pro ryby a další vodní organismy. Nad pH 8 je ve formě rozpuštěného toxického  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . K dosažení minimální zbytkové koncentrace P leží optimální hodnota pH pro srážení pomocí  $\text{Fe}^{3+}$  asi v rozmezí 4 – 5, pro  $\text{Al}^{3+}$  5 – 7 a pro  $\text{Fe}^{2+}$  přibližně kolem 8. Optimální hodnota pH závisí však také na látkovém poměru P : Fe (Al), čím je vyšší, tím se optimální hodnota pH posunuje do kyslejší oblasti (Pitter, 1999). Rozpustnost  $\text{FePO}_4$  ve vodě při neutrálním pH je 250x menší než rozpustnost  $\text{AlPO}_4$ . Soly železa jsou tedy vhodnější pro srážení P při  $\text{pH} \geq 8$  než soli Al (Deppe & Bendorf, 2002).

Srážení pomocí Ca a Mg probíhá v neutrální nebo alkalické oblasti pH, ale rovnováha se ustavuje poměrně dlouho a P se může ze sraženin uvolňovat (Pitter, 1999). Ve vodní nádrži by mohl vápenec autochtonního původu vysrážet rozpustný a partikulovaný P a přerušit cyklus P jeho zachycením v sedimentech. (Murphy et al., 1983). Hupfer et al. (2000) ale zjistil nízkou účinnost snížení koncentrace TP, protože se P sorboval hlavně na Fe-hydroxidy přidružené na částice vápence a samotný vápenec byl téměř neúčinný.

### 3.6.3 Železo

Železo se v přírodě vyskytuje ve dvou oxidačních číslech - dvojmocné a trojmocné – a tvoří různé sloučeniny. Jeho formu výskytu a probíhající procesy ovlivňuje řada faktorů.

Ve vodních nádržích dochází k vertikální stratifikaci Fe, v období stagnace se sedimentací hromadí u dna, kde bývá redukováno na  $\text{Fe}^{2+}$ . Během jarní a podzimní cirkulace je vynášeno ke hladině a po styku s rozpuštěným  $\text{O}_2$  se oxiduje na  $\text{Fe}^{3+}$  a hydrolyzuje. Hydratovaný oxid železitý sedimentuje a u dna může být opět redukován na rozpuštěný  $\text{Fe}^{2+}$  (Pitter, 1999).

Distribuce, koncentrace a redoxní stav sloučenin v sedimentech mělkých nádrží je ovlivňován cyklem dne a noci a nepravidelnou oblačností (Wetzel, 2001). Světlo proniká několik centimetrů do sedimentů a pohání zde fotosyntézu, která určuje redoxní stav sloučenin kyslíku a síry.

Redoxní stavy železa v sedimentech mohou ovlivňovat fototrofní organismy, které přímo oxidují  $\text{Fe}^{2+}$ . Také aerobní železité bakterie mohou katalyzovat oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  kyslíkem a soupeřit s jeho chemickou oxidací závislou na kyslíku. V tmavých anoxických sedimentech může být  $\text{Fe}^{2+}$  oxidován nitrát-redukujícími bakteriemi. Při vysokých koncentracích dusičnanů ( $> 0,3 \text{ mM}$ ) jimi může být  $\text{Fe}^{2+}$  oxidován přímo (Benz et al., 1998). Rychlost oxidace je silně závislá na pH: pod pH 5 se značně zpomaluje a nad pH 8 už má charakter autokatalytického procesu. Oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  ovlivňují také ionty přítomné ve vodách: reakci zpomalují sírany, chloridy a huminové látky, urychlují ji hydrogenuhličitany a z kationtů pak Cu, Co a Mn (Pitter, 1999).

V anoxických podmínkách je ion  $\text{Fe}^{3+}$  redukován chemicky sulfidy a huminovými látkami nebo mikrobiálně bakteriemi (Lovley & Phillips, 1986). Best et al. (1995) předpokládá, že redukce  $\text{Fe}^{3+}$  probíhá na stejných reaktivních místech oxyhydroxidů, jako probíhá adsorpce fosforečnanů. Rychlost redukce  $\text{Fe}^{3+}$  je tedy úměrná podílu sorpčních míst obsazených fosforečnany. Za aerobních podmínek závisí sorpční kapacita  $\text{Fe}^{3+}$  pro vazbu fosforečnanů na stáří amorfního oxyhydroxidu železitého, koncentraci fosforečnanů a pH (Best et al., 1995).

### 3.6.4 Srážení P pomocí Fe

Soli Fe poskytují ve vodě postupně různé kladně nabitě hydroxokomplexy, které srážejí přítomné anionty (např.  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Mononukleární hydroxykomplexy snadno kondenzují a polymerují za vzniku polynukleárních hydroxokomplexů. Jejich tvorba se projevuje změnou barvy roztoku ze žluté do oranžové až hnědočervené, pak se roztok zakaluje vznikem koloidní disperze a následuje koagulace za vzniku sraženiny hydratovaného oxidu železitého, který je směsí různých polynukleárních hydroxokomplexů (Pitter, 1999). Konečný produkt hydrolyzy se vylučuje teprve při vyšší hodnotě pH a má už jen malý koagulační účinek.

Hydrolyzou se uvolňují  $\text{H}^+$  ionty, které se neutralizují pomocí přirozeně se vyskytujících uhličitánů ( $\text{HCO}_3^-$ ) za vzniku volného  $\text{CO}_2$ . To vede ke snižování alkality a u málo tlumených vod i k výraznému snižování pH (Pitter, 1999).

Stupeň sorpce závisí na náboji a velikosti povrchu pevné látky. Organické kyseliny a křemík (Si) potlačují krystalizaci amorfních Fe oxidů a působí na povrchový náboj oxidu. Sorpcí oxyaniontu Si na Fe oxid se snižuje jeho povrchový náboj a může se snížit afinita k P, ale přítomnost Si pomáhá Fe oxidům velice účinně a dlouhodobě odstranit rozpustný P. Si může přímo soupeřit s P o vazebná místa na povrchu Fe oxidu, ale fosforečnany jsou poutány mnohem silněji než Si, i když je jejich koncentrace v přírodních vodách řádově nižší. Sorpce

je účinnější, když je P přítomný v průběhu koagulace Fe oxidů, než když je přidán až po vytvoření sraženiny (Mayer & Jarrel, 2000).

### 3.6.5 Vlivy dávkování Fe

Dávkování Fe do vodních nádrží způsobuje přímo nebo nepřímo chemické, fyzikální i biologické změny. Regulace obsahu P může být důležitá pro určování taxonomického složení fytoplanktonu a zvláště sinic (LaZerte & Watson, 1981).

Snížením koncentrace fosforu jako limitující živiny se omezí primární produkce. Zmenšená biomasa fytoplanktonu přestane zakalovat vodní sloupec a zvýší se průhlednost vody. Sluneční záření prostoupí do větší hloubky a hranice eufotické vrstvy se posune směrem dolů. Další primární producenti (submerzní makrofyta a perifyton), kteří mají své fotosyntetické struktury níže ve vodním sloupci, budou moci začít fotosyntetizovat a rozvíjet se. V hypolimniu proto už nebude vznikat anoxie. Voda bude zahřívána i ve větších hloubkách, což má důsledky např. pro teplotní stratifikaci vodního sloupce.

Negativní dopad aplikace sloučenin Fe byl zkoumán méně. Při vyšších koncentracích ve vodě se může  $Fe^{3+}$  srážet na žaberních lupíncích ryb a zooplanktonu (Dalzell & MacFarlane, 1999). Filtrátoři mají v potravních řetězcích nádrží ústřední roli a železo může mít podstatný vliv na jejich populační dynamiku.

Randall et al. (1999) zjistil, že kontrola fosforu přidavkem  $FeCl_3$  nebo  $Fe_2(SO_4)_3$  do nádrže pravděpodobně nemá přímý toxický efekt na populace planktonních perlooček (zvláště je-li množství Fe vztaženo k objemu přitékající vody). Fyzikální povaha partikulovaných částic Fe však může po pozření způsobit morfologické změny, které by mohly v extrémních podmínkách změnit produktivitu zooplanktonu a ovlivnit dynamiku potravních sítí (Randall et al., 1999).

Při expozičním testu (21 dní) však byla zjištěna 50 % úmrtnost perloočky *Daphnia longispina* při koncentraci  $11,48 \text{ mg l}^{-1}$  partikulovaného železa (PFe) a omezení její reprodukce už při  $4,49 \text{ mg l}^{-1}$  PFe. Bezpečná koncentrace (pro *Daphnia longispina*) byla vypočítána na  $1,69 \text{ mg l}^{-1}$  PFe (Randall et al., 1999). Letální koncentrace  $FeSO_4$  pro pstruha obecného byla v rozmezí  $28 - 47 \text{ mg l}^{-1}$  (Dalzell & MacFarlane, 1999).

Hydrolyzou Fe se uvolňují  $H^+$  ionty a po vyčerpání neutralizační kapacity bude voda okyselována. Snížení hodnoty pH může být pro citlivější organismy smrtelné. Se změnou pH se mění rozpustnost řady látek a některé jejich rozpuštěné formy jsou toxické (Pitter, 1999).

## 4. Metodika

### 4.1 Popis lokality

Malý Jordán byl vybudován ve 30. letech 20. století přehrazením Tismenického (Košínského) potoka u osady Náchod před nádrží Jordán u Tábora. Je využíván převážně ke sportovnímu rybolovu.

Pravý břeh tvoří svahovitý smíšený les, levý břeh louky s autocampingem a ohradami pro pastvu koní. Přítokovou deltu prorůstají dřeviny a v menším rozsahu i emerzní vegetace. Povodí je zatížené intenzivním zemědělským hospodařením a nedostatečně čištěnými odpadními vodami (Hejzlar et al., 1999).

Hlavním přítokem je Tismenický potok (Tis.p.), do kterého se přibližně 300 m před nádrží vlévá další významný přítok – Radimovický potok (Rad.p.). Mapa povodí Malého Jordánu je znázorněna na obr. 1.

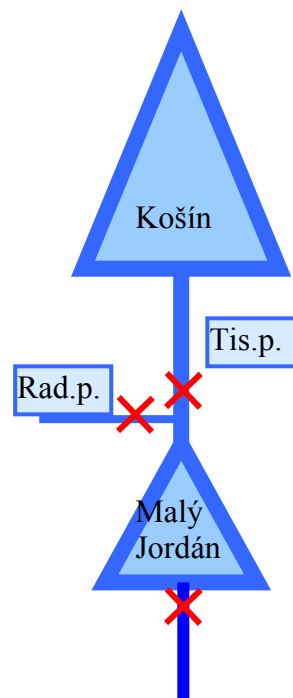
Dne 5.6.2005 byly pomocí sonaru a GPS (Humminbird, Matrix 65, USA) změřeny hloubky nádrže ve 250-ti bodech, ze kterých byla sestrojena bythymetrická mapa s hustotou izobath 0,5 m (program Surfer, Golden Software, USA). Plocha a objem každé vrstvy byl určen gravimetricky přímou úměrností z odhadu celkové plochy hladiny (9 ha). Pro sestrojení hypsografických křivek (příloha I.) byly vypočítány kumulativní objemy podle vzorce:

$$V_{\text{vrstvy}} = \frac{(A_1 + A_2)}{2} * h \quad [m^3]$$

h = tloušťka vrstvy (0,5 m)  
A<sub>1</sub> = kumulativní plocha spodní vrstvy  
A<sub>2</sub> = kumulativní plocha svrchní vrstvy

Teplotní stratifikace vody, koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vertikálním profilu (EOT 96, WTW, Německo) byly měřeny pracovníky HBÚ u hráze Malého Jordánu v přibližně 10-ti denních intervalech v období od ledna 2004 do března 2007.

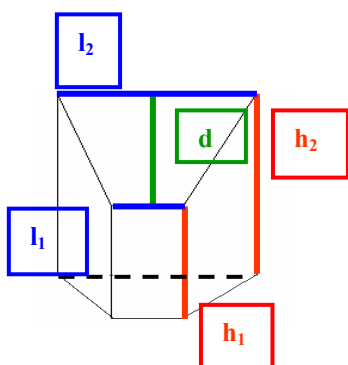
Dále byla měřena průhlednost vody pomocí Secchiho disku a teplota vzduchu. Výška hladiny byla měřena kontinuálně v 30 min intervalu ultrazvukovou sondou (US 8000, stanice M 4016, Friedler-Mágr, ČR).



Obr. 1: Schéma přítoků do Malého Jordánu. Červené křížky označují místa odběru vzorků.

## 4.2 Objem Tisemického potoka

Pro výpočet objemu vody přitékající Tis. p. do Malého Jordánu byla dne 14.2.2007 změřena jeho hloubka a šířka v různě dlouhých úsecích (max. 160 m, min. 5 m, celkem 80 úseků) tak, aby byl každý úsek co nejvíce homogenní. V tento den byl průtok  $Q_{\text{odtok}} = 0,32 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  a dlouhodobý průměr je  $Q_{\text{odtok}} = 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Délka úseků byla odečtena z leteckých snímků použitím softwaru ArcView GIS (Esri, USA). Dno je na 60 % délky potoka bahnité, 3 % tvoří jílovité dno a zbytek písek a kameny. Travnaté břehy s četnými meandry tvoří asi 20 % délky potoka, v přibližně 15 % se voda rozlévá do velkých ploch, kde vznikají bažiny a podmáčené louky. 10 % délky břehů je sesunuto působením boční eroze. Objem vody v Tis. p. byl vypočítán pouze pro den 14.2.2007 podle vzorce pro obelisk (viz obr. 2 a rovnice (Bartsch, 1965).



$$V = \frac{d}{6} [(2h_1 + h_2) * l_1 + (2h_2 + h_1) * l_2] \quad [m^3]$$

kde:

d délka úseku

l šířka počátečního ( $l_1$ ) a následujícího úseku ( $l_2$ )

h hloubka počátečního ( $h_1$ ) a následujícího úseku ( $h_2$ )

Obr. 2: Nákres obelisku.

## 4.3 Data vstup – výstup z nádrže

Průtok vody přitékající Rad. p. ( $Q_{\text{Rad.p.}}$ ) a průtok vody odtékající z Malého Jordánu ( $Q_{\text{odtok}}$ ) byly měřeny automaticky po 15 min stanicemi M4016. Ze získaných dat byly vypočteny denní průměrné průtoky. Průtok vody Tis. p. v denním kroku byl dopočítán podle vzorce:

$$Q_{\text{Tis.p.}} = V_{MJ_1} - V_{MJ_0} + Q_{\text{odtok}} - Q_{\text{Rad.p.}} \quad [m^3 d^{-1}]$$

kde:  $V_{MJ}$  objemy nádrže v počátečním (0) a následujícím dni v 0:00 hodin ( $m^3$ )

$Q_{\text{odtok}}$  průtok vody na odtoku z Malého Jordánu ( $m^3 d^{-1}$ )

$Q_{\text{Rad.p.}}$  průtok vody v Radimovickém potoce ( $m^3 d^{-1}$ )

## 4.4 Chemické složení vody

V období od listopadu 2003 do března 2007 byly na lokalitách Rad.p., Tis.p. a odtok odebrány vzorky následujícím způsobem:

- Rad.p.: směsné vzorky byly odebírány automatickým vzorkovačem (XIAN 1000 A, Buhler Montec Group of Companies, UK) podle průtoku. Od května 2006 byl odebírán bodový vzorek jednou za 10 – 11 dní.
- Tis.p.: automatický vzorkovač (XIAN 1000 A, Buhler Montec Group of Companies, UK) odebíral vzorky každé 3 h, slévaný vzorek byl pak odebrán za 10 - 11 dní.
- Odtok: každých 7 dní byl odebrán bodový vzorek .

Rozbor vzorků zahrnoval změření pH, vodivosti, alkality, absorbance při 254 nm a stanovení koncentrací nerozpuštěných látek (NL) a jejich ztráta žiháním (ZŽ), koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC), chlorofylu a (chl a), různých forem fosforu: veškerého fosforu ( $P_{\text{celk}}$ ), celkového rozpuštěného fosforu (RP), rozpuštěného reaktivního fosforu (RRP), sloučenin dusíku: dusičnanového dusíku ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), dusitanového dusíku ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) a dusíku amoniakálního ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), křemíku, veškerého železa ( $\text{Fe}_{\text{celk}}$ ) a několika hlavních iontů ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (data převzata z databáze BC AVČR, HBÚ).

#### 4.4.1 Bilance

Pro výpočet bilance látkových množství analyzovaných látek za každý den byly použity naměřené průtoky vody v denním kroku. Hodnoty chemických ukazatelů naměřených u slévaných vzorků odebraných v určitý den byly použity i pro dny následující až do hodnot u slévaného vzorku z dalšího odběru. V případě bodových vzorků byly hodnoty pro dny mezi odběry vypočteny lineární interpolací naměřených hodnot. Výsledkem součinu koncentrací látek a průtoků vody v příslušných dnech byly hmotnosti látek vstupujících a vystupujících z nádrže Malý Jordán za každý den. Poté byly provedeny součty za každý měsíc, za období stratifikace a za rok.

Retence látek v nádrži byla pro roky 2004 – 2007 vypočítána podle vzorce:

$$ret = (n_1 - n_0) + n_{\text{přítok}} - n_{\text{odtok}} \quad \left[ t \text{ rok}^{-1} \right]$$

, kde: ret retenční schopnost nádrže Malý Jordán

$n_1$  látkové množství dané látky v  $t = 1$  (31. prosince)

$n_0$  látkové množství dané látky v  $t = 0$  (1. ledna)

$n_{\text{přítok}}$  látkové množství dané látky do nádrže přitékající za celý rok

$n_{\text{odtok}}$  látkové množství dané látky z nádrže odtékající za celý rok

Veličiny  $n_0$  a  $n_1$  byly vypočítány podle vzorce:  $n_{1,0} = \frac{(c_1 + c_2)}{2} * V_{1,0} \quad \left[ t \text{ rok}^{-1} \right]$ , kde:

$c_1$  koncentrace dané látky ve vzorku odebraném z Malého Jordánu v hloubce 0,5 m

$c_2$  koncentrace dané látky ve vzorku odebraném z Malého Jordánu v hloubce 3,5 m

$V_{1,0}$  objem nádrže v  $t = 1$  (31. prosince) a  $t = 0$  (1. ledna)

#### 4.4.2 Terénní odběry

V období od dubna 2006 do února 2007 bylo provedeno 6 odběrů vody z Tis. p. (17.4., 20.6., 2.8., 6.9., 6.11.2006 a 14.2.2007). Do 3 hodin po odběru byl vzorek zpracován v laboratoři BC AVČR, HBÚ.

#### 4.5 Laboratorní příprava vzorků

Byly připraveny zásobní roztoky železa o koncentraci  $1 \text{ g l}^{-1}$  Fe. Zásobní roztok  $\text{Fe}^{3+}$  byl připraven rozpuštěním  $0,484 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  ve 100 ml destilované vody (reverzní osmóza). Na zásobní roztok  $\text{Fe}^{2+}$  bylo použito  $0,498 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  do 100 ml vody a u obou bylo upraveno pH pomocí 2M NaOH na hodnotu 7.

Každý odebraný vzorek vody byl rozdělen do 9 kádinek po 350 ml, kde 1 kádinka byla ponechána jako kontrolní a do ostatních byly přidány různé objemy zásobních roztoků dvojmocného a trojmocného Fe tak, aby výsledná koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  byla 1, 3, 5 a 10  $\text{mg l}^{-1}$  Fe. Po přidání Fe do kádinek bylo pH opět upraveno na přirozenou hodnotu v potoce podle kontrolního vzorku (pomocí 2M NaOH a 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a po zakrytí hliníkovou fólií se kádinky míchaly při laboratorní teplotě na denním světle skleněnými kuličkami na třepače. V časových intervalech 0 – 0,25 – 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 3 – 5 – 8 – 12 – 20 – 33 dní bylo odebíráno 10 ml na stanovení alkality a 15 ml bylo přefiltrováno přes skleněný filtr s porositou  $0,4 \mu\text{m}$  (GF MN-5, Machrey-Nagel) a uchováno v lednici na chemická stanovení (RRP, RP a rozpuštěného železa (RFe)). Poté bylo u vzorků upraveno pH tak, aby při dalším odběru bylo blízké hodnotě na začátku pokusu.

#### 4.6 Analytické metody

Vzorky vody z Tis. p. byly analyzovány v laboratoři BC AVČR, HBÚ. Metody stanovení jednotlivých parametrů jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Výčet použitých analytických metod pro stanovení obsahu některých parametrů v přítokové vodě (Tis.p.)

analyzovaná složka	zkratka	metoda	citace
alkalita (titrace podle Grana)	alkalita		Mackereth et al., 1978
nerozpuštěné látky	NL	sušení při $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (data HBÚ)	Horáková et al., 1986
ztráta žiháním	ZŽ	žiháním při $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (data HBÚ)	Horáková et al., 1986
chlorofyl a	chl a	spektrofotometricky (data HBÚ)	Lorenzen, 1967
celkový rozpuštěný P	RP	(data HBÚ)	Kopáček & Hejzlar, 1995
fosforečnanový P	$\text{PO}_4\text{-P}$	filtrace $0,4 \mu\text{m}$	Murphy & Riley, 1962
celkový P	$\text{P}_{\text{celk}}$	mineralizace $\text{HClO}_4$	Kopáček & Hejzlar, 1995
křemík	Si	(data HBÚ)	Horáková et al., 1986
celkové železo	$\text{Fe}_{\text{celk}}$	mineralizace $\text{HClO}_4$	Hejzlar a Kopáček 1998
$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{N}$ , $\text{NO}_2\text{-N}$ , $\text{NH}_4\text{-N}$ , $\text{SO}_4^{2-}$		iontový chromatograf (data HBÚ)	

## 5. Výsledky

### 5.1 Hydrologie

Z průzkumu morfologických vlastností a z bathymetrických křivek lze konstatovat, že dno Malého Jordánu leží ve 426 m n.m., maximální hloubka je 4,5 m a průměrná hloubka 1,3 m, největší plochu nádrže tedy zaujímají mělké části.

Průtoky vody přitékající a odtékající z Malého Jordánu, výška hladiny, objem a teoretická doba zdržení vody za období říjen 2003 – březen 2007 jsou zobrazeny v příloze II. a v tab.1.

Průměrné průtoky vody (tab. 2) se ve sledovaném období v Tis. p. a na odtoku pohybovaly kolem  $0,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , v Rad. p. byly přibližně  $0,02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Rok 2006 byl vodnější, byly naměřeny vyšší hodnoty průměrných průtoků:  $0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Tis.p. a Odtok) a  $0,04 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Rad.p.). Největší roční průtoky (maxima  $1 - 9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  v Tis.p. a na Odtoku,  $0,2 - 1,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  v Rad.p.) se vyskytovaly vždy od ledna do března. V roce 2006 byly maximální roční průtoky od dubna do června. Další velké průtoky se pravidelně objevovaly v říjnu.

Hlavním přítokem do Malého Jordánu je Tis. p., Rad. p. přivádí průměrně pouze 6 -8 % vody. Od ledna do března a v listopadu se ve sledovaných letech Rad.p. podílel na přítoku vody do nádrže průměrně 15-ti % a nejnižším podílem přispíval vždy v létě (průměrně 2 %).

Tab. 2: Průměrný objem Malého Jordánu za sledované roky (2004 – 2006), průměrné roční průtoky vody na přítocích a odtoku z nádrže, průměrný roční podíl Radimovického potoka na celkovém přítoku vody do Malého Jordánu.

	V MJ ( $\text{m}^3$ )	$Q_{\text{odtok}} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$Q_{\text{Tis.p.}} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$Q_{\text{Rad.p.}} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	% $Q_{\text{Rad.p.}}$
2004	108794	0.322	0.302	0.020	6
2005	102109	0.347	0.319	0.028	9
2006	99053	0.523	0.478	0.045	7

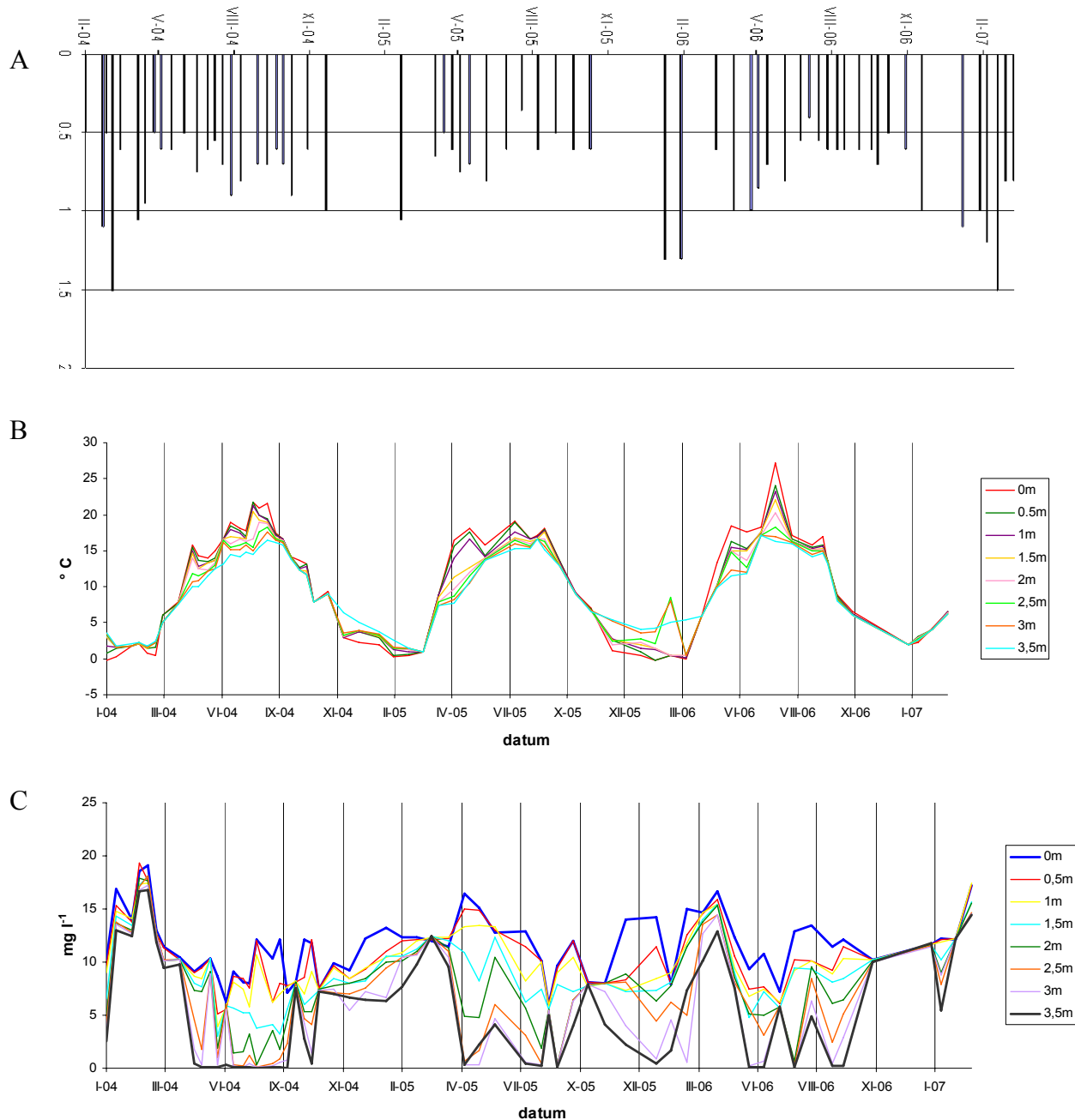
Výška hladiny kolísala v letech 2004 – 2007 většinou mezi 430,5 a 430,8 m n.m. Na nejnižší hodnotu 429,2 m n.m. klesla v průběhu listopadu 2005 a potom od února do dubna 2006 ještě několikrát, nejvíce na 429,4 m n.m.

Objem Malého Jordánu se za sledované období pohyboval přibližně mezi 100 000 a 120 000  $\text{m}^3$ .

Teoretická doba zdržení vody (TRT) v Malém Jordánu po většinu roku nepřesahovala 10 dnů, nízké jarní hodnoty jsou dokonce kratší než 12 h (duben 2006 – min. 2,5 h). V letním a zimním období se doba zdržení prodlužovala na 20-30 dní a maximálních hodnot dosahovala pravidelně na konci října (říjen 2005 – max. 240 d).



**Vývoj průhlednosti** vody v Malém Jordánu v období let 2004 – 2007 je znázorněn na obr. 3A. Od listopadu do května byla voda průhlednější s maximálními hodnotami 1,5 m, menší průhlednosti byly naměřeny v létě a na podzim s minimy okolo 0,4 m. Průměrná hodnota za celé sledované období byla 0,75 m.



Obr. 3: A - průhlednost vody v nádrži Malý Jordán (únor 2004 – březen 2007), B – vertikální teplotní profil a C - koncentrace rozpuštěného kyslíku v různých hloubkách (2004 – 2007).

### 5.1.1 Stratifikace

Průběhy teplotní stratifikace a koncentrace rozpuštěného kyslíku z let 2004 – 2007 jsou znázorněny na obr. 3B a 3C.

Bylo zjištěno, že Malý Jordán je, i přes svojí malou průměrnou hloubku (1,3 m), dimiktická nádrž a bývá každoročně teplotně stratifikovaná.

Letní stratifikace (od začátku května do začátku září) trvala průměrně 160 dní. Stratifikace však byla nestabilní a v průběhu léta bývala několikrát porušena. Epilimnium tvořilo ve sledovaném období při letní stratifikaci 65 – 95 % z objemu celé nádrže.

Koncentrace rozpuštěného kyslíku u hladiny dosahovaly v letním období let 2004 – 2007 koncentrace až  $16,5 \text{ mg l}^{-1}$  (170 % přesycení). Při letní stratifikaci zároveň docházelo k vyčerpání rozpuštěného kyslíku nade dnem.

V létě roku 2004 byl kyslík vyčerpán už od 2 m hloubky ( $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ), u hladiny byla jeho saturace od 60 do 100 %. V tomto roce byly oproti ostatním porovnávaným letům nižší průtoky vody. V létě roku 2005 a 2006 byla naopak 100 % saturace kyslíkem téměř až do hloubky 3 m a u hladiny bylo dosaženo až 175 % přesycení. Vyčerpán byl kyslík pouze v posledním 1 m u dna.

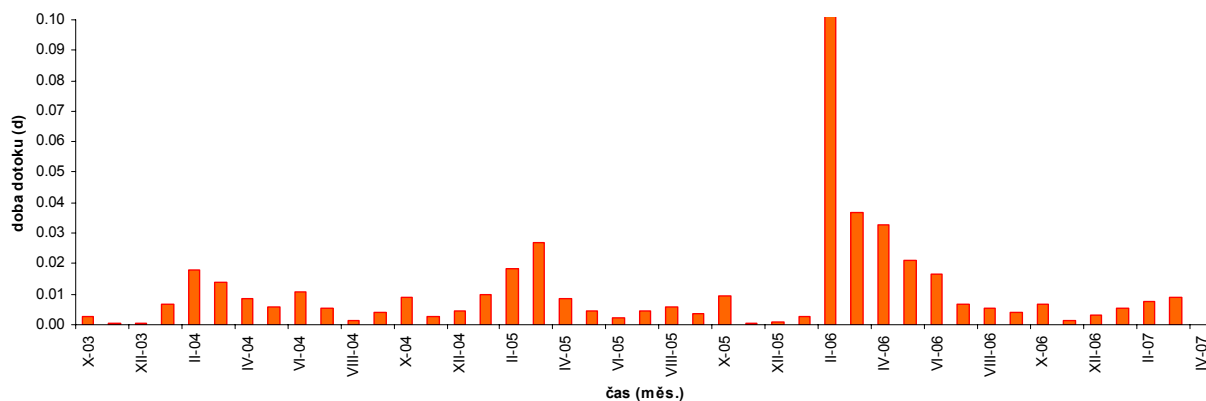
Při zimní stratifikaci hrál velkou roli led na hladině. Když byla nádrž zamrzlá, teplota vody se stratifikovala už od hladiny pod ledem a vítr jí neovlivňoval. V Malém Jordánu trvala zimní stratifikace ve sledovaných letech průměrně 140 dní (od listopadu do března) a několikrát za zimu byla také porušena. V měsících, kdy led nebyl přítomen byla voda míchána průměrně až do hloubky 1,5 m a epilimnium pak mělo objem přibližně 50 % z objemu celé nádrže.

Rozpuštěný kyslík při zimní stratifikaci obvykle nebyl nevyčerpáván. U dna byla sice nižší saturace než u hladiny, ale většinou neklesla pod 20 %. Naopak se v zimě roku 2004 a 2007 vyskytovalo přesycení v celém objemu nádrže kolem 120 %.

### 5.1.2 Tisemenický potok

Úsek Tis. p. mezi odtokem z nádrže Košín a přítokem do Malého Jordánu je přibližně 2360 m dlouhý, průměrně 3,5 m široký a 70 cm hluboký. Jeho objem byl ve dni měření hloubky a šířky přibližně  $6000 \text{ m}^3$ . Tento objem byl použit pro výpočet dob dotoků vody do Malého Jordánu (za každý den) vynásobením průtokem vody ( $\text{v m}^3 \text{ d}^{-1}$ ). Při různých průtocích bude pravděpodobně objem vody v potoce také odlišný, ale při měření parametrů potoka se daná hodnota průtoku vody ( $0,32 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) blížila dlouhodobému průměru ( $0,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

Průměrné měsíční doby dotoků Tis. p. za každý den jsou zobrazeny na obr. 4. Nejkratší doba dotoku byla naměřena v dubnu 2006 (1 min) a nejdelší v únoru 2006 (téměř 3 h). Většina hodnot kolísala mezi 6 – 30 min.



Obr. 4: Průměrná doba dotoku vody Tisenickým potokem do nádrže Malý Jordán (říjen 2003 – březen 2007).

## 5.2 Chemické složení vody

Koncentrace vybraných chemických ukazatelů jsou uvedeny v přílohách III. – VII.

Následující text popisuje naměřené chemické ukazatele z let 2004 – 2007 ve vzorcích vody ze tří lokalit: Tis.p., Rad.p. a Odtoku (viz obr. 1). V Tis. p. a na Odtoku byly často naměřené hodnoty podobné a následovaly stejný sezónní trend, závislý především na průtocích vody.

V Rad. p. byly koncentrace látek vždy větší (až o řád). Pravidelný nárůst a pokles měřených hodnot většinou nastal o měsíc dříve než v Tis.p. a na Odtoku. Periodicita během roku nebyla tak výrazná a také se ve větší míře než na ostatních lokalitách objevovala nepravidelná velká maxima v obdobích vysokých průtoků.

### Nerozpuštěné látky (NL)

Na Odtoku a v Tis. p. byly minimální koncentrace nerozpuštěných látek ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) zjištěny v zimním období. V období vysokých průtoků vody dosahovaly maximální koncentrace až  $70 \text{ mg l}^{-1}$ . V Rad. p. nebyla výrazná periodicita během sledovaných let, koncentrace NL nepravidelně vytvářely vysoká maxima ( $100 - 500 \text{ mg l}^{-1}$ ) v době maximálních průtoků vody.

Měsíční přísuny byly vyšší v době maximálních průtoků vody (na jaře). V letech 2004 a 2005 byla hmotnost NL největší v Tis.p. ( $20\,000 - 170\,000 \text{ kg měs.}^{-1}$ ), na Odtoku byly hodnoty přibližně poloviční a měsíční součty NL v Rad.p. byly téměř o řád nižší než v Tis.p. ( $2000 - 50\,000 \text{ kg měs.}^{-1}$ ). V roce 2006 byly měsíční přísuny na Odtoku nepatrně vyšší než v Tis.p., Rad.p. přinášel v roce 2006 také větší hmotnost NL, která v květnu dokonce převyšovala přísuny Tis.p. i na Odtoku ( $85\,000 \text{ kg měs.}^{-1}$ )!

### Ztráta žiháním (ZŽ)

Sezónní průběh ZŽ je nejvýraznější na Odtoku, kde jsou také hodnoty nejvyšší. Od února do dubna se na všech lokalitách pohybovaly v rozmezí 15 – 30 %, v roce 2006 byly nízké hodnoty naměřeny až od března do června. Ve zbývajícím části roku ZŽ narůstala. V letech 2004 a 2005 byla mnohem vyšší na Odtoku (v září 2004 i 2005 tvořila ZŽ na Odtoku 60 %, v Tis. a Rad. p. pouze 20 %). V roce 2006 byly hodnoty srovnatelnější (Tis. a Rad. p. 30 % a Odtok přibližně 50 %). Velká nepravidelná maxima (hlavně v Rad.p.) se objevovala v době velkých průtoků.

### Chlorofyl *a* (Chl *a*)

Průběh koncentrace chl *a* se v jednotlivých sledovaných letech lišil. Nepravidelné výkyvy se vyskytovaly v době velkých průtoků, v roce 2004 bylo maximum v červnu v Rad. p. ( $377 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Od listopadu 2004 do února roku 2005 byl naměřen pokles přibližně na  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  a v březnu 2005 až na  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Po zbytek roku koncentrace chl *a* nepravidelně kolísala mezi  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  a  $120 \mu\text{g l}^{-1}$ . Znovu klesla až v březnu 2006 (na  $2,5 \mu\text{g l}^{-1}$ ) a do konce sledovaného období se pohybovala ve vyšších koncentracích ( $6 - 110 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

### Sloučeniny fosforu (P)

V příloze V. jsou zobrazeny grafy koncentrací  $P_{\text{celk}}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$  a PP. Měsíční přísuny těchto forem p jsou znázorněny v příloze VI.

Vyšší koncentrace  $P_{\text{celk}}$  ( $100 - 200 \mu\text{g l}^{-1}$  v Tis.p. a na Odtoku,  $300 - 500 \mu\text{g l}^{-1}$  v Rad.p.) byly naměřeny v létě a na podzim každého roku s několika maximy ( $600 \mu\text{g l}^{-1}$  v Tis.p. a na Odtoku, až  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$  v Rad.p.) v době největších průtoků. Měsíční přísuny celkového P byly větší v období maximálních průtoků – nejvýrazněji na jaře roku 2006 (Tis.p. a odtok  $500 \text{ kg m}^{-1}$ , Rad.p.  $150 \text{ kg m}^{-1}$ ). V Tis.p. a na Odtoku byly měsíční součty podobné, v Rad.p. vždy nižší. V lednu 2005 byla hmotnost  $P_{\text{celk}}$  přitékajícího Tis.p. 2x vyšší než na Odtoku.

U koncentrací  $\text{PO}_4\text{-P}$  nebyla periodicitu tak výrazná. První nárůst (leden – březen, max.  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ ) zřejmě způsobovaly velké průtoky vody, druhé zvýšení koncentrace bylo zjištěno od června do října (Tis.p. max.  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , Odtok přibližně  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , Rad.p. až  $250 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Měsíční součet hmotností fosforečnanů byl v období prvního nárůstu (leden – březen) v Tis.p. a na Odtoku podobný (v únoru roku 2004 max.  $50 \text{ kg m}^{-1}$ , v únoru 2005 max.  $120 \text{ kg m}^{-1}$  a v březnu 2006 až  $330 \text{ kg m}^{-1}$ ). V době druhého nárůstu (červen – říjen) však hmotnost  $\text{PO}_4\text{-P}$  v Tis.p. ( $10 - 30 \text{ kg m}^{-1}$ ) převyšovala jejich hmotnost na odtoku ( $3 - 10 \text{ kg m}^{-1}$ ). V Rad.p. byly měsíční přísuny vždy nižší než na ostatních lokalitách.

Koncentrace PP byla v Tis. p. a na Odtoku vždy vyšší od května do listopadu (přibližně  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  v Tis.p. a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  na Odtoku). V Radimovickém potoce byla koncentrace PP vyšší

od dubna do října ( $100 - 700 \mu\text{g l}^{-1}$ ), minima se zde pohybovala kolem  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ . Měsíční přísuny byly vyšší v době větších průtoků, v Tis.p. byla hmotnost PP většinou vyšší než na Odtoku a v Rad.p. bývala nejnižší.

#### Alkalita (KNK<sub>4,5</sub>)

V Tis. p. a na odtoku z Malého Jordánu se chovala alkalita velmi podobně, od února do dubna (největší průtoky vody) byla vždy nízká (přibližně  $600 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) a ve zbytku roku rostla. Maxima dosáhla v listopadu (až  $2500 \mu\text{mol l}^{-1}$ ). V Rad. p. byly vysoké hodnoty roku vždy od dubna do prosince (v letech 2004 a 2005 max.  $2500 \mu\text{mol l}^{-1}$ , v roce 2006 dokonce  $3700 \mu\text{mol l}^{-1}$ ).

#### Sloučeniny dusíku (N)

Koncentrace a měsíční přísuny dusičnanového a amoniakálního dusíku jsou zobrazeny v přílohách V. a VI.

Průběh koncentrace  $\text{NO}_3\text{-N}$  během roku byl v Tis. p. a na Odtoku podobný: na jaře a v zimě byla koncentrace vyšší (max.  $8 \text{ mg l}^{-1}$ ), ve zbytku roku se snižovala (až na  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ). V Rad. p. byl nárůst koncentrací posunutý o měsíc dříve (max.  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , v únoru 2004 bylo zjištěno vysoké maximum  $25 \text{ mg l}^{-1}$ ). Měsíční přísuny dusičnanového dusíku byly vyšší v době velkých průtoků vody, v Tis.p. a na Odtoku byla jejich hmotnost podobná (max. kolem  $15\,000 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ , min. klesla až na  $100 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ ). V Rad.p. byly maximální hmotnosti  $\text{NO}_3\text{-N}$   $2000 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$  (v roce 2006 pak  $4500 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ ).

Koncentrace amoniakálního dusíku měly v Tis. p. a na Odtoku podobnou periodicitu: v létě byly koncentrace nízké ( $0,04 \text{ mg l}^{-1}$ ) a ve zbytku roku narůstaly (max.  $0,6 \text{ mg l}^{-1}$ ). V Tis. p. byly však koncentrace kromě roku 2006 pokaždé vyšší než na odtoku z Malého Jordánu. Změny koncentrací  $\text{NH}_4\text{-N}$  v Rad. p. nebyly tak pravidelné, vyskytovalo se velké množství maximálních hodnot v době velkých průtoků vody. Měsíční přísuny  $\text{NH}_4\text{-N}$  byly vždy větší na jaře při velkých průtocích vody (v Tis.p. a na Odtoku max.  $500 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ , v březnu 2006 až  $2500 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ , v Rad.p. max.  $80 \text{ kg m\text{e}š.}^{-1}$ ).

#### Sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Koncentrace síranů v Tis. p. byly podobné jako na Odtoku: větší koncentrace byly naměřeny v zimě a na jaře. V jednotlivých letech se však lišily. V roce 2004 byla koncentrace síranů nejvyšší – přibližně  $80 \text{ mg l}^{-1}$  (v tomto roce byly ze zkoumaných let nejnižší průtoky). V roce 2006 byla koncentrace síranů nižší než v jiných letech –  $45 \text{ mg l}^{-1}$  (a průtoky vody byly nejvyšší). V Radimovickém potoce byly maximální koncentrace celkově vyšší a v průběhu roku více kolísaly.

Měsíční úhrny jsou na době vysokých průtoků vody závislé přímo-úměrně. Na odtoku byly nejvyšší (v únoru 2004 max. 120 000 kg měs.<sup>-1</sup>, v březnu 2005 - 130 000 kg měs.<sup>-1</sup> a v březnu roku 2006 - 170 000 kg měs.<sup>-1</sup>). V Tis.p. byly přísuny za měsíc mírně nižší a v Rad.p. řádově nižší než na odtoku z Malého Jordánu.

#### Železo (Fe)

U koncentrací Fe nebyla zjištěna výrazná sezónní periodicitu (hodnoty nepravidelně kolísaly mezi 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  a 1000  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Kromě několika měření byly koncentrace v Tis. p. vyšší než na Odtoku. V létě roku 2006 při větších průtocích vody koncentrace na Odtoku převyšovaly koncentrace v Tis. p. V celém sledovaném období se v Tis. p. také vyskytovala velká maxima koncentrací v době vyšších průtoků vody (až 8000  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) a v Rad. p. byly tyto maximální hodnoty ještě výraznější (až 37 000  $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

Měsíční přísuny Tis. p. byly do března 2006 nejvyšší (max. 9000 kg měs.<sup>-1</sup>), od jara toho roku byly vyšší měsíční přísuny na odtoku z Malého Jordánu. Hmotnosti Fe přítékajícího Rad.p. byly vždy nižší než na ostatních lokalitách. Maximální hodnoty se vyskytovaly v období nejvyšších průtoků vody.

#### Křemík (Si)

Na odtoku z nádrže byl sezónní průběh koncentrací Si nejvýraznější: větší koncentrace byly naměřeny od listopadu do dubna (kolem 6  $\text{mg l}^{-1}$ ). V Tis. a Rad. p. koncentrace Si nepravidelně kolísaly mezi 3 a 9  $\text{mg l}^{-1}$ . Měsíční přísuny byly větší v době vyšších průtoků vody. V Rad. p. byly opět nejnižší.

#### Zadržení látek

Nádrž Malý Jordán měla ve sledovaných letech určitou retenční schopnost (viz tab. 3). Byly však zjištěny velké rozdíly mezi jednotlivými lety v zadržení různých látek. Oproti letům 2004 a 2005 se velmi lišil rok 2006, ve kterém byl také zjištěn největší průměrný roční průtok vody.

Tab. 3: Hmotnost (t) vybraných látek přítékajících a odtékajících z nádrže Malý Jordán a jejich množství v nádrži zadržené za roky 2004 – 2006 (ret. – u hodnot v t rok<sup>-1</sup> je v závorce uvedeno% zadržení). Pro srovnání je v tabulce uveden průměrný roční průtok vody nádrží Malý Jordán (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>).

rok	Q	NL	Si	P <sub>celk</sub>	PO <sub>4</sub> -P	PP	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>celk</sub>	
	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	t rok <sup>-1</sup>									
přítok	2004	0.322	200	51.7	1.08	0.22	0.74	41.9	1.86	479	12.0
	2005	0.347	481	56.9	1.94	0.33	1.41	36.9	1.51	406	27.5
	2006	0.523	537	92.8	2.55	0.65	1.70	56.8	3.52	607	26.3
odtok	2004	0.322	119	51.7	0.83	0.14	0.55	34.1	1.37	493	6.8
	2005	0.347	204	48.0	1.15	0.30	0.74	37.0	1.28	371	11.8
	2006	0.523	439	82.6	2.03	0.55	1.21	64.3	2.95	544	28.5
ret.	2004		81 (41)	-0.1 (0)	0.25 (23)	0.08 (36)	0.19 (26)	7.8 (19)	0.44 (24)	-16 (-3)	5.1 (43)
	2005		278 (58)	8.9 (16)	0.79 (41)	0.04 (11)	0.67 (47)	-0.4 (-1)	0.26 (17)	35 (9)	15.7 (57)
	2006		97 (18)	10.2 (11)	0.52 (20)	0.09 (14)	0.48 (28)	-7.6 (-13)	0.52 (15)	62 (10)	-2.3 (-9)

### 5.3 Laboratorní pokusy

Příklad reálného srážení PO<sub>4</sub>-P železem (u vzorku z 6.9.2006) je zobrazen v příloze VIII.A.

Po přidavku Fe ke vzorkům byl P z roztoku sražen a jeho koncentrace rychle poklesla. Fosfor přítomný v partikulované formě se postupem času dále přeměňoval rozkladem na rozpuštěnou reaktivní formu, ale železo mělo stále dostatečnou sorpční kapacitu, aby jeho koncentraci dále snižovalo (viz příloha VIII.B).

Procentuální účinnost odstranění PO<sub>4</sub>-P byla srovnávána v čase a přibližně po 4 dnech byla u každé koncentrace Fe konstantní (relativní směrodatná odchylka účinností srážení v dalších dnech byla menší než 10 %).

Tabulka 4. ukazuje relativní účinnosti různých koncentrací solí železa v odstranění PO<sub>4</sub>-P z odebraných vzorků vody. Snížení koncentrace fosforu o 70 % byl stanoven jako dostatečný předpoklad ke zlepšení kvality vody v Malém Jordánu (Hejzlar et al.,1999). Kromě jarních vysokých průtoků (14.2.2007) dosahovaly 70 % účinnosti koncentrace 5 mg l<sup>-1</sup> Fe.

Tab. 4: Účinnost odstranění PO<sub>4</sub>-P z roztoku (v %) po 4. dnu při přidavku různých koncentrací solí železa, hodnoty pH vody v den odběru. V závorce jsou uvedeny relativní směrodatné odchylky (%) vypočtené z účinností zjištěných v dalších dnech koagulačního pokusu.

datum	pH	Fe <sup>2+</sup>				Fe <sup>3+</sup>			
		1 mg l <sup>-1</sup>	3 mg l <sup>-1</sup>	5 mg l <sup>-1</sup>	10 mg l <sup>-1</sup>	1 mg l <sup>-1</sup>	3 mg l <sup>-1</sup>	5 mg l <sup>-1</sup>	10 mg l <sup>-1</sup>
20.6.2006	7.47	11 (10)	36 (9)	65 (2)	82 (5)	1 (84)	39 (6)	41 (9)	74 (1)
2.8.2006	7.74	36 (30)	40 (30)	54 (19)	84 (4)	13 (34)	72 (12)	71 (7)	61 (8)
6.9.2006	7.82	53 (21)	48 (13)	70 (4)	86 (3)	28 (12)	63 (10)	86 (10)	95 (4)
6.11.2006	7.47	33 (66)	51 (28)	62 (14)	61 (14)	19 (265)	57 (32)	39 (21)	37 (26)
14.2.2007	7.60	-43 (242)	-34 (54)	13 (40)	31 (29)	-27 (50)	28 (14)	40 (30)	-25 (16)

## 6. Diskuze

### 6.1 Hydrologie

Průtok vody je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících hydrologii vodních těles, obsah a chování chemických látek ve vodě, její fyzikální charakteristiky a život organismů (Wetzel, 2001). V roce 2006 byly vyšší průměrné průtoky vody (téměř dvojnásobné oproti ostatním sledovaným rokům) způsobeny pravděpodobně letními přívalovými dešti. Každoroční maxima v období od ledna do března byla způsobena tajícím ledem a sněhem. V roce 2006 trvala zima déle a největší průtoky byly naměřeny až v období duben - červen. Dále se velké průtoky objevovaly pravidelně v říjnu, kdy byla vypouštěna většina rybníků v povodí Malého Jordánu.

Opakovaný pokles výšky hladiny Malého Jordánu téměř o 1 m v období od listopadu 2005 do dubna 2006 byl způsobený otevřením stavidel na odtoku z nádrže a následnými problémy s jejich uzavřením.

Teoretická doba zdržení vody v nádrži má velký vliv na její kvalitu. Zjednodušeně platí většinou závislost, že „čím je TRT delší, tím je produkce v nádrži nižší“. V Malém Jordánu byla ve sledovaných letech TRT velice krátká (10-30 dní, min. 12 h), proto lze v nádrži očekávat velkou produkci. Dierberg et al. (2002) zkoumal využití umělých mokřadů na odstranění P a zjistil silnou závislost koncentrace  $P_{\text{celk}}$  na době zdržení vody v mokřadu (koncentrace  $P_{\text{celk}}$  v přítoku se pohybovala v rozmezí 34 – 424  $\mu\text{g l}^{-1}$ , v odtoku se jeho koncentrace snížila po 7 dnech na 23  $\mu\text{g l}^{-1}$  a po 1,5 dnu > 30  $\mu\text{g l}^{-1}$ ).

### 6.2 Chemické složení vody

Tismenický potok do nádrže Malý Jordán pravděpodobně přivádí velké množství P v biomase fytoplanktonu, který odtéká přepadem z rybníku Košín (Hejzlar et al., 1999). Pozitivní je zachování přírodní nivy a zdrží vody v podobě zaplavených luk a mokřadů. Vypočítaná doba dotoku vody Tis.p. do nádrže je velmi krátká (průměrně 15 min), ale podle charakteru potoka lze předpokládat zdržení mnohem delší. S vysokou pravděpodobností bude docházet k zadržení a následnému vytékání vody z hyporeálu.

V letech 2004 – 2007 následovala většina měřených parametrů v Tis.p. a na odtoku z Malého Jordánu obdobný roční trend a koncentrace i množství látek byly také srovnatelné. Veličiny naměřené v Rad. p. se však od Tis.p. a Odtoku velmi lišily.



Tismenický potok je hlavní přítok do Malého Jordánu, lze tedy zjednodušeně konstatovat: „jaké množství (koncentrace) látek do nádrže potok přivede, přibližně takové množství (koncentrace) látek z nádrže většinou i odeče“. Doba zdržení vody v Malém Jordánu je také velmi krátká (většinou kolem 10 dnů), proto nebylo v měsíčních průměrech koncentrací patrné zdržení látek v nádrži, v celkových ročních součtech přitékajících a odtékajících látek je však patrná poměrně dobrá retenční schopnost nádrže (viz dále).

V Rad.p. byly ve sledovaném období periodické změny během roku často posunuté o měsíc dříve a koncentrace látek tvořily výraznější maxima (v porovnání s ostatními sledovanými lokalitami). Tento jev mohl být způsoben charakterem potoku. Tismenický potok vytéká z větší nádrže, kde mohly být vyrovnány výkyvy koncentrací látek a zároveň zpožděny. Radimovický potok sice také teče ze soustavy obhospodařovaných rybníků, ale větší vliv na složení vody má jeho „zemědělské“ povodí. To lze doložit skutečností, že velké průtoky vody ovlivňovaly koncentraci látek v tomto přítoku výrazněji.

Nerozpuštěné látky způsobují zákal vody a při srážení fosforečnanů ovlivňují dávku koagulantu (Pitter, 1999). Ztráta žiháním určuje přibližné množství organických látek. Vyšší koncentrace NL v Tis.p. a na Odtoku byla ve sledovaném období v létě a na podzim způsobena pravděpodobně biomasou fytoplanktonu, jak dokládá větší ztráta žiháním a větší koncentrace chlorofylu a (příloha III.). Nepravidelné maximální hodnoty koncentrace NL v době velkých jarních průtoků byly pravděpodobně tvořeny spláchnutými půdními částicemi a zvířenými dnovými sedimenty. Jejich ztráta žiháním i koncentrace chl *a* byla v těchto obdobích nízká.

Na průběhu koncentrací PO<sub>4</sub>-P ve sledovaných letech jsou patrné dva nárůsty během roku (příloha III.). První nárůst (leden – březen) byl zřejmě způsoben velkými průtoky vody (příloha I.), které mohly vypláchnout fosforečnany ze septiků a rybníků. Dalším vysvětlením by mohlo být ukládání organického P v hyporeálu a jeho následný rozklad mikrobiálními společenstvy. Druhý nárůst (červen - říjen) mohl být ovlivněn vyšším rozkladem díky vyšší teplotě. V období druhého nárůstu byla koncentrace PO<sub>4</sub>-P na odtoku z Malého Jordánu přibližně 5x nižší (a měsíční přísun 3x nižší) než v Tis. p. Tento rozdíl dokazuje, že byly fosforečnany v letech 2004 - 2007 v Malém Jordánu zadržovány.

Vyšší koncentrace PP (květen – listopad) tvořil patrně P zabudovaný do biomasy organismů (hlavně přemnoženého fytoplanktonu), protože byla v tomto období roku zjištěná i vyšší ZZ a koncentrace chl *a* (příloha II.). Při maximálních měsíčních přísunech v době

velkých průtoků byl P sorbovaný pravděpodobně převážně na anorganické půdní částice, jak dokládá nízká ZŽ koncentrace chl *a*. Koncentrace PP byla na Odtoku přibližně 2x nižší než v Tis.p. (látkové množství PP bylo na odtoku také téměř 2x nižší). Nádrž tedy zadržovala i PP, který zde mohl mít dobré podmínky pro sedimentaci.

Při hydrolyze a srážení Fe se snižuje pH, protože se uvolňují  $H^+$  ionty (Pitter, 1999). Neutralizační kapacita vody (hl. uhličitanový systém) musí stačit na vyrovnání změn pH. V přírodní vodě nesmí klesnout pH příliš nízko, aby neohrozilo život organismů.

Alkalita byla na studovaných lokalitách v letech 2004 – 2007 nižší na počátku jara v době velkých průtoků vody (příloha IV.). Na jaře byla také nejkratší doba dotoku vody do Malého Jordánu (obr. 4), Fe by se pravděpodobně nestačilo srazit před přítokem do nádrže. Dosrážení by proběhlo dál v Malém Jordánu nebo v Jordánu. Deppe & Bendorf (2002) zvolili kontinuální dávkování Fe pouze v letním období, ale v případě Malého Jordánu bude vhodnější zaměřit se na jarní přísuny, kdy odtéká z rybníků největší látkové množství P.

Zajímavé jsou rozdíly v koncentraci a hmotnosti Fe na studovaných lokalitách v jednotlivých letech (2004 – 2007) (příloha VI. a VII.). V Rad.p. byly koncentrace Fe vždy nejvyšší a kromě několika výkyvů byla koncentrace Fe v Tis.p. také vyšší než na odtoku z Malého Jordánu. Možným vysvětlením je sedimentace Fe.

Měsíční přísuny Rad.p. byly vždy nejnižší, Tis.p. až do března 2006 nejvyšší. Od jara 2006 byly největší přísuny naměřeny na odtoku z Malého Jordánu. Odlišnost roku 2006 mohla být způsobena obrovskými průtoky vody (letní přívalové deště), které mohly usazené železo vyplavit.

Zadržení různých látek v nádrži je ovlivněno průtokem vody. Nejen že, při velkém průtoku přitékalo do nádrže více látek, ale prudké přívaly vody mohly zvrátit a odnést i už usazené látky ze dna. Tento jev je patrný např. na zadržení NL (patrně s bohatým obsahem železa), které je v roce 2006 (velké průtoky viz příloha II.) oproti letům 2004 a 2005 mnohem nižší (Fe dokonce více odtéká (28,5 t) než do nádrže přitéká (26,3 t)).

## 6.3 Laboratorní pokusy

### 6.3.1 Laboratorní podmínky

Mezi důležité faktory ovlivňující průběh koagulace patří teplota, míchání a hlavně hodnota pH. Laboratorní pokusy s přidavkem Fe probíhaly vždy na denním světle při laboratorní teplotě a ne při teplotě reálné. Reálnou teplotu nebylo možné z technických ani praktických důvodů udržovat. Ve všech obdobích roku (kromě léta) byla teplota při odběru nižší než teplota laboratorní, proto je pravděpodobné, že bude srážení fosforečnanů probíhat při v přírodě nižší teplotě pomaleji. Při upravování pH na přirozenou hodnotu byl vzorek v kádince míchán magnetickým míchadlem, kterým mohly být utvořené vločky rozbity. Vločky  $\text{Fe}^{2+}$  jsou proti rozbití robustnější než vločky  $\text{Fe}^{3+}$ . Proto byla u 2 odebraných vzorků (2.8. a 6.11.2006) účinnost  $\text{Fe}^{3+}$  nižší než stejné koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$ .

Srážení fosforečnanů je zpravidla účinné ve slabě kyselé oblasti. V alkalickém prostředí dochází k hydrolýze Fe na hydroxidy (Pitter, 1999). Arias et al. (2006) potvrzuje, že účinnost odstranění P z odpadní vody pomocí částic křemene pokrytých Fe oxidy byla při vyšším pH nižší (při změně pH z 5 na 8 zaznamenali pokles sorbovaného  $P_{\text{celk}}$  o 40 %). Při vyšším pH se tvoří méně kladných nábojů na povrchu částic a elektrostatická interakce mezi adsorbentem a adsorbátem se snižuje (Arias et al., 2006).

V odebraných vzorcích se pH pohybovalo v oblasti nepříznivé pro koagulaci, ale mezi jednotlivými odběry se příliš nelišilo (pohybovalo se mezi 7,3 a 7,8). Byly však zjištěny rozdíly mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Pro každou sloučeninu Fe leží optimální hodnota pH pro srážení fosforečnanů v jiné oblasti (pro  $\text{Fe}^{3+}$  asi v rozmezí 4 – 5, a pro  $\text{Fe}^{2+}$  přibližně kolem 8) (Pitter, 1999). Při nižším pH byla tedy nízká koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  stejně účinná jako vyšší koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  a při vyšším pH mělo vyšší účinnost v odstranění  $\text{PO}_4\text{-P}$  zase  $\text{Fe}^{2+}$  (viz tab. 4).

Při laboratorních pokusech 17.4.2006 nebylo pH upravováno na přirozenou hodnotu a probíhalo jako koagulační pokus v technologii vody (data nebyla zahrnuta do výsledků). V kontrolním vzorku pH stále rostlo (asimilací přítomného fytoplanktonu) a v ostatních kádinkách se pH snížilo podle koncentrace přidaného Fe až na pH 3,5 (přidaný zásobní roztok byl silně kyselý a hydrolýza Fe vyčerpala přirozenou neutralizační kapacitu vody). I nejnižší koncentrace ( $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) měla více než 90 % účinnost, což dokládá skutečnost, že optimální pH pro srážení fosforečnanů leží v kyselé oblasti.

### 6.3.2 Složení koagulované vody

Účinnost srážení přímo-úměrně závisela na koncentraci celkového fosforu (bylo-li ve vodě přítomno  $P_{\text{celk}}$  více, železo ho odstranilo také více. Pokaždé zůstala zbytková koncentrace P, kterou už nebylo možné odstranit. V letních odběrech se koncentrace  $P_{\text{celk}}$  pohybovala mezi 100 – 170  $\mu\text{g l}^{-1}$ , 6.9.2006 dosáhla dokonce 660  $\mu\text{g l}^{-1}$ . V tomto odběru bylo dosaženo také největších účinností (10  $\text{mg l}^{-1}$  Fe kolem 90 %). V zimních odběrech klesla koncentrace  $P_{\text{celk}}$  až na 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  a účinnost odstranění nepřesáhla 40 %.

Nízké koncentrace Si inhibují krystalizaci amorfních Fe oxidů a ovlivňují jeho povrchový náboj (Schwermann & Thalmann, 1976). Podle Mayer & Jarrel (2000) byl při přítomnosti Si o koncentraci 0,18 mM (molární poměr Si/Fe  $\leq 0,1$ ) konečným produktem oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  mírně krystalický lepidokrocit se specifickým měrným povrchem 30 – 220  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Borggaard, 1983). Při molárním poměru Si/Fe  $\geq 0,36$  vznikal stabilní oxidační produkt - Fe hydrid - s větším specifickým měrným povrchem (600  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) i větší sorpční kapacitou pro anionty. Byla-li přítomna vyšší koncentrace Si (0,5 mM), projevila se kompetice o vazebná místa mezi  $\text{PO}_4\text{-P}$  a Si a sorpce fosforečnanů byla snížena o 31 %. (Mayer & Jarrel, 2000). Ve vzorcích odebrané vody z Tis.p. se pohybovaly koncentrace křemíku v rozmezí 5 – 6  $\text{mg l}^{-1}$  Si (0,18 – 0,21 mM). Průměrný molární poměr Si:Fe byl 2,26. Množství přirozeně se vyskytujícího Si zřejmě příznivě ovlivnilo sorpci P na sraženiny Fe, ale během sledovaného období se koncentrace Si měnila pouze nepatrně, a proto není možné prokázat závislost sorpce na jeho koncentraci.

Pilgrim et al. (2007) zjistil, že ve vzorcích vody s vyšší hodnotou alkality a/nebo s vysokou koncentrací NL byla vyšší i zbytková koncentrace nesraženého  $P_{\text{celk}}$  při srážení pomocí Al. Při srážení P železem v odebrané vodě se hodnota alkality pohybovala mezi 1000 – 1500 mM, pouze ve vzorku z 6.11.2006 dosáhla mírně odlišné hodnoty (1700 mM). Závislost účinnosti srážení na hodnotě alkality prokázána nebyla.

Na koncentracích nerozpuštěných látek byl zřetelný sezónní vývoj: ve vodě odebrané v létě (20.6.2006, 2.8.2006 a 2.9.2006) byla vyšší (kolem 20  $\text{mg l}^{-1}$ ) a v zimních odběrech dosáhla koncentrace pouze 3 – 10  $\text{mg l}^{-1}$ . Účinnost odstranění P byla ale spíše ovlivněna koncentrací přítomného  $P_{\text{celk}}$ , proto bylo vyšší účinnosti dosaženo v letních odběrech (kdy byly naměřeny vysoké koncentrace  $P_{\text{celk}}$ ), přestože byla koncentrace NL vyšší.

Uhličitan vápenatý napomáhá odstranění P spolusrážením ve vodách s vysokým obsahem Ca a velkou alkalitou ve spojení s vysokými hodnotami pH způsobenými fotosyntézou fytoplanktonu (Murphy et al., 1983). P je stabilně vázán na Ca pouze při  $\text{pH} > 8,5$  (Wen &

Recknagel, 2006). V odběrech vody z Tis.p. byla koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  v rozmezí 25 – 30  $\text{mg l}^{-1}$  a závislost srážení  $\text{PO}_4\text{-P}$  na ní patrná nebyla.

### 6.3.3 Koagulace

#### Srovnání různých koagulantů:

Fosforečnany mohou být z vodního sloupce odstraněny srážením pomocí  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Redshaw et al., 1990),  $\text{FeCl}_3$  (Qaark et al., 1993)  $\text{FeCl}_2$  (Deppe & Bendorf, 2002),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Rydin & Welch, 1998),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Babin et al., 1989), křemenných částic obalených Fe a Al oxidy (Arias et al., 2006), sádrovce s Fe oxidy (Bastin et al., 1999), gibbsitem sloučeným s Li (Wang et al., 2006) a dalšími koagulanty.

Je-li ke srážení fosforečnanů použito solí hliníku, aplikace je omezená hodnotami pH. Optimální hodnota pro srážení  $\text{PO}_4\text{-P}$  pomocí Al leží asi v rozmezí pH 5-7 (Deppe & Bendorf, 2002). V lokalitě možného dávkování (Tis.p.) se v letech 2004 – 2007 hodnota pH pohybovala v rozmezí 7,6 – 8, pouze na jaře v době extrémních průtoků klesla na 7. Ve vodě nad pH 8 je hliník přítomný ve formě rozpuštěného, a proto toxického  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Deppe & Bendorf, 2002).

Rozpustnost  $\text{FePO}_4$  ve vodě při neutrálním pH je 250x menší než rozpustnost  $\text{AlPO}_4$  (Deppe & Bendorf, 2002). Minimální rozpustnost Fe oxyhydroxidů je při pH okolo 8, proto jsou sloučeniny Fe mnohem vhodnější pro srážení P při  $\text{pH} \geq 8$  než soli Al (Jekel, 1991).

V technologii vody probíhá srážení pomocí Ca a Mg v neutrální nebo alkalické oblasti pH, ale rovnováha se ustavuje déle než při srážení P pomocí Al a Fe (Pitter, 1999). V přírodě by možná mohla být použita na dávkování přímo do jezer (ne do přítoku) s tvrdou vodou (Murphy et al., 1983). Doba dotoku vody Tisemenickým potokem je velmi krátká (6 – 30 min), proto by fosforečnany nestihly být sraženy před vstupem do nádrže.

#### Srovnání $\text{Fe}^{2+}$ a $\text{Fe}^{3+}$

Železité soli jsou citlivé na změny redoxního potenciálu. U dna Malého Jordánu docházelo při letní stratifikaci k vyčerpávání kyslíku, takže by se mohl P uvolňovat do vodního sloupce. Srážení železnatými solemi však může probíhat i v anaerobních podmínkách (Pitter, 1999).

Oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  v místě odstraňování P je efektivnější než prosté přidání oxidačního produktu ( $\text{Fe}^{3+}$ ) do vody (Clark et al., 1997). Deppe & Bendorf (2002) dokázali, že sloučeniny  $\text{Fe}^{2+}$  jsou vhodnější v porovnání s  $\text{Fe}^{3+}$ . Vločky  $\text{Fe}^{2+}$  se tvořili pomaleji a měly vyšší účinnost odstranění

P. Aplikace solí  $\text{Fe}^{2+}$  navíc nevyčerpává neutralizační kapacitu vody v takové míře jako  $\text{Fe}^{3+}$ , proto by se měla vzít v úvahu zvláště pro ekosystémy s měkkou vodou.

#### Velikost dávky:

Dávka koagulantu musí být kompromisem mezi dostatečnou účinností v odstranění P, co nejnížší cenou a minimálními negativními vlivy na ekosystém. I když se zdá odstranění  $\text{PO}_4\text{-P}$  úplné i při nízké dávce koagulantu, ukázalo se, že takové dávky přemění rozpuštěné fosforečnany na jemné částice, které se neusazují, ale jsou odstraněny z roztoku při filtraci předcházející stanovení  $\text{PO}_4\text{-P}$  (Pilgrim & Brezonik, 2005).

Deppe & Bendorf (2002) dávkovali  $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}$  v laboratorních a  $30 \text{ kg ha}^{-1} \text{ Fe}$  (jako  $\text{FeCl}_2$ ) v terénních pokusech na mělké nádrži (prům. hloubka 7,4 m, prům. TRT 193 dní, nízká alkalita a přitéká  $3,5\text{-}4,8 \text{ g P m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ ) a účinnost odstranění  $\text{PO}_4\text{-P}$  byla přibližně 85 %, a  $P_{\text{celk}}$  54 %. Používali však navíc umělou destratifikaci vodního sloupce a Fe dávkovali přímo do vodního sloupce nádrže. Při dávkování Fe do přítoku by mohla být účinnost odlišná.

Randall et al. (1999) zkoumal toxicitu Fe dávkovaného do přítoku (ve formě  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) na perloočky. Koncentrace Fe v nádrži nebyla vyšší než  $0,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}$ , ale o účinnosti v odstranění P práce nehovoří.

Perkins & Underwood (2001) také dávkovali  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  do přítoku nádrže v takovém množství, aby odstranili  $> 90 \%$   $\text{PO}_4\text{-P}$  z přitékající vody. Utvořené vločky sedimentovaly v přítokové oblasti nádrže a sedimenty měly zlepšenou sorpční kapacitu pro vazbu P. Poměry Fe:P v sedimentech v rozmezí 64-83:1 významně převyšovaly bod, pod kterým by byla sorpční místa pro fosforečnany nasycena.

Pitter (1999) popisuje srážení fosforečnanů z odpadních vod, které probíhá v neutrální nebo slabě alkalické oblasti pH. Používá se zde látkový poměr Fe:P obvykle 1,52. Účinnost odstranění  $P_{\text{celk}}$  je pak 90 % a dalším zvyšováním poměru Fe:P se účinnost příliš nezvyšuje.

Takacs et al. (2006) uvádí empirický poměr Fe:P pro odstraňování P v ČOV v širokém rozsahu: 1 – 3,9 podle použité technologie a dalších faktorů.

Tab. 5: Srovnání bilancí v letech 2004 – 2006 a množství přidaného Fe: tabulka znázorňuje objem vody, množství celkového fosforu, dostupného P a celkového železa, které do nádrže přiteklo za celý rok.  $P_{\text{dostupný}}$  je spočítán jako součet  $\text{PO}_4\text{-P}$  a  $\frac{1}{2} \text{ PP}$ , který přiteklo za rok do nádrže. PP se postupně rozkládal na  $\text{PO}_4\text{-P}$  a mohl být využit primárními producenty. Určitou část PP tvoří pravděpodobně nerozložitelné jílové a jiné anorganické částice, proto byla do  $P_{\text{dostupný}}$  započítána odhadem jen  $\frac{1}{2} \text{ PP}$ . Hodnoty v závorce u stávající bilance Fe je průměrná koncentrace Fe za celý rok ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

V laboratorních pokusech byla do odebrané vody o určitém složení přidána různá koncentrace Fe (zde je v závorce  $3 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}$  a  $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}$ ). Hodnota v  $\text{t rok}^{-1}$  představuje množství Fe, které by přiteklo do Malého Jordánu přítoky při dávkování 3 nebo  $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}$ . Autoři Pitter (1990) a Takacs et al. (2006) uvádějí odlišné poměry Fe:P při srážení fosforečnanů v ČOV. Hodnoty  $\text{t rok}^{-1}$  vyjadřují potřebné Fe na srážení P podle uvedených poměrů za celý rok. Koncentrace přidaného Fe v závorkách ( $\text{mg l}^{-1} \text{ Fe}$ ) je vypočítána podle celkového objemu vody v přítoku.

rok	2004	2005	2006
<b>Stávající bilance</b>			
Objem vody – přítok [mil. m <sup>3</sup> rok <sup>-1</sup> ]	10.17	10.95	16.49
P <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ]	1.08	1.94	2.55
P <sub>dostupný</sub> [t rok <sup>-1</sup> ]	0.59	1.04	1.50
Fe [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	12 (0.99)	27.5 (1.47)	26.3 (0.85)
<b>Laboratorní experimenty</b>			
Fe <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	25.7 (3.0)	21.8 (3.0)	38.9 (3.0)
Fe <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	50.8 (5.0)	54.7 (5.0)	82.4 (5.0)
<b>Pitter (1990) Fe:P = 1.52</b>			
Fe:P <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	1.67 (0.16)	3.01(0.28)	3.96 (0.24)
Fe:P <sub>dostupný</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	0.90 (0.09)	1.58 (0.14)	2.27 (0.14)
<b>Takacs (2006) Fe:P = 1</b>			
Fe:P <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	1.08 (0.11)	1.94 (0.18)	2.55 (0.16)
Fe:P <sub>dostupný</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	0.59 (0.06)	1.04 (0.1)	1.50 (0.1)
<b>Takacs (2006) Fe:P = 3.9</b>			
Fe:P <sub>celk</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	4.20 (0.41)	7.58 (0.69)	9.96 (0.60)
Fe:P <sub>dostupný</sub> [t rok <sup>-1</sup> ] (cFe [mg l <sup>-1</sup> Fe])	2.31 (0.23)	4.05 (0.37)	5.84 (0.35)

Dávka Fe pro Malý Jordán (poměr Fe:P) na srážení fosforečnanů v přítoku uváděná jinými autory je mnohem nižší, než jaká byla stanovena při laboratorních pokusech (viz tab. 5). Pravděpodobně by pro zlepšení kvality vody byla dostatečná nižší dávka než 5 mg l<sup>-1</sup> Fe.

Empirická stechiometrie Fe:P 1 – 3,9 je využívána v čistírnách odpadních vod, kde jsou přítomny jiné formy P a dalších látek než v přírodních vodách a pH se od přírodní hodnoty může také lišit. Při našich laboratorních pokusech bylo dosaženo 70 % odstranění až při dávce 5 mg l<sup>-1</sup> Fe, protože bylo pH úmyslně upravováno na přirozenou hodnotu a neleželo v koagulačním optimu.

V kádinkách s přidáním železem (u koncentrací >3 mg l<sup>-1</sup> Fe) měly sraženiny výraznou tmavě rezavou barvu. V korytě Tismenického potoka by bylo toto zbarvení nežádoucí (např. by mohlo pokrýt fotosyntetické orgány rostlin, zhoršilo by estetický vzhled). Vysoké koncentrace Fe by byly škodlivé i pro přítomné živočichy (srážením na žaberních lupíncích ryb a zooplanktonu). Bezpečná koncentrace (pro *Daphnia longispina*) byla vypočítána na 1,69 mg l<sup>-1</sup> PFe (Randall et al., 1999), proto by bylo vhodnější aplikovat nižší dávky Fe, i když v laboratorních podmínkách nedosáhly zmiňované 70 % účinnosti v odstranění PO<sub>4</sub>-P.

## 7. Závěry

Nádrž Malý Jordán má i přes svůj relativně malý objem a krátkou dobu zdržení dobré schopnosti zadržovat přitékající nerozpuštěné látky a sloučeniny v nich obsažené, tj. zejména fosfor a železo. Do Malého Jordánu přitékalo ve sledovaných letech 1 – 2,5 t  $P_{\text{celk}}$  ročně, z toho PP tvořil 0,7 – 1,7 t rok<sup>-1</sup>. Nádrž zadržela 20 – 40 %  $P_{\text{celk}}$  a 30 – 50 % PP. Z výsledků bilance dusíku je patrné, že v nádrži dochází k přeměně amonných iontů na dusičnany. Přísun dusičnanů byl průměrně 45 t rok<sup>-1</sup> a zadržovány většinou nebyly, naproti tomu přitékalo průměrně 2 t rok<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4\text{-N}$  a v nádrži bylo zadrženo až 24 %. Hmotnost železa přitékajícího do nádrže byla průměrně 20 t rok<sup>-1</sup>, v letech 2004 a 2005 byla jeho retence přibližně 50 %, ale v roce 2006 z nádrže více Fe odteklo než přiteklo kvůli velkým průtokům vody z přívalových dešťů.

Srážení  $\text{PO}_4\text{-P}$  ovlivňuje hlavně hodnota pH. Technologické koagulační pokusy probíhají při optimálním (nižším) pH a účinnost odstranění P je proto vysoká i při malých dávkách koagulantu. V pokusech s vodou odebranou z Tis.p. bylo však pH cíleně upravováno na vyšší hodnotu, která byla naměřena v potoce v den odběru, aby byly podmínky srážení co možná nejbližší přírodnímu ekosystému. Na základě koagulačních pokusů byla výsledná koncentrace přidaného Fe zaručující již dříve zjištěnou požadovanou účinnost srážení  $\text{PO}_4\text{-P}$  odhadnuta na 5 mg l<sup>-1</sup>.

Podle dostupných stechiometrických poměrů (Fe:P = 1; 1,52; 3,9) bylo odhadnuto množství Fe úměrné k ročnímu přísunu P. Podle nejvyššího poměru byla maximální koncentrace Fe přidaná do přítoku 3x nižší, než jaká byla zjištěna laboratorními pokusy. S ohledem na možné negativní vlivy vysoké koncentrace Fe (> 5 mg l<sup>-1</sup> Fe) na žábra filtrujících živočichů, fotosyntetické orgány rostlin, estetiku přírodního toku a na další fyzikálně-chemické vlastnosti vody (např. snížení pH, změna rozpustnosti látek) je možné doporučit dávku kolem 1 mg l<sup>-1</sup> Fe a prohlásit jí za spolehlivou.



## 8. Seznam literatury

- Aleya, L. (1992): The seasonal succession of phytoplankton in an eutrophic lake through the coupling of biochemical composition of particulates, metabolic indicators and environmental conditions. *Arch. Hydrobiol.* 124: 69-88
- Arias, M., J. D. Silva-Carballal, L. Garcia-Rio, J. Mejuto & A. Núñez (2006): Retention of phosphorus by iron and aluminium-oxides-coated quartz particles. *J. of Colloid and Interface Sc.* 295: 65-70
- Babin, J., E. E. Prepas, T. P. Murphy & H. R. Hamilton (1989): A test of the effects of lime on algal biomass and total phosphorus concentration in Edmonton stormwater retention lakes. *Lake and Reservoir Mgmt.* 5: 129-135
- Bartsch, H.-J. (1965): *Matematické vzorce*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha
- Bastin, O., F. Janssens, J. Dufey & A. Peeters (1999): Phosphorus removal by synthetic iron oxide-gypsum compound. *Ecol. Engineering* 12: 339-351
- Benz, M., A. Brune & B. Schrink (1998): Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. *Arch. Microbiol.* 169: 159-165
- Bertahas, I., E. Dimitriou, I. Karaouzas, S. Laschou & I. Zacharias (2006): Climate change and agricultural pollution effects on the trophic status of a Mediterranean lake. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34:349-359
- Best, J. D., H. J. Danen-Louwerse, R. Portielje & L. Luklema (1995): Reduction of artificial iron(III)phosphate complexes by hydroxylammonium chloride. *Wat. Res.* 29: 1885-1894
- Borggaard, O. K. (1983): Effect of surface charge and mineralogy of iron oxides on their surface area and anion-adsorption properties. *Clays Clay Minerals* 31: 230-232
- Boström, B., G. Peterson & B. Broberg (1988): Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia* 170: 155-155
- Carigan, R. (1982): An empirical model to estimate the relative importance of roots in phosphorus uptake by aquatic macrophytes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39: 243-247
- Clark, T., T. Stephenson & P.A. Pearce (1997): Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Wat. Res.* 20: 2557-2563
- Cooke, G. D., E. B. Welch, S. A. Peterson & P. R. Newroth (1993): *Restoration And Management Of Lakes And Reservoirs*. Lewis Publishers. USA. 33, 35 pp.
- Cortner, J. B. & R. G. Wetzel (1992): Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. *Limnol. Oceanogr.* 37: 232-243
- Crisman, T. L., Ch. Mitraki & G. Zalidis (2005): Intergating vertical and horizontal approaches for management of shallow lakes and wetlands. *Ecol. Engineering* 24: 379-389
- Dalzell, D. J. B. & N. A. A. MacFarlane (1999): The toxicity of iron and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulphate. *J. of Fish Bioogy* 55: 301-315
- Deppe, T. & J. Benndorf (2002): Phosphorus reduction in a shallow hypereutrophic reservoir by in-lake dosage of ferrous iron. *Wat. Res.* 36: 4525-4534
- Dierberg, F. E., T. A. DeBusk, S. D. Jackson, M. J. Chimney & K. Pietro (2002): Submerged aquatic vegetation-based treatment wetlands for removing phosphorus from agricultural runoff: response to hydraulic and nutrient loading. *Wat. Res.* 36: 1409-1422
- Dodds, W. K. (2003): The role of periphyton in phosphorus retention in shallow freshwater aquatic systems. *Minireview. J. Phycol.* 39: 840-849
- Edmondson, W. T. & J. T. Lehman (1981): The effect of changes in the nutrient income on the condition of Lake Washington. *Limnol. Oceanogr.* 26:1-29

- Foy, R. H. (1986): Suppression of phosphorus release from lake sediments by the addition of nitrate. *Wat. Res.* 20: 1345-1351
- Gächter, R., S. M. Steingruber, M. Reinhardt & B. Wehrli (2004): Nutrient transfer from soil to surface water: differences between nitrate and phosphate. *Aquat. Sci.* 66: 117-122
- Gerhardt, S., A. Brune & B. Schrink (2005): Dynamics of redox changes of iron caused by light-dark variations in littoral sediment of a freshwater lake. *Biogeochemistry* 74: 323-339
- Golterman, H. L. (2004): *The Chemistry of Phosphate and Nitrogen Compounds in Sediments* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands)
- Grimm, M. P. & J. J. G. M. Backx (1990): The restoration of shallow eutrophic lakes, and the role of northern pike, aquatic vegetation and nutrient concentration. *Hydrobiologia* 200/201: 557-566
- Hejzlar J., Kopáček J. (1998): Zkoumavkové metody pro stanovení celkového manganu a celkového železa ve vodách. Sborník semináře Hydrochémie '98, Bratislava 21-22. 5. 1998, Pobočka SVHS ZSVTS pri VÚVH Bratislava, 69-77
- Hejzlar J., J. Borovec, D. Dušek, P. Porcal (1999): Nádrž Jordán – současný stav eutrofizace a rozbor možných revitalizačních opatření. Hydrobiologický ústav AV ČR, České Budějovice
- Horáková, M., P. Lischke & A. Grünwald (1986): *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha
- Hosper, H. & M. L. Meijer (1992): Biomanipulation, will it work for our lake? A simple test for the assessment of chances for clear water, following drastic fish-stock reduction in shallow, eutrophic lakes. *Ecol. Engineering* 2: 63-72
- Hupfer, M., R. Pöthig, R. Brüggemann & W. Geller (2000): Mechanical resuspension of autochthonous calcite (seekreide) failed to control internal phosphorus cycle in a eutrophic lake. *Wat. Res.* 34: 859-867
- Jan, J. (2004): Faktory ovlivňující uvolňování fosforu ze sedimentů v nádrži Jordán. Bak. práce. JČU, ČB
- Jekel, M. (1991): Aluminium salts as flocculants (Aluminiumsalze als flockungsmittel). In: Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren e.V., Vortragsveranstaltung „Trinkwasser aus Talsperren“. München, Wien: R. Oldenbourg Verlag, p. 163-75
- Kopáček, J. & J. Hejzlar (1995): Semi-micro determination of total phosphorus in soils, sediments, and organic materials: a simplified perchloric acid digestion procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 1935-1946
- LaZerte, B. & S. Watson (1981): The prediction of lacustrine phytoplankton diversity. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 38: 524-534
- Lewandowski, J., I. Schauser & M. Hupfer (2003): Long term effects of phosphorus precipitation with alum in hypereutrophic Lake Süsser See. *Wat. Res.* 37: 3194-3204
- Lorenzen C. J. (1967): Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12 (1967), pp. 2243-2246
- Lovley, D. R. & E. J. P. Phillips (1986): Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 683-689
- Mackereth, F. J. H., J. Heron & J. F. Talling (1978): *Water analyses: some revised methods for limnologists*. FBA Scientific Publications No 36, 120 pp.
- Mayer, T. & W. M. Jarrel (2000): Phosphorus sorption during iron(II) oxidation in the presence of dissolved silica. *Wat. Res.* 34: 3949-3956
- Miller, G. T. (2002): *Living the environment: Principles, Connections and Solutions* (12th end.). Wadsworth Group. Brooks/Cole. USA. 578 pp.
- Moss, B. (1990): Engineering and biological approaches to the restoration from eutrophication of shallow lakes in which aquatic plant communities are important components. *Hydrobiologia* 200/201: 367-377

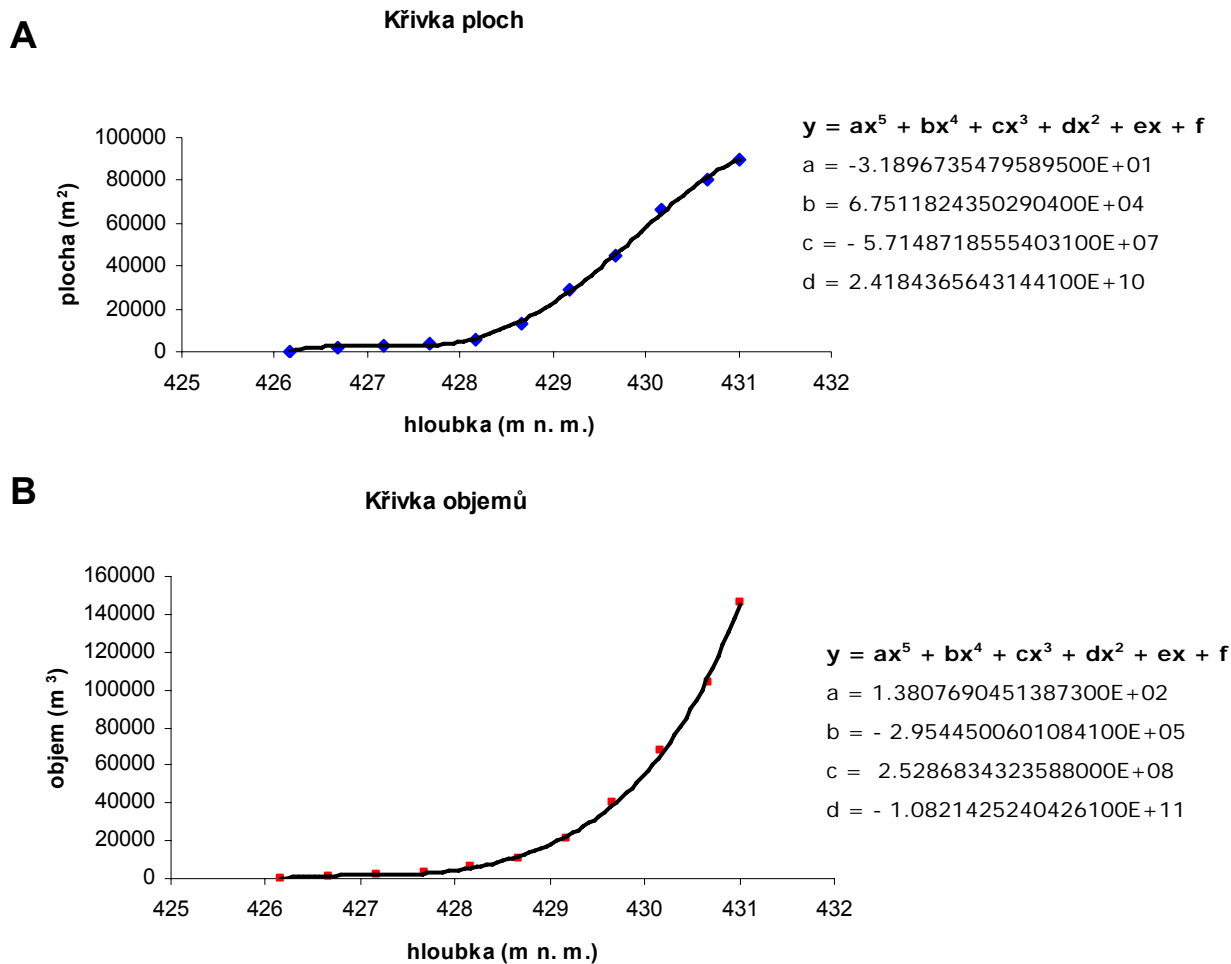
- Moss, B., H. Balls, K. Irvine & J. Stansfield (1986): Restoration of two lowland lakes by isolation from nutrient-rich water sources with and without removal of sediment. *J. appl. Ecol.* 23: 391-414
- Murphy, J. & Riley, J. P., (1962): A modified single-solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27: 31-36
- Murphy, T. P., K. J. Hall & I. Yesaki (1983): Coprecipitation of phosphate with calcite in a natural eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 28: 58-69
- Nurnberg, G. K. (1987): Hypolimnetic withdrawal as lake restoration technique. *Environ. Engineering- Asce* 113 (5): 1006-1017
- Pecháčková, P. (2005): Hodnocení koloběhu fosforu v extensivně obhospodařovaném rybníku. Bak. práce. JČU, České Budějovice
- Perkins, R. G. & G. J. C. Underwood (2001): The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Wat. Res.* 35: 1399-1406
- Perkins, R. G. & G. J. C. Underwood (2002): Partial recovery of eutrophic reservoir through managed phosphorus limitation and unmanaged macrophyte growth. *Hydrobiologia* 481: 75-87
- Pilgrim, K. M. & P. L. Brezonik (2005): Treatment of lake inflows with alum for phosphorus removal. *Lake Reserv. Manage.* 21: 1-11
- Pilgrim, K. M., B. J. Huser & P. L. Brezonik (2007): A method for comparative evaluation of whole-lake and inflow alum treatment. *Wat. Res.* 41: 1215-1224
- Pitter, P. (1999): *Hydrochemie*. 2nd ed. Vydavatelství VŠCHT, Praha
- Pitter, P. (2006): Neutralizační kapacita versus alkalita a porovnávání účinnosti koagulace, srážení a neutralizace - Pitná voda z údolních nádrží (Sborník konference 5.-8.6.2006 v Táboře)
- Popl, M. & J. Fährnich (1999): *Analytická chemie životního prostředí*, 3rd ed. Vydavatelství VŠCHT, fakulta chemicko-inženýrská, Praha
- Richardson, C. J. & P. E. Marshall (1986): Process controlling movement, storage, and export of phosphorus in a ten peatland. *Ecol. Monogr.* 56: 279-302
- Qaark, M., J. van Does, P. Boers & J. van der Vlugt (1993): A new technique to reduce internal phosphorus loading by inlake phosphate fixation in shallow lakes. *Hydrobiologia* 253: 327-334
- Randall, S., D. Harper & B. Brierley (1999): Ecological and ecophysiological impacts of ferric dosing in reservoirs. *Hydrobiologia* 395/396: 355-364
- Redshaw, C.J., C. F. Mason, C.R. Hayes & R. D. Roberts (1990): Factors influencing phosphate exchange across the sediment interface of eutrophic reservoirs. *Hydrobiologia* 192: 233-245
- Rydin, E. & E. B. Welch (1998): Aluminium dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Wat. Res.* 32: 2969-2976
- Selig, U., T. Hübener & M. Michalik (2002): Dissolved and particulate phosphorus forms in a eutrophic shallow lake. *Aquat. Sci.* 64: 97-105
- Schauser, I., I. Chorus & J. Lewandowski (2006): Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34: 325-332
- Schwertmann, U. & H. Thalmann (1976): The influence of [Fe(II)], [Si] and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of FeCl<sub>2</sub> solutions. *Clay Minerals* 11: 189-199
- Shapiro, J. & D. J. Wright (1984): Lake restoration by biomanipulation: Round Lake, Minnesota, the first of two years. *Freshwat. Biol.* 14: 371-383
- Štěpánek, M. & R. Červenka: *Problémy eutrofizace v praxi (Avicenum/ Zdravotnické nakladatelství, Praha 1974)*

- Takacs I., S. Murthy, S. Smith & M. McGrath (2006): Chemical phosphorus removal to extremely low levels: experience of two plants in the Washington, DC area. *Water S. Technology* 53: 21-28
- Timms, R. M. & B. Moss (1984): Prevention of growth of potentially dense phytoplankton populations by zooplankton grazing in the presence of zooplanktivorous fish in a shallow, wetland ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 29: 472-486
- Vos, A. T. & J. C. Roos (2005): Causes and consequences of algal blooms in Loch Logan, an urban impoundment. *Water SA* 31 No.3: 385-392
- Wen, L. & F. Recknagel (2006): Balancing phosphorus adsorption and consumption processes in experimental treatment ponds for agricultural drainage water. *Ecol. Engineering* 28: 14-24
- Wetzel, R. G. (2001): *Limnology – Lake and River Ecosystems*. 3rd ed. Academic Press, London
- Williams, J. D. H. & J. Meyer (1972): Effect of sediment diagenesis and regeneration of phosphorus with special reference to lakes Erie and Ontario. In Allen, H. E. & Kramer, J. R. (eds.), *Nutrients in Natural Waters*: 281-315. John Wiley & Sons, New York.
- Zambrano, L., M. R. Perrow, C. D. Sayer, M. L. Tomlinson & T. A. Davidson (2006): Relationships between fish feeding guild and trophic structure in English lowland shallow lakes subject to anthropogenic influence: implications for lake restoration. *Aquat. Ecol.* 40: 391-40

## **9. Přílohy**

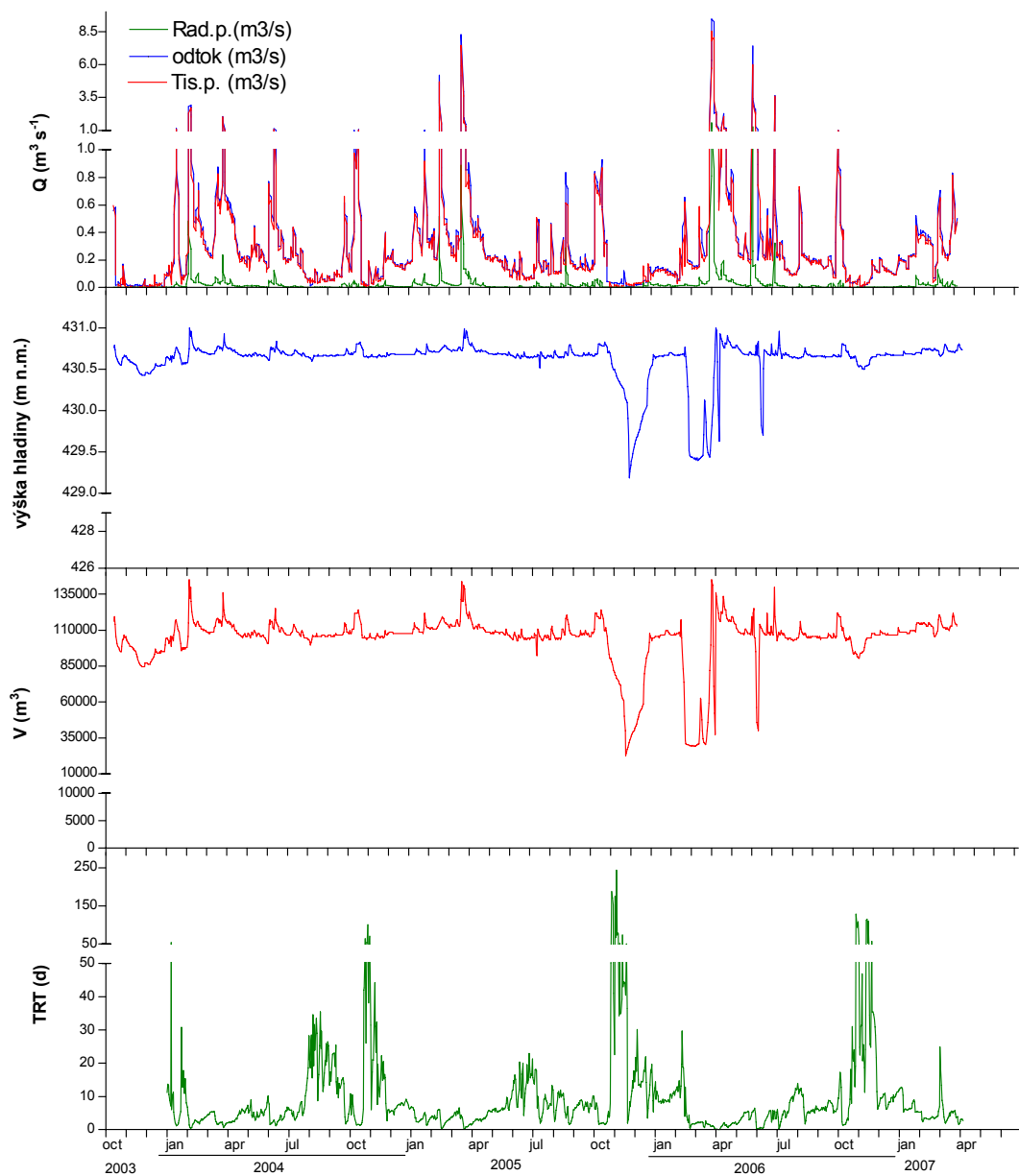
## PŘÍLOHA I.

Na grafech jsou znázorněny hypsografické křivky Malého Jordánu: graf A zobrazuje křivku ploch a graf B křivku objemů.



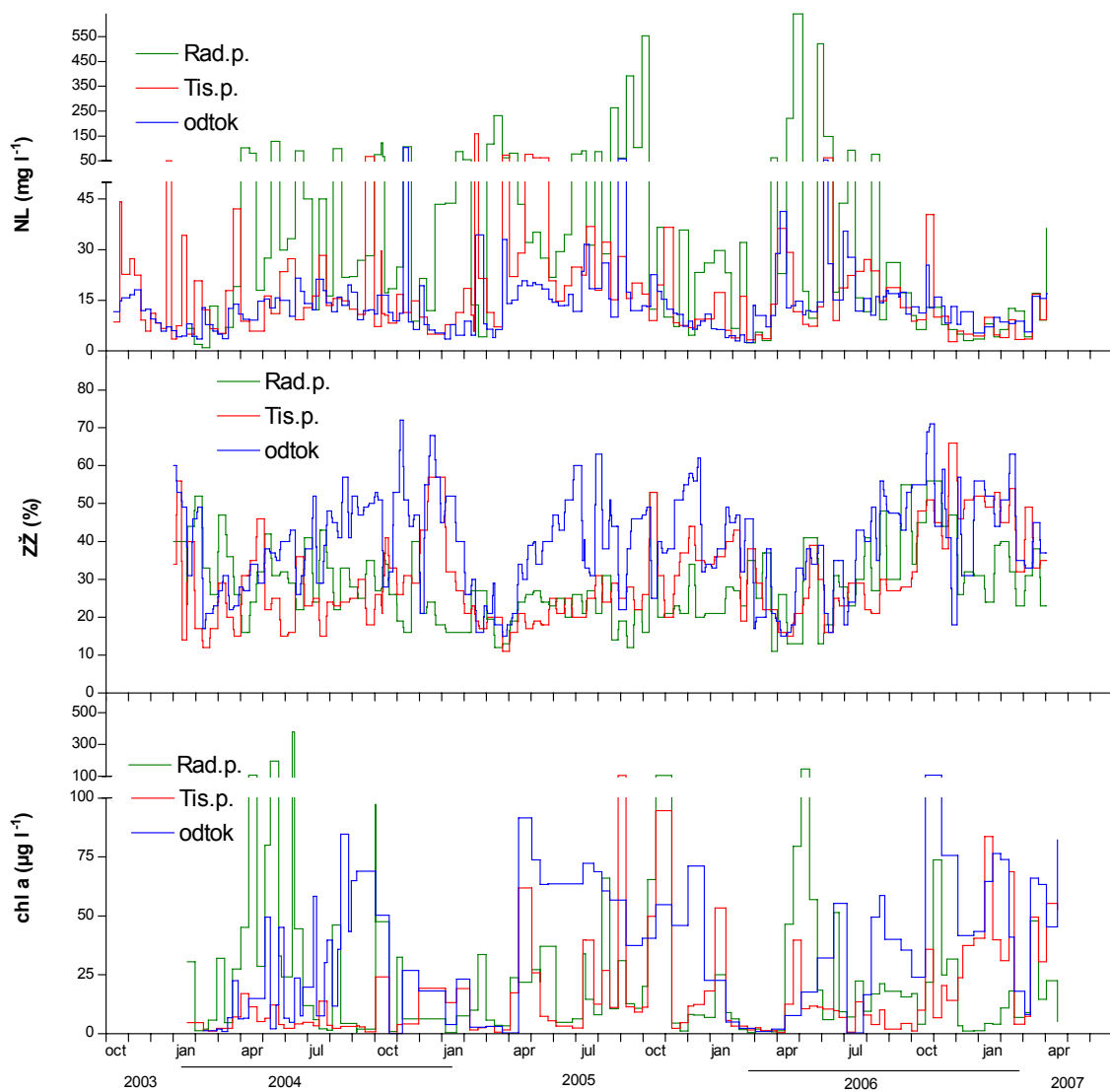
## PŘÍLOHA II.

Grafy znázorňují hydrologii Malého Jordánu: průtoky vody na přítocích a odtoku z nádrže, výšky hladiny a objem Malého Jordánu za období od října 2003 do března 2007. Teoretická doba zdržení vody v nádrži je vypočtena až od ledna 2004 (do března 2007).



### PŘÍLOHA III.

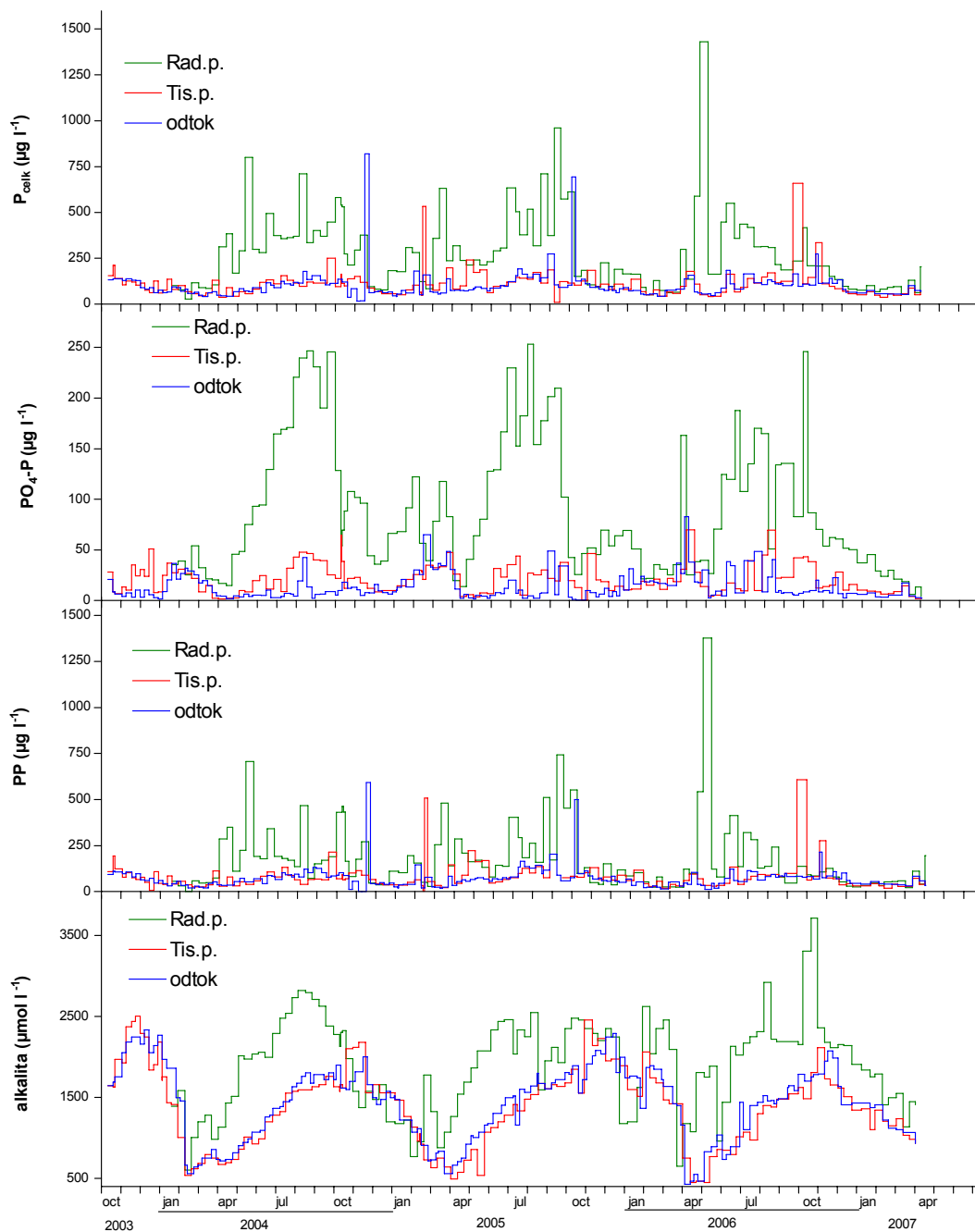
Grafy zobrazují koncentrace NL, jejich ztrátu žiháním a koncentraci chlorofylu a. od ledna 2004 do března 2007 na přítocích a odtoku z Malého Jordánu.





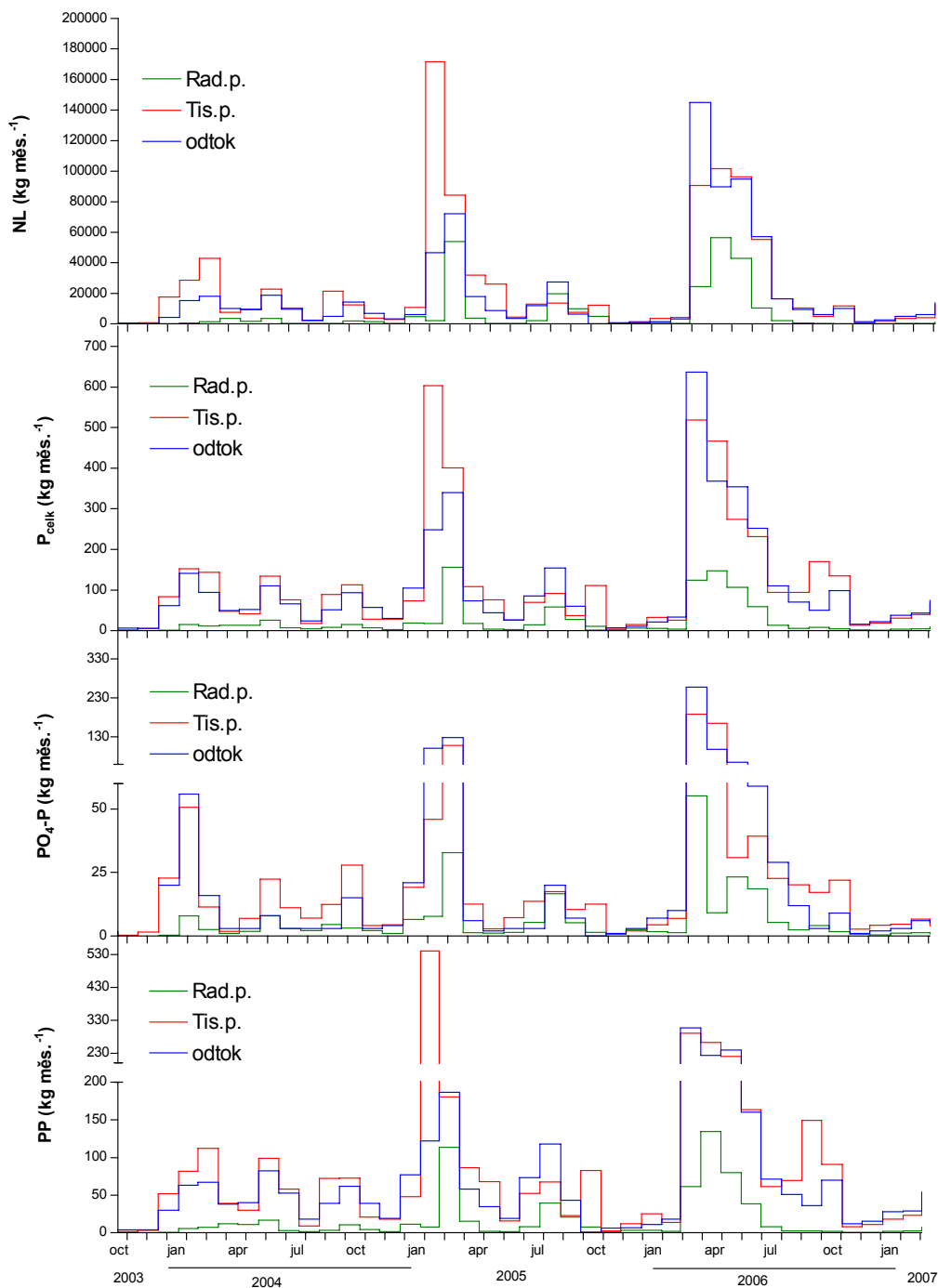
## PŘÍLOHA IV.

Grafy zobrazují koncentrace různých forem fosforu:  $P_{\text{celk}}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ , PP a vývoj alkality od ledna 2004 do března 2007 na přítocích a odtoku z Malého Jordánu.



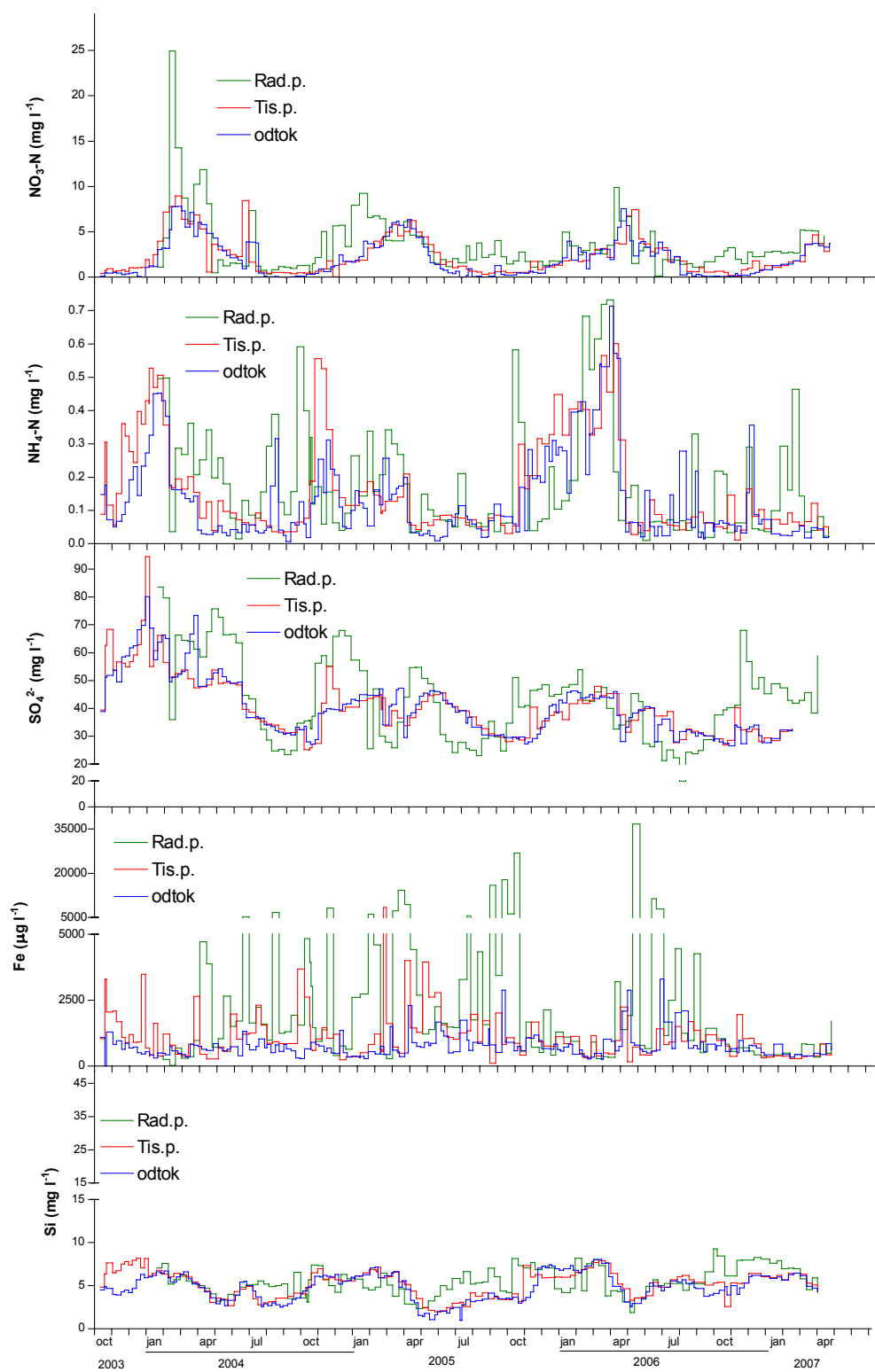
## PŘÍLOHA V.

Grafy zobrazují měsíční přísuny látek (NL,  $P_{\text{celk}}$ ,  $PO_4\text{-P}$ , PP) od ledna 2004 do března 2007 přítokem a odtokem z Malého Jordánu.



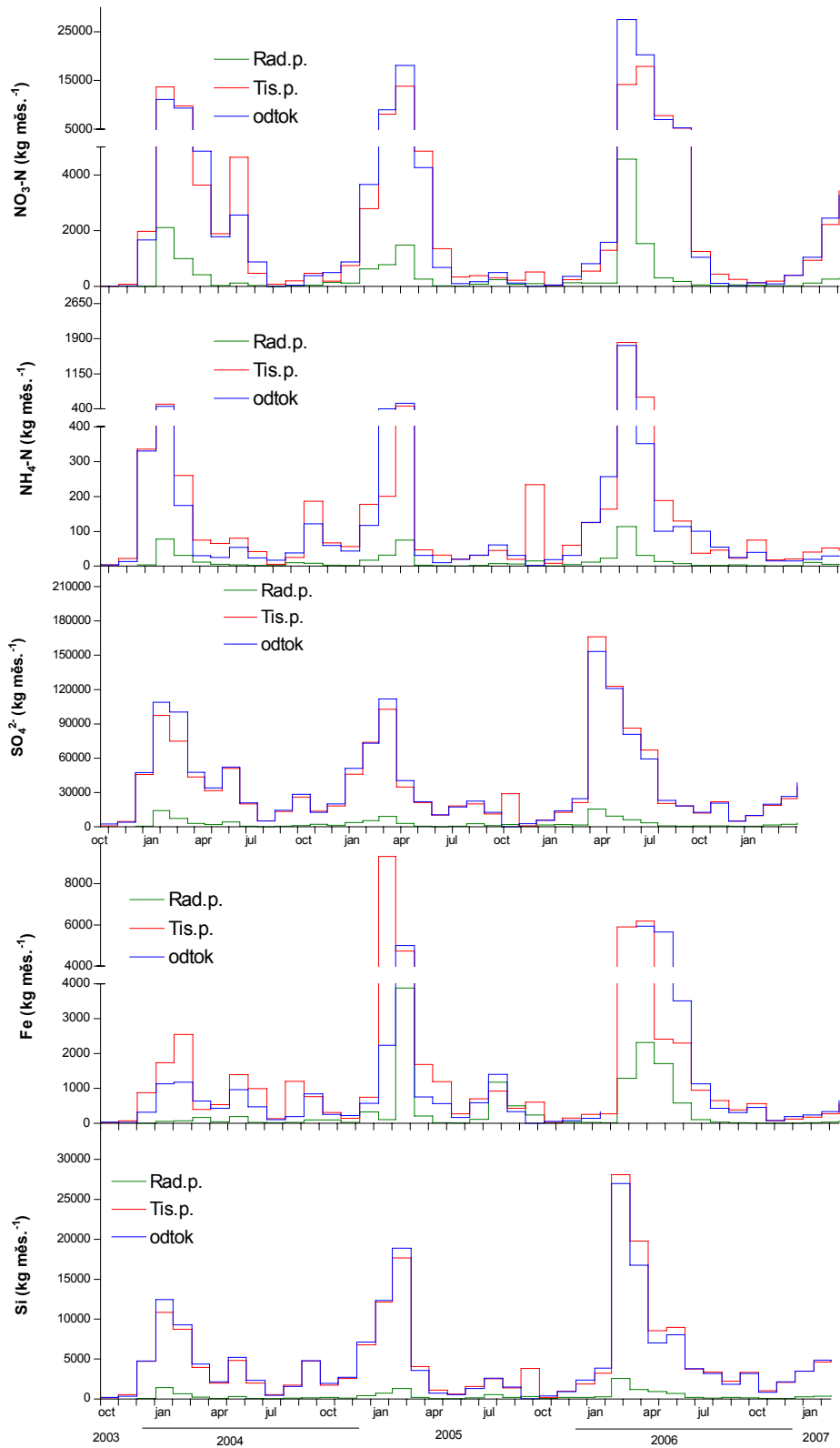
## PŘÍLOHA VI.

Grafy zobrazují koncentrace těchto látek:  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe a Si od ledna 2004 do března 2007 na přítocích a odtoku z Malého Jordánu.



## PŘÍLOHA VII.

Grafy zobrazují měsíční přísuny látek ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe a Si) od ledna 2004 do března 2007 přítoky a odtokem z Malého Jordánu.



## PŘÍLOHA VIII.

Graf A zobrazuje příklad reálného srážení PO<sub>4</sub>-P pomocí různých koncentrací Fe v čase. Graf B popisuje teoretický princip srážení a vývoj koncentrace PO<sub>4</sub>-P s a bez přidání Fe.

