

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Přírodovědecká fakulta

**Vliv doby ozařování na tvorbu  
nerozpustných částic v povrchových  
vodách**

Diplomová práce

**Ing. Iva Tomková**

Vedoucí práce: Ing. Petr Porcal, Ph.D.

České Budějovice 2014

Tomková, I., 2014, Vliv doby ozařování na tvorbu nerozpustných částic v povrchových vodách, [Effect of radiation on formation particulate matter in natural waters, Mgr. Thesis, in Czech] 57 p., Faculty of Biological Sciences, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

**Anotace:**

Diplomová práce se zabývá vlivem doby ozařování na tvorbu nerozpustných částic v povrchových vodách. Zaměřuje se na tvorbu nerozpustných částic a jejich sorpčních vlastností v závislosti na střídání temné a světlé fáze.

**Annotation:**

The thesis examines the influence of irradiation time on the photochemically induced formation of particles in surface waters. It focuses on the formation of insoluble particles and their sorption properties in relation to alternating dark and light phases.

## **Prohlášení:**

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích, 24. 4. 2014

Ing. Iva Tomková

## **Poděkování:**

Ráda bych poděkovala svému školiteli Ing. Petru Porcalovi, PhD., za odbornou pomoc, bezmeznou trpělivost a čas strávený vedením této práce. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Karlu Murtingerovi za provedené analýzy na AAS a jeho věčný optimismus. Další poděkování patří Ing. Zuzaně Petrouškové za provedené analýzy. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, která mě podporovala po celou dobu studia a především při psaní diplomové práce.

# Obsah

1. Úvod a cíle práce .....	1
2. Literární rešerše .....	2
2.1. Fotochemie.....	2
2.1.1. Sluneční záření .....	2
2.1.2. Fotochemické reakce .....	4
2.2. Organický materiál ve vodě.....	4
2.2.1. Partikulovaný organický materiál.....	5
2.2.2. Rozpuštěný organický materiál .....	5
2.2.3. Fotochemické vlastnosti DOM.....	6
2.2.4. Hliník a železo v přírodních vodách.....	8
2.3. Fotochemická tvorba POC.....	10
2.4. Sorpce fosforu na POC .....	10
3. Metodika.....	12
3.1. Popis lokalit .....	12
3.1.1. Přítok Plešného jezera.....	12
3.1.2. Lesní potok v Novohradských horách .....	13
3.2. Odběry vzorků.....	13
3.3. Simulace slunečního záření .....	13
3.4 Vliv doby expozice na tvorbu nerozpustných částic .....	15
3.5. Simulace denního cyklu – střídání temné a světlé fáze .....	16
3.6. Sorpce <sup>33</sup> P na nerozpustných částicích .....	16
3.7. Chemické analýzy .....	17
3.7.1. Měření pH .....	17
3.7.2. Měření absorbance.....	17
3.7.3. Stanovení DOC.....	17
3.7.4. Stanovení POC .....	18
3.7.5 Stanovení hliníku a železa .....	18
3.8. Charakteristika DOM .....	18
3.9. Statistické zpracování výsledků .....	20
4. Výsledky.....	21
4.1. Vliv doby expozice na tvorbu POC.....	21
4.2. Střídání temné a světlé fáze a vliv na tvorbu nerozpustných částic .....	26

4.3. Sorpce $^{33}\text{P}$ na nerozpustných částicích .....	31
5. Diskuse .....	36
6. Závěr .....	39
7. Použitá literatura .....	40
8. Přílohy .....	46

# 1. Úvod a cíle práce

Rozpuštěné organické látky jsou běžnou součástí povrchových vod. Jejich součástí, barevné rozpuštěné organické látky nebo huminové látky jsou schopné absorpce slunečního záření. Absorpcí záření dochází k přímým a nepřímým fotochemickým reakcím. Tyto reakce mají za následek uvolnění nízkomolekulárních organických, anorganických látek a oxidů uhlíku. Fotochemické přeměny mohou ovlivňovat cykly prvků. Běžnou součástí povrchových vod jsou i kovy, hliník a železo, které mohou vytvářet komplexy s huminovými látkami.

Fotochemickými přeměnami rozpuštěných organických látek a katalýzou železa dochází k uvolnění organicky vázaného hliníku a železa. Ty následně hydrolyzují a sráží se spolu s rozpuštěnými organickými látkami a tvoří součást nerozpustných látek stanovených jako partikulovaný organický uhlík (POC). Při tvorbě nerozpustných sraženin může docházet k spolusrážení fosforečnanů. Vzniklé částice mohou sedimentovat, čímž dojde k omezení dostupnosti železa i fosforu pro organismy.

Tato diplomová práce se zabývá fotochemickou tvorbou nerozpustných částic v povrchových vodách v závislosti na době ozařování a sorpčními vlastnostmi těchto nerozpustných částic v závislosti na střídání světlé a temné fáze. Fotochemické experimenty byly provedeny v laboratorních podmínkách se vzorky vody odebranými ze dvou lesních potoků s přibližně stejnou koncentrací rozpuštěných organických látek, které se ale lišily hodnotami pH. Fotochemické experimenty byly prováděny s umělým slunečním zářením.

Cílem této diplomové práce bylo ověřit vliv různé doby expozice povrchových vod slunečnímu záření na tvorbu nerozpustných částic. Dalším cílem bylo testování produkce a sorpčních vlastností takto vzniklých nerozpustných částic v závislosti na střídání temné a světlé fáze, což mělo simulovat denní cykly.

## 2. Literární rešerše

### 2.1. Fotochemie

#### 2.1.1. Sluneční záření

Sluneční záření, nezbytné pro život na Zemi, je základem pro formování ekosystémů (Wetzel, 2003). Toto záření je hlavním zdrojem energie pro ekosystémy a fotosyntézu, při níž se tvoří organické látky. Fotosyntéza je nejdůležitějším počátečním procesem v toku energie (Lampert a Sommer, 2007).

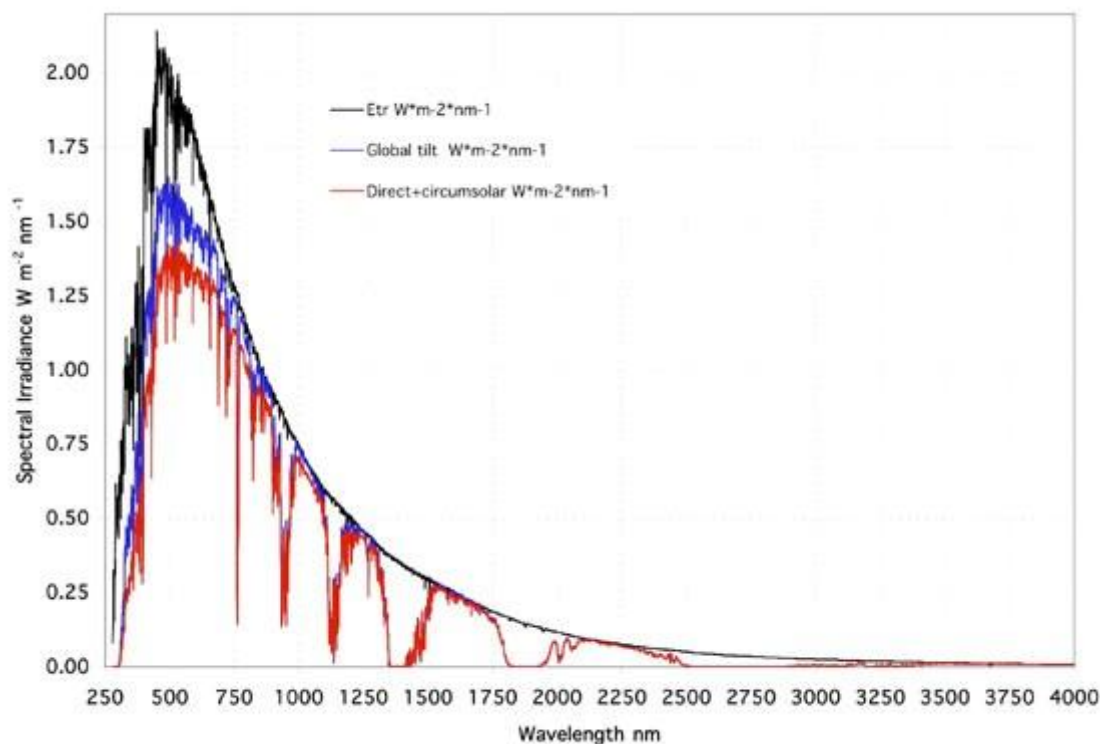
Sluneční záření má tzv. duální, vlnově-částicový charakter (Mobley, 1994, Osburn a Moris, 2003). Částicový charakter záření je představován tokem částic, tzv. fotonů. Vlnový charakter záření je daný vlnovou délkou. Energie záření se udává v jednotkách zvaných Einstein (Ei), které udávají energii jednoho molu fotonů (Osburn a Morris, 2003, Brezonik a Arnold, 2011). Energie fotonu, E, závisí na vlnové délce ( $\lambda$ ), popř. frekvenci,  $\nu$ ,

$$E = h c / \lambda = h \nu$$

kde h je Plankova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J), c je rychlost světla ve vakuu ( $2,998 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>) (Mobley, 1994). Energie jednotlivých fotonů se zvyšuje se vzrůstající frekvencí  $\nu$  a klesá s rostoucí vlnovou délkou, protože frekvence je nepřímo úměrná vlnové délce  $\lambda$  (Kalff, 2002). Energie záření lze vyjádřit ve watech na jednotku plochy [ $W m^{-2}$ ] (Osburn a Morris, 2003). Celkové sluneční záření dopadající na Zemi představuje tzv. solární konstantu a má hodnotu  $1365,4 \pm 1,3 W m^{-2}$ . Kopp a Lean (2011) uvádí, že podle novějších měření provedených v roce 2008 je tato hodnota nižší, pouze  $1360 \pm 0,5 W m^{-2}$ .

Sluneční záření přicházející od Slunce má velký rozsah vlnových délek a liší se od toho, které prochází atmosférou a dosahuje povrchu Země. Krátkovlnné záření je absorbováno v atmosféře a tak např. vlnové délky kratší než 102 nm nepronikají pod 100 km v atmosféře (Blumthaler a Webb, 2003). Ozón v atmosféře absorbuje záření kratší než 290 nm (Hargreaves, 2003), takže zemského povrchu dosahuje prakticky jen záření v rozsahu od 300 do 2000 nm. Přibližně 3 % energie přicházející k zemské atmosféře je v ultrafialové oblasti (UV, z angl. ultraviolet radiation, 100–400 nm) a zbytek je rovnoměrně rozdělen mezi viditelné (popř. fotosynteticky aktivní záření, PAR, z angl. photosynthetically active radiation, 400–700 nm) a infračervené záření (IR, z angl. infrared radiation, 700–3000 nm) (Kalff, 2002). Vlnové délky delší než 700 nm s nižší energií fotonů jsou vnímány jako teplo. Vlnové délky kratší než 400 nm, v ultrafialové oblasti,

s velmi vysokou energií fotonů mohou způsobit poškození DNA (Kalff, 2002). Na obrázku 1 je znázorněno referenční spektrum slunečního záření dopadajícího na povrch atmosféry (Air Mass 0, AM0), procházejícího kolmo atmosférou (AM1) a procházejícího atmosférou pod úhlem 48,19° vůči zenitu (AM1,5) (ASTM, 1987).



**Obr. 1:** Referenční spektrum slunečního záření dopadajícího na povrch atmosféry (Etr), procházející atmosférou kolmo na zemský povrch (Global tilt) a procházející atmosférou pod úhlem 48,19° (Direct+circumsolar) (převzato z ASTM, 1987).

Záření dopadající na zemský povrch je ovlivněno několika faktory, jako je stav atmosféry (jasná, čistá, oblačná, znečištěná), poloha na Zemi (zeměpisná šířka a nadmořská výška) (Blumthaler a Webb, 2003) a úhel dopadu záření (roční období, čas v průběhu dne) (Mobley, 1994). Průnik slunečního záření do přírodních vod závisí na úhlu dopadu záření, hloubce vodního sloupce, na koncentraci a složení rozpuštěných organických látek a částic ve vodě (Brezonic a Arnold, 2011) a na množství fytoplanktonu (Hargreaves, 2003).



### **2.1.2. Fotochemické reakce**

Základním předpokladem průběhu fotochemické reakce je absorpce fotonu chemickou sloučeninou (Brezonic a Arnold, 2011). Absorpcí fotonu dojde k molekulové excitaci (Osburn a Morris, 2003). Základní stav molekuly, tzn. singletový stav, má normálně sudý počet elektronů a párových spin elektronů. Absorpce fotonu molekulou vyvolá přenos orbitalového elektronu ze základního stavu do vyššího orbitalu (vyšší energetický stav) a vzniká excitovaný stav. Excitovaný elektron může být vrácen do základního stavu různými procesy (Brezonic a Arnold, 2011). Jedním z nich je přechod elektronu do nižšího energetického stavu a emise světelné energie fluorescencí nebo fosforescencí. Dalším procesem je, že excitovaný stav může vyvolat fotochemické procesy, které indukují strukturální změny molekuly a které spolu s různými vazebnými přeskupeními mohou vést až k rozpadu molekuly a tím k tvorbě nových sloučenin (Osburn a Morris, 2003). Chemická reakce molekuly, která absorbovala světlo, je nazývána přímou fotolýzou. Nepřímá fotolýza neboli fotosenzitivní reakce je chemická reakce molekuly, která se stane excitovanou díky srážce s excitovanou molekulou, tzv. senzibilátorem, nebo reakce molekul, které reagují s excitovanou molekulou. Tato nepřímá fotolýza umožňuje organickým sloučeninám, které samy nemohou absorbovat světlo vlnových délek dostupné ve vodním systému, být fotochemicky rozloženy (Brezonic a Arnold, 2011).

Nejdůležitějšími látkami, které ve vodním ekosystému absorbují sluneční záření, jsou barevné rozpuštěné organické látky (CDOM, z angl. chromophoric dissolved organic matter) (Zepp, 2003, Sulzberge a Durish-Kaiser, 2009).

### **2.2. Organický materiál ve vodě**

Organický materiál je běžnou součástí přírodních povrchových vod a je tvořen živými organismy (biomasa), mrtvou partikulovanou hmotou (detrit) a rozpuštěným organickým materiálem (Lampert a Sommer, 2007). Organický materiál se dělí podle velikosti na rozpuštěný organický materiál (DOM, z angl. dissolved organic matter), který projde filtrem 0,45  $\mu\text{m}$ , a partikulovaný (POM, z angl. particulate organic matter), který se zachytí na filtru (Thurman, 1985, Wotton, 1994, Steiner, 2003). Celkový obsah organického materiálu ve vodě je dán součtem DOM a POM (Thurman, 1985).

Organický terestrický materiál se může do vody dostávat vyplavováním z půdy a je označován jako alochtonní zdroj. Organický materiál je také produkován primární

produkcí a metabolismem mikroorganismů přímo ve vodě. Takto vzniklý organický materiál je označován jako autochtonní (Thurman, 1985, Bertilsson a Tranvik, 2000, McKnight, 2001, Zepp, 2003, Wetzel, 2003, Osburn a Morris, 2003, Brezonic a Arnold, 2011).

### **2.2.1. Partikulovaný organický materiál**

Partikulovaný organický materiál lze dělit na hrubý partikulovaný organický materiál (CPOM, z angl. coarse particulate organic matter), který je větší než 1 mm, a jemný partikulovaný organický materiál (FPOM, z angl. fine particulate organic matter), který má velikost 0,45  $\mu\text{m}$  – 1 mm (Thurman, 1985, Wotton, 1994, Kalff, 2002, Yoshimura et al, 2008).

Koncentrace partikulovaného organického uhlíku (POC, z angl. particulate organic carbon) se mění podél vodního toku. Malé říčky mají koncentraci 0,1–0,3  $\text{mg l}^{-1}$  POC a velké řeky mohou mít i přes 2  $\text{mg l}^{-1}$  POC. Koncentrace POC tvoří přibližně 10 % koncentrace DOC (Thurman, 1985). Podíl POC se zvyšuje s velikostí řek, průtokem a zatížením sedimenty (Leenheer a Croué, 2003). V jezerech tvoří POC desetinu celkového organického uhlíku. Díky produkci fytoplanktonu v epilimniu narůstá koncentrace POC (Thurman, 1985).

### **2.2.2. Rozpuštěný organický materiál**

Molekulová struktura DOM je špatně charakterizovatelná, jeho molekuly obsahují kromě uhlíku i kyslík, vodík a další prvky. Proto se DOM stanovuje jako rozpuštěný organický uhlík (DOC, z angl. dissolved organic carbon), který tvoří přibližně polovinu DOM (Thurman, 1985). Brezonic a Arnold (2011) uvádí, že množství DOC v DOM závisí na oxidačním stavu nebo obsahu kyslíku v DOM a většinou DOC tvoří 30–50 % DOM.

Přírozené říčky obsahují 1–3  $\text{mg l}^{-1}$ , řeky a jezera 2–10  $\text{mg l}^{-1}$ , mokřady a rašeliniště 10–60  $\text{mg l}^{-1}$  DOC. V posledně jmenovaných vodách organické anionty dominují celkovému chemickému složení vody (Thurman, 1985). V tekoucích vodách je hlavním zdrojem organického materiálu terestrický DOM vyplavovaný z půdy (Vance *et al.*, 1996, Bertilsson a Tranvik, 2000).

Důležitou částí DOM je barevný rozpuštěný organický materiál (CDOM, z angl. chromophoric dissolved organic matter), který absorbuje sluneční UV a viditelné záření (Osburn a Morris, 2003, Helms *et al.*, 2008, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Největší

část CDOM je tvořena hydrofobními barevnými organickými látkami označovanými jako huminové látky. Tyto látky jsou chemicky komplexní a málo charakterizované směsi, vyznačující se zvýšeným obsahem fenolových, karboxylových (Zepp, 2003), karbonylových a hydroxylových skupin (Thurman, 1985). Huminové látky tvoří asi 30–50 % DOC ve většině přírodních vod, kromě velmi barevných vod, kde mohou tvořit 50–90 % DOC (Hummel, 1997). Huminové látky obsahují přibližně 50 % uhlíku, 4–5 % vodíku, 35–40 % kyslíku a 1–2 % dusíku a méně než 1 % síry a fosforu (Thurman, 1985).

Huminové látky ve vodě se dělí na fulvokyseliny a huminové kyseliny podle různé rozpustnosti v kyselinách a zásadách (Steinberg, 2003). Huminové kyseliny se sráží při pH 2 a nižším, zatímco fulvokyseliny zůstávají rozpuštěny i při takto nízkém pH (Thurman, 1985). Huminové látky mohou vytvářet komplexy se stopovými prvky, jako je železo, hliník, měď, rtuť a zinek, což může mít vliv na jejich biologickou dostupnost a toxicitu (Brezonik a Arnold, 2011).

DOM ve vodě netvoří pouze tyto složité látky, ale také jednoduché nízkomolekulární organické kyseliny (např. kyselina mravenčí, octová, mléčná), karboxylové kyseliny glukózy (kyselina glukuronová, glukonová, glukarová), fenoly a fenolové kyseliny (kyselina vanilová, 4-hydroxybenzoová a galová) a komplexní polymerní fenoly (flavonoidy, katechiny) (Vance, 1996).

Chemická a biologická reaktivita DOM závisí na jeho zdroji a také chemickém složení (Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Podle Gondar *et al.* (2008) autochtonní DOM absorbuje méně světla, je méně fluorescentní a více hydrofilní a má méně skupin uvolňujících proton než alochtonní DOM. Řasami produkovaný DOM má obecně méně aromatických skupin než alochtonní DOM (Schwede-Thomas *et al.*, 2005).

### **2.2.3. Fotochemické vlastnosti DOM**

Barevný DOM určuje optické vlastnosti přírodních vod a přímo ovlivňuje dostupnost a spektrum světla ve vodě (Kovalczuk *et al.*, 2003). Průnik slunečního světla do vody není rovnoměrný napříč slunečním spektrem. Záření v UV-B oblasti (280–320 nm) je 10krát menší než ve viditelné oblasti (400–700 nm) (Kirk, 1994), ale má vysokou energii a ve vodě působí jako důležitý fotoaktivační činitel, protože je mnohem efektivněji absorbován než viditelné záření (Williamson *et al.*, 1996, Moran a Zepp, 1997). UV-A (320–400 nm) má menší energii než UV-B, ale je absorbováno méně a proniká hlouběji do vodního sloupce (Wetzel, 2003). Obecně v huminových a kalných vodách jsou krátké

vlnové délky viditelného spektra (modré a zelené) rychle absorbovány a spektru procházejícímu hlouběji dominuje dlouhovlnné viditelné záření (oranžové a červené > 600 nm) (Kalff, 2002).

Absorpce UV záření DOM iniciuje přímé a nepřímé fotochemické reakce (Francko, 1990), které souvisí s poklesem barvy vody, tzv. photobleaching (Osburn a Morris, 2003, Steinberg, 2003, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Tento pokles absorbance je zřetelný především v letních měsících (Gao a Zepp, 1998, Del Vecchio a Blough, 2002, Steinberg, 2003). Následkem poklesu barvy vody dochází ke zvýšenému pronikání slunečního záření hlouběji do vodního sloupce a zvýšenému vystavení vodních organismů UV záření (Brinkmann et al, 2003, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009), čímž je ovlivněn celý vodní ekosystém (Del Vecchio a Blough, 2002). Pronikající UV záření může inhibovat příjem živin planktonními organismy nebo poškodit jejich DNA (Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Pronikání UV záření má významný vliv především v mělkých jezerech (Williamson et al, 1996).

Absorpcí záření dochází k fotochemickému rozkladu DOM. Vähätalo *et al.* (2000) uvádí, že většina fotochemické mineralizace probíhá 10–20 cm pod hladinou. Absorpcí záření se štěpí aromatická jádra a vznikají alifatické sloučeniny a oxidy uhlíku (Vähätalo *et al.*, 1999). Obecně lze říci, že fotochemickým rozkladem dochází ke snížení molekulové váhy CDOM (Brinkmann et al, 2003), tedy vzniku nízkomolekulárních organických sloučenin jako jsou aldehydy a karboxylové kyseliny (Moran a Zepp, 1997) (kyselina octová, mravenčí, malonová a šťavelová, Bertilsson a Tranvik, 2000), a anorganických sloučenin jako je rozpuštěný anorganický uhlík (DIC, z angl. dissolved inorganic carbon) a oxidy uhlíku (CO, CO<sub>2</sub>) (Gao a Zepp, 1998). Sloučeniny produkované fotochemickou mineralizací jsou lépe dostupné pro bakterie a následně i další organismy (Wetzel *et al.*, 1995). Fotochemickým rozkladem dochází i k uvolnění důležitých živin jako je dusík a fosfor, které byly komplexovány s huminovými látkami (Francko, 1990, Moran a Zepp, 1997). Dusík se fotochemicky uvolňuje jako amoniak (Bushaw et al, 1996), aminokyseliny, močovina (Jørgensen et al, 1998) nebo dusitany (Kieber *et al.*, 1999). Fosfor je uvolňován jako fosfát a díky UV zářením indukované redukcí železa na Fe<sup>2+</sup> mohou huminové látky vázat opět fosfor. Tato reakce je vratná (Francko, 1990). Podle Gao a Zepp (1998) se fotochemickým rozkladem DOM snižuje pH, zatímco jiné studie uvádí, že se pH fotochemickým rozkladem zvyšuje (Kopáček *et al.*, 2003, Brinkmann *et al.*, 2003, Helms *et al.*, 2013). Fotochemické přeměny DOM tedy podstatně ovlivňují

biogeochemické cykly biologicky významných prvků jako je uhlík, dusík, fosfor a síra (Zepp et al, 1998).

#### **2.2.4. Hliník a železo v přírodních vodách**

Hliník a železo se běžně vyskytují v povrchových vodách, kde tvoří hydroxokomplexy nebo komplexy s huminovými látkami (Pitter, 1999).

##### **Hliník Al**

Hliník je nejhojnějším kovem v litosféře (Driscoll a Postek, 1996, Kalff, 2002). Koncentrace rozpuštěného Al jsou ve většině povrchových vod s neutrálním pH nízké díky relativně nízké rozpustnosti nerostného Al (Driscoll, 1985). Jeho koncentrace se v podzemních a povrchových vodách pohybují obvykle jen v setinách až desetínách  $\text{mg l}^{-1}$  (Pitter, 1999). Toky obecně obsahují nejvyšší koncentrace Al z povrchových vod (Driscoll a Postek, 1996).

Vlivem kyselých srážek v druhé polovině minulého století se zvýšila migrace Al v půdě a jeho vyplavování do podzemních a povrchových vod (Pitter, 1999). Al funguje jako pufr v kyselých půdách a vodách, kde byly vyčerpány bazické ionty, a jeho koncentrace se zvyšuje s koncentrací aniontů silných kyselin ( $\text{SO}_4^-$  a  $\text{NO}_3^-$ ) (Driscoll, 1985). Zvýšené koncentrace Al se tedy nachází v tocích ovlivněných kyselou depozicí (Driscoll a Postek, 1996) a povrchových vodách s vyšší koncentrací huminových látek, kde lze nalézt koncentrace Al převyšující i  $1 \text{ mg l}^{-1}$  (Pitter, 1999). V acidifikovaných vodách s pH pod 4,5 se Al vyskytuje jako kationt  $\text{Al}^{3+}$  (Vance *et al.*, 1996). Při vyšších hodnotách pH hydrolyzuje (Pitter, 1999). Ve vodě může být Al spojen s různými anorganickými a organickými komplexy. Rozsah komplexace závisí na dostupnosti Al z půdy nebo sedimentu, pH roztoku, koncentrací komplexujících ligandů, iontové síle a teplotě (Driscoll a Postek, 1996).

Al významně komplexují huminové látky. Tato komplexační schopnost značně závisí na hodnotě pH vody. Rozpustnost Al je minimální při pH kolem 6,5 (Driscoll a Postek, 1996). V alkalickém prostředí se již projevuje kompetitivní vliv iontů  $\text{OH}^-$  jako ligandů a vzniká  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , takže k maximální tvorbě komplexů s huminovými látkami dochází obvykle kolem hodnoty pH 6. Při hodnotách pH pod 3,5 bývá již komplexační schopnost huminových látek vázat Al často zanedbatelná (Pitter, 1999). K vazbě Al s organickými ligandy dochází díky vodíkovým můstkům, elektrostatickým přitažlivým (coulombickým) silám, koordinačním spojením donorové skupiny a chelataci (Vance

*et al.*, 1996). Poslední dvě slabé vazby jsou silnější a dominují v organických komplexech s Al, zatímco první dvě slabé vazby (vodíkové můstky a coulombické síly) jsou důležité při saturaci Al (Vance *et al.*, 1996).

### **Železo Fe**

Železo je druhým nejhojnějším kovem v litosféře (Kalf, 2002). V povrchových vodách se Fe vyskytuje v koncentracích setin až desetin  $\text{mg l}^{-1}$ . Více Fe obsahují kyselé vody rašelinišť, kde koncentrace Fe mohou převyšovat  $1 \text{ mg l}^{-1}$  (Pitter, 1999). Fe je důležitým stopovým prvkem pro organismy, je součástí enzymů, cytochromu a feredoxinu (Emmenegger *et al.*, 2001). Fe se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni 2+ a 3+. V redukčních podmínkách bez kyslíku se vyskytuje v oxidačním stupni 2+. Ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík a v oblasti neutrálního pH je Fe v oxidačním stupni 3+ nejstabilnější formou výskytu, protože má nejnižší rozpustnost. Jednoduchý kation  $\text{Fe}^{3+}$  převládá v roztoku teprve při hodnotách pH pod 2 a aniontový hydroxokomplex Fe dominuje až při hodnotách pH nad 10 (Pitter, 1999). Železnatý kation  $\text{Fe}^{2+}$  má mnohem vyšší rozpustnost a obecně tvoří slabší komplexy s organickými ligandy než  $\text{Fe}^{3+}$  (Emmenegger *et al.*, 2001).

Schopnost huminových látek tvořit stabilní komplexy s polyvalentními kationty je díky jejich vysokému obsahu funkčních skupin obsahujících kyslík, které zahrnují COOH, fenolické, enolické, alkoholové –OH, a C=O. Mnoho nízkomolekulárních biochemických ligandů přítomných v přírodních vodách má vyšší kompletační konstantu s  $\text{Fe}^{3+}$  než s  $\text{Al}^{3+}$  (Vance *et al.*, 1996). Urban *et al.* (1990) pozoroval silné korelace mezi koncentracemi Al, Fe a DOC v jezerech Nového Skotska s pH nižším než 5.

Schopnost  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  podléhat reverzibilní oxidaci a redukci má významnou úlohu v chemii a biologii přírodních vod (Pitter, 1999). Navíc Fe může katalyzovat fotochemický rozklad DOM na DIC (Brinkmann *et al.*, 2003). Tato foto-Fenton reakce zahrnuje oxidaci DOM se současnou redukcí  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , vznik radikálů a následnou oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  kyslíkem (Gao a Zepp, 1998). Molot *et al.* (2005) pozoroval, že Fe hraje důležitou roli v poklesu DOM fotochemickou oxidací při pH 4 a že jeho význam klesá při pH 5.

### **2.3. Fotochemická tvorba POC**

Schopnost DOC vázat kovy je ovlivněna fotochemickými přeměnami DOC, kdy dochází k nepřiměřenému poklesu vazebných míst ve srovnání s klesající koncentrací DOC během ozařování (Kopáček *et al.*, 2005). Fotochemickým rozkladem DOM klesá schopnost vázat kovy a dochází k uvolnění organicky vázaného Al a Fe (Emmenegger *et al.*, 2001, Powell a Wilson-Finelli, 2003, Kopáček *et al.*, 2005, Porcal *et al.*, 2010).

Fotochemickými reakcemi dochází také k přeměně DOC na částice (Kopáček *et al.*, 2005, 2006, von Wachenfeldt *et al.*, 2008, Porcal *et al.*, 2009, 2010, 2013). Ozáření DOM podporuje tvorbu částic především za přítomnosti Fe jako katalyzátoru. Organicky vázané Fe hraje důležitou roli ve snížení vazebných míst pro Al a Fe. Po absorpci záření může být organicky vázané  $\text{Fe}^{3+}$  redukováno na  $\text{Fe}^{2+}$  převedením elektronu z ligandu na kov (Gao a Zepp, 1998).  $\text{Fe}^{2+}$  je silný katalyzátor, který v přítomnosti kyslíku způsobuje rozklad organických látek (Kopáček *et al.*, 2005). Organické ligandy vázající kovy se rozkládají a mění organicky vázané Fe na anorganické formy Fe nebo koloidní Fe (Power a Wilson-Finelli, 2003). Dochází k hydrolyze kovů a srážení v oxohydroxidy (Kopáček *et al.*, 2006, Porcal *et al.*, 2009). Ty mohou adsorbovat nebo spolusrážet DOC a tím se přeměnit v POC (Porcal *et al.*, 2013).

### **2.4. Sorpce fosforu na POC**

Huminové látky samy pravděpodobně nereagují s fosforem ve významném množství, pro komplexaci je nutná přítomnost Fe (Francko, 1990, Steinberg, 2003). Při nízkém pH a nízkém redoxním potenciálu huminových látek, v přítomnosti železitého iontu  $\text{Fe}^{3+}$  a orthofosforečnanů se tvoří koloidní částice (Kopáček *et al.*, 2001, 2005). Fotochemicky uvolněné kovy Al a Fe hydrolyzují a spolusrážením s DOC a ortofosforečnany dochází k tvorbě nerozpustných částic. Fosfor sorbovaný v nerozpustných částicích je nedostupný pro přímou asimilaci organismy v epilimniu (Francko, 1990, Kopáček, 2005). Navíc částice mohou sedimentovat a ukládat tak C, Al, Fe a P do sedimentu. Hydroxidy Al a Fe mění sorpci orthofosforečnanů a v případě Al snižují uvolňování P ze sedimentu do vodního sloupce (Kopáček *et al.*, 2005). Zatímco hydroxidy Fe se sorbovanými fosforečnany se mohou v anoxických podmínkách rozpouštět a fosforečnan s  $\text{Fe}^{2+}$  je uvolněn do hypolimnia (Kalff, 2002)

Pokud se částice se adsorbovaným fosforem vyskytují v epilimniu může docházet i k fotochemickému uvolňování P. Fosfor vázaný v organickém komplexu je uvolněn fotochemickou redukcí  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , protože ozáření mění schopnost komplexu organických látek s Fe vázat P. Fotochemická přeměna a uvolnění P je vratný proces. Fosfor a  $\text{Fe}^{3+}$  kation jsou přirozeně obnoveny, pokud jsou ozářené vzorky ponechány ve tmě (Francko, 1990, Steinberg, 2003).

K fotochemickému uvolňování P z organických komplexů dochází po ozáření především v epilimniu a proto je pro fytoplankton výhodné zůstat v horní vrstvě vodního sloupce. Avšak v této vrstvě je nejvyšší možnost potenciálního poškození ze slunečního záření a proto by se měl fytoplankton této vrstvě vyhnout. Užitečná strategie pro fytoplankton je trávit pouze krátkou dobu ve vrstvě vodního sloupce bohaté na P (Steinberg, 2003).



## 3. Metodika

### 3.1. Popis lokalit

Lokality byly vybrány pro velice podobné koncentrace DOC, ale rozdílné hodnoty pH. Dalším faktorem byl pravidelný monitoring poskytující požadovaná data a následné využití výsledků.

#### 3.1.1. Přítok Plešného jezera

Plešné jezero se nachází na Šumavě ve výšce 1090 m nad mořem. Je to dimiktické jezero ledovcového původu, oligo- až mezotrofní, s anoxií v hypolimniu během zimní i letní stratifikace (Kopáček *et al.*, 2001). Plocha povodí jezera je 66,6 ha (Kopáček *et al.*, 2003).

Podloží je tvořeno žulami (Veselý, 1994, Cháb *et al.*, 2007) a většina povodí je pokryta tenkou vrstvou lesního humusu. Půda je tvořená kyselými podzoly obsahujícími železo s nízkými hodnotami Ca, K a nenasaturovaným sorpčním komplexem (Kopáček *et al.*, 2000).

Jezero je antropogenně acidifikované. Vrchol acidifikace byl v 80. letech, kdy pH kleslo na 4,5 (Kopáček *et al.*, 1998). Nyní se jezero zotavuje z acidifikace a pH se pohybuje kolem 5 (Veselý *et al.*, 1998).

Jezero má tři pravidelně sledované povrchové přítoky (PI- I, PI-II a PI-III) a jeden podpovrchový (PI-IV) (Kopáček *et al.*, 2001). Chemismus přítoku PI-I je dlouhodobě sledován. Má výrazné sezónní trendy v koncentracích  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ , které jsou 2–3krát vyšší během zimních měsíců od prosince do května než během vegetační sezóny. Koncentrace organických aniontů dosahuje minima v zimě a zvyšuje se v létě a na podzim (Kopáček *et al.*, 2000). Průměrné koncentrace DOC v tomto přítoku se pohybují kolem  $11,3 \text{ mg l}^{-1}$  a hodnota pH přítoku PI- 1 je kolem 4,3 (Kopáček *et al.*, 2003). Další fyzikálně-chemické parametry vody jako teplota, vodivost, alkalita, absorbance při 254 nm a koncentrace iontů z roku 2013 se nacházejí v příloze (Tab. P1) (Porcal, nepublikovaná data).

### **3.1.2. Lesní potok v Novohradských horách**

Lesní potok se nachází nedaleko Pohoří na Šumavě, což je část obce Pohorská Ves v okrese Český Krumlov. Jedná se o lesní potok a odběrové místo má GPS souřadnice 48°36'31''N a 14°40'50''E. Tento potok dále protéká přes louku a za silnicí se vlévá do Pohořského potoka. Délka toku od pramene k odběrovému místu je přibližně 1,8 km.

Podloží potoka a půdy v povodí dosud nebyly detailněji zkoumány, ale podle geologické mapy je podloží tvořeno žulami (Cháb *et al.*, 2007). Potok byl vybrán pro tento pokus, protože se jedná o přirozený tok s lesním povodím a odebraná voda by neměla být výrazně ovlivněna slunečním zářením.

Průměrná roční hodnota pH vody z potoka Pohoří se pohybuje kolem 5,4 a průměrná koncentrace DOC se pohybuje kolem 13,5 mg l<sup>-1</sup>. Další fyzikálně-chemické parametry vody jako teplota, vodivost, alkalita, a koncentrace iontů z roku 2012 se nacházejí v tabulce v příloze (Tab. P2) (Porcal, nepublikovaná data)

### **3.2. Odběry vzorků**

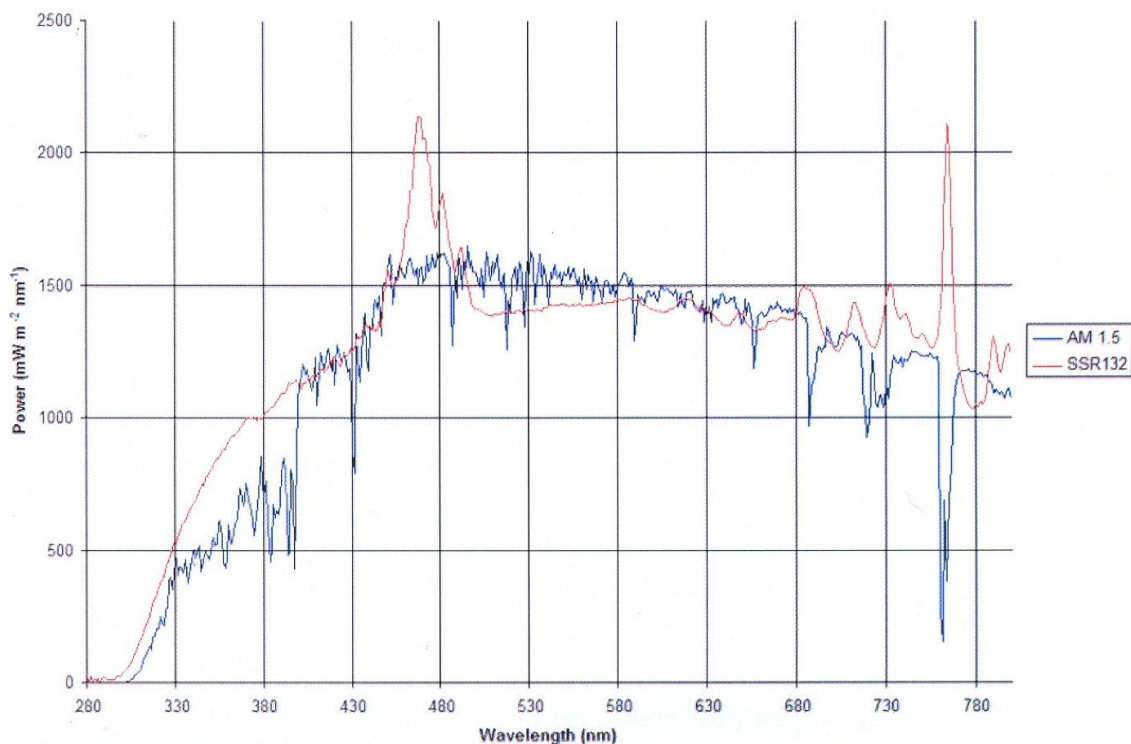
Celkem bylo provedeno pět odběrů, tři z přítoku P1 – 1 Plešného jezera (14. 5. 2012, 14. 5. a 22. 8. 2013) a dva z potoka Pohoří (5. 8. a 12. 11. 2013).

Vzorky vody byly odebírány do 20 l PET lahví, které byly předtím vypláchnuty demineralizovanou vodou a vzorkem. Na místě odběru byl vzorek vody filtrován přes 40 µm nylonové sítko, aby se do vzorku nedostal hrubý detrit. Lahve byly obaleny alobalem, aby se zamezilo proniknutí slunečního záření do lahví. Poté byly lahve přepraveny do laboratoře.

V laboratoři byla voda filtrována přes filtr ze skleněných vláken (Macherey Nagel, Německo) s porozitou 0,4 µm a uchovávána v 20 l PET lahvi obalené alobalem v chladicím boxu při 4 °C. Z této PET lahve byla pak odebírána voda na jednotlivé pokusy.

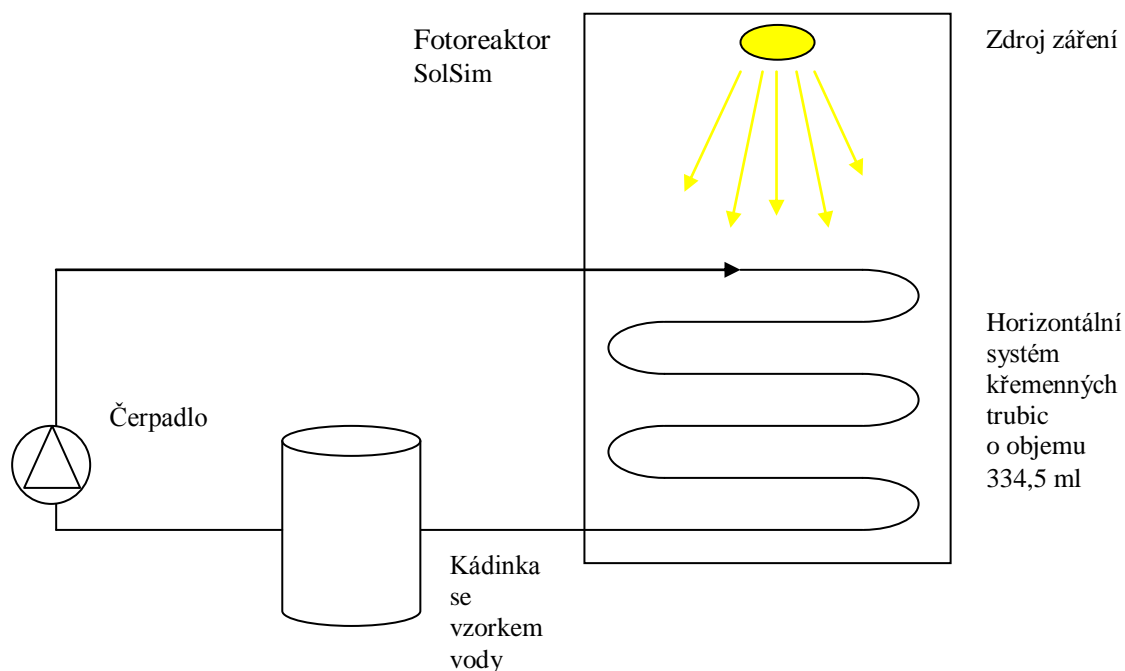
### **3.3. Simulace slunečního záření**

Všechny experimenty byly prováděny ve fotoreaktoru SolSim (Luzchem). Součástí fotoreaktoru SolSim je xenonová lampa. Intenzita ozařování uvnitř reaktoru byla 350 W m<sup>-2</sup>. Záření má rozmezí vlnových délek 200–800 nm a simuluje přirozené sluneční záření. Na obrázku 2 je simulované spektrum záření ve fotoreaktoru SolSim.



**Obr. 2:** Simulované spektrum záření ve fotoreaktoru SolSim. Modrá čára odpovídá slunečnímu záření procházejícímu atmosférou pod úhlem 48,19° (Air Mass 1,5) a červená čára odpovídá simulovanému slunečnímu záření ve fotoreaktoru SolSim (převzato z Maneko, 2010).

Ozařování vzorku vody bylo prováděno v soustavě křemenných trubic o objemu 334,5 ml neustále protékáných vzorkem za pomoci peristaltického čerpadla. Vzorek v zásobní kádince byl neustále míchán. Všechny součásti byly zabaleny do alobalu, aby se zajistilo, že vzorek je vystaven simulovanému slunečnímu záření jen v křemenných trubicích ve fotoreaktoru. Neozářený kontrolní vzorek zabalený také v alobalu byl vystaven stejné teplotě, jaká byla v reaktoru. Schéma ozařování je znázorněno na obrázku 3.



**Obr. 3:** Schéma ozařování ve fotoreaktoru SolSim

Doba ozařování byla dána poměrem ozařovaného objemu k celkovému objemu ozařovaného vzorku.

Vzorky vody byly odebírány jako duplikáty a přefiltrovány přes filtry ze skleněných vláken (0,4  $\mu\text{m}$ , Macherey Nagel, Německo) stejně jako kontrolní neozařovaný vzorek.

### ***3.4 Vliv doby expozice na tvorbu nerozpustných částic***

Pokus byl proveden s vodou odebranou z přítoku Pl-1 Plešného jezera 14. 5. 2012. Ozařování bylo prováděno týden a každý den bylo odebráno malé množství ozářeného vzorku pro měření velikosti částic pod mikroskopem a část vzorku, která byla přefiltrována jako duplikát přes filtr ze skleněných vláken (0,4  $\mu\text{m}$ , Macherey Nagel, Německo), z kterého se následně stanovila koncentrace POC. Ve filtrátu byla měřena koncentrace DOC, pH a absorbance.

Odpovídající doby ozařování byly 1,8; 4,6; 8,9 a 15,1 hodiny. Porovnání intenzity světla ve fotoreaktoru SolSim s ozařováním in-situ na zahradě HBÚ bylo provedeno

v květnu 2013. Bylo zjištěno, že 24 hodin ozařování ve fotoreaktoru SolSim odpovídá asi 1/3 dne ozařování in-situ v květnu při slunečném dni, což je přibližně 8 hodin.

### 3.5. Simulace denního cyklu – střídání temné a světlé fáze

Simulace denního cyklu byla prováděna střídáním světlé a temné fáze. Celková doba ozařování ve fotoreaktoru SolSim byla vždy 24 hodin. Celková doba zdržení v systému byla 48 hodin. Tabulka 1 shrnuje jednotlivé kombinace střídání světlé a temné fáze, které byly použity během experimentů.

**Tab. 1:** Varianty simulací denního cyklu ve fotoreaktoru a in-situ. Oz – ozařování.  
\* In- situ – doba ozařování odpovídající přírodním podmínkám v květnu 2013.

Varianta simulace	Simulované ozařování	in-situ (*)
<b>24+T</b>	24oz + 24tma	8oz + 8 tma
<b>T+24</b>	24tma + 24oz	8 tma + 8oz
<b>12+T</b>	12oz + 12tma + 12oz + 12tma	4oz + 4tma+ 4oz + 4tma
<b>T+12</b>	12tma + 12oz + 12tma + 12oz	4tma + 4oz + 4tma + 4oz

Na konci experimentu byly vzorky zpracovány následně: z ozářeného i neozářeného kontrolního vzorku bylo odebráno jako duplikát 40 ml na sorpční pokus s radioaktivním fosforem  $^{33}\text{P}$  do 50 ml centrifugační zkumavky (viz. kapitola 3.5.). Poté byly vzorky vody filtrovány jako duplikát přes filtry ze skleněných vláken (MN-5, Macherey-Nagel, Německo) s porozitou 0,4  $\mu\text{m}$  a jako triplikát přes membránové filtry (mixed cellulose ester, HAWP, Millipore) s porozitou 0,45  $\mu\text{m}$ . Z filtrů bylo stanoveno množství partikulovaného organického uhlíku (POC), Al, Fe a P. Filtráty byly ponechány pro další chemické analýzy, jako stanovení koncentrace DOC, pH, měření absorbance a koncentrace Al, Fe a P.

### 3.6. Sorpce $^{33}\text{P}$ na nerozpustných částicích

Ke 40 ml ozářeného a kontrolního neozářeného vzorku bylo přidáno 20  $\mu\text{l}$   $^{33}\text{P}$  o aktivitě 2 mCi  $\text{ml}^{-1}$  a obsah byl promíchán. V časových intervalech 0, 1, 2, 4, 8, 24 a 48 hodiny byly odebrány alikvotní podíly vzorku a centrifugovány (Hettich Mikro 120)

při 14000 otáčkách za minutu po dobu 10 minut. Poté bylo 0,5 ml supernatantu smícháno s 4,5 ml scintilačního roztoku (Sigma Aldrich, L8286 Ultima Gold LSC Cocktail)

Po odebrání všech vzorků byla měřena aktivita  $^{33}\text{P}$  v přístroji Packard Tri-Carb Liquid Scintillation Counter po dobu 5 minut. Naměřená data z tohoto přístroje byla uložena do souboru a převedena do programu Excel.

### **3.7. Chemické analýzy**

#### **3.7.1. Měření pH**

Hodnota pH byla měřena na přístroji TIM865, Potentiometric titrator, Radiometer analytical. Tento přístroj byl nejprve kalibrován pufrů o pH 4 a 7 a poté byly teprve měřeny jednotlivé vzorky vody. Naměřené hodnoty pH byly zapisovány a ukládány do souboru a nakonec uloženy do programu Excel.

#### **3.7.2. Měření absorbance**

Absorbance byla měřena na přístroji Specord 210, Analytik Jena, Německo. V tomto přístroji se nachází křemenná kyveta o délce 4 cm, kterou prochází záření o dané vlnové délce. Přístroj byl nastaven na měření absorbance od 200 do 800 nm. Nejprve byl přístroj zkalibrován na destilovanou vodu a až poté byla měřena absorbance jednotlivých vzorků. Hodnoty absorbance pro jednotlivé vzorky byly zaznamenány a uloženy do tabulky v programu Excel. Z těchto naměřených a uložených hodnot absorbance byl v tomto programu vypočítán absorpční koeficient a sklony spektrálních křivek.

#### **3.7.3. Stanovení DOC**

Stanovení DOC ve vodě bylo pomocí analyzátoru SHIMADZU, model TOC 5000A, Japonsko. Celkový organický uhlík (TOC) byl stanoven pomocí katalytické oxidace na platinovém katalyzátoru za teploty 680 °C jako netěkavý organický uhlík (NPOC), po okyselení vzorku na pH 2–3 a vyubláním anorganického uhlíku (IC) ve formě  $\text{CO}_2$ .

### 3.7.4. Stanovení POC

Koncentrace POC byla stanovena na filtrech ze skleněných vláken (MN-5, Macherey-Nagel, Německo) po spálení za teploty 680 °C na CO<sub>2</sub> pomocí katalytické oxidace na platinovém katalyzátoru s následnou IČ detekcí na analyzátoru SHIMADZU (model TOC 5000A, s modulem pro pevné vzorky SSM 5000).

### 3.7.5 Stanovení hliníku a železa

Stanovení hliníku a železa ve vodních vzorcích bylo provedeno na atomovém absorpčním spektrofotometru (AAS) Varian AA240Z. Nejprve bylo do vzorků vody přidáno malé množství koncentrované HNO<sub>3</sub>, tak aby vznikla 1–2% HNO<sub>3</sub>. Poté byly vzorky měřeny na AAS.

Stanovní Al a Fe v částicích zachycených na membránových filtrech (mixed cellulose ester, HAWP, Millipore) bylo stanoveno kolorimetricky na spektrofotometru po mineralizaci kyselinou dusičnou, HNO<sub>3</sub>, a chloristou, HClO<sub>4</sub> (Kopáček a Hejzlar, 1995, Kopáček *et al.*, 2001). Filtry byly mineralizovány ve zkumavkách přidáním 0,5 ml koncentrované HNO<sub>3</sub> po dobu 1 hodiny při 115 °C v mineralizačním bloku. Po přidání 1 ml 3,2M HClO<sub>4</sub> se filtry spalovaly v mineralizačním bloku při 170 °C po dobu 2 hodin. Spálené filtry byly hydrolyzovány 20 ml redestilované vody při teplotě 100 °C po dobu 1 hodiny a poté byly připraveny ke kolorimetrickému stanovení koncentrací Al a Fe. Tyto koncentrace byly zjištěny po přidání činidel pro jednotlivá stanovení a pomocí absorpční spektrofotometrie, kdy byly zjištěny koncentrace vzniklých sloučenin, jako je komplex hliníku s pyrokatecholovou violetí, komplex železa s KSCN. Koncentrace byly měřeny průtokovou vstříkovací analýzou, FIA (z angl. Flow Injection Analysis).

## 3.8. Charakteristika DOM

Absorbance, schopnost dané látky absorbovat foton, je dána Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon l c \quad (1),$$

kde A je absorbance (l mg<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>),  $\varepsilon$  je molární absorpční koeficient (mol<sup>-1</sup> l m<sup>-1</sup>), l je délka kvivety (m) a c je molární koncentrace (mol l<sup>-1</sup>) (Pitter, 1999, Osburn a Morris, 2003, Brezonic a Arnold, 2011).

Absorpční koeficient,  $a_\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ ), je definovaný jako

$$a_\lambda = 2,303 A_\lambda / l \quad (2),$$

kde  $A_\lambda$  je absorbance vzorku při dané vlnové délce  $\lambda$  a  $l$  je délka kyvety (m) (Zepp, 2003, Helms *et al.*, 2008, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009, Hargreaves, 2003).

Specifická absorbance při 254 nm  $SUVA_{254}$  je definovaná jako absorbance při 254 nm dělená délkou kyvety,  $l$  (m), a koncentrací DOC ve vzorku ( $\text{mg l}^{-1}$ ). Tento parametr je široce využíván jako indikátor obsahu aromatických skupin v DOM (Brezonic a Arnold, 2011). Weishaar *et al.* (2003) zjistili, že existuje silná korelace ( $r^2 = 0,97$ ) mezi obsahem aromatických látek a  $SUVA_{254}$  daná rovnicí:

$$\% \text{ aromacity} = 6,52 SUVA_{254} + 3,63 \quad (3)$$

Absorpční křivka odpovídá charakteru DOM a klesá se vzrůstající vlnovou délkou (Gao a Zepp, 1998, Del Vecchio a Blough, 2002, Zepp, 2003, Brezonic a Arnold, 2011). Její sklon se získá proložením exponenciální křivky daným intervalem vlnových délek podle rovnice (Hargreaves, 2003, Twardowski *et al.*, 2004, Helms *et al.*, 2008):

$$a_\lambda = a_{\lambda_{\text{ref}}} e^{-S(\lambda - \lambda_{\text{ref}})} \quad (4),$$

kde  $a_\lambda$  je absorpční koeficient ( $\text{m}^{-1}$ ), a  $a_{\lambda_{\text{ref}}}$  je absorpční koeficient při referenční vlnové délce a  $S$  je sklon spektrální křivky ( $\text{nm}^{-1}$ ). Nejčastěji používané jsou sklony spektrálních křivek pro intervaly 300–700 nm ( $S_{300-700}$ ), 350–400 nm ( $S_{350-400}$ ) a 275–295 nm ( $S_{275-295}$ ). Tyto sklony spektrálních křivek vykazují při ozařování různé trendy,  $S_{275-295}$  se zvyšuje s dobou ozařování, zatímco  $S_{350-400}$  se snižuje. Dále lze vypočítat poměr spektrálních křivek (SR), který je poměrem  $S_{275-295}$  ku  $S_{350-400}$ . Tento poměr se s ozařováním zvyšuje (Helms *et al.*, 2008).

Pokles absorpčního koeficientu během ozařování lze charakterizovat rovnicí kinetiky prvního řádu:

$$a_\lambda = a_{0\lambda} \cdot e^{-k_\lambda \cdot E} \quad (5),$$

kde  $a_\lambda$  je absorpční koeficient po ozařování,  $a_{0\lambda}$  je absorpční koeficient na počátku a  $k$  je rychlostní konstanta prvního řádu při dané vlnové délce a  $E$  je kumulativní energie záření ( $\text{MJ m}^{-2}$ ) (Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009).



Podobně lze vyjádřit kinetiku poklesu koncentrace organického uhlíku během ozařování:

$$DOC_E = DOC_0 \cdot e^{-k_{DOC}E} \quad (6),$$

kde  $DOC_E$  je koncentrace po ozařování kumulativní energií  $E$ ,  $DOC_0$  je počáteční koncentrace DOC ( $\text{mg l}^{-1}$ ) a  $k_{DOC}$  je rychlostní konstanta fotochemického rozkladu ( $\text{m}^2 \text{MJ}^{-1}$ ) (Porcal et al, 2013).

Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  byl modelován rovnicí kinetiky prvního řádu.

$$A = (A_0 - A_r)e^{-k_P t} + A_r \quad (7),$$

kde  $A_0$  je aktivita v čase 0,  $A_r$  je rovnovážná aktivita,  $k_P$  je rychlostní konstanta poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$ ,  $t$  je čas (modifikováno podle Porcal *et al.*, 2009).

### **3.9. Statistické zpracování výsledků**

Při statistickém zpracování výsledků byl použit program Excel a Statistica 12. V programu Excel byly vypočítány rychlostní konstanty po proložení lineární spojnice trendu zlogaritmovanými daty a určení rovnice lineární regrese. Směrnice přímky je rychlostní konstantou 1. řádu.

Porovnání sorpce  $^{33}\text{P}$  v jednotlivých simulacích bylo učiněno pomocí Repeated measures ANOVA po arcsinové transformaci dat. Pokud byl rozdíl průkazný, byl proveden následný Tukeyho test, který objasnil, které varianty se mezi sebou významně liší. Pokud se sorpce lišila pouze v některých časech, byla použita One way ANOVA a následný Tukeyho test, pro objasnění významných rozdílů mezi variantami. Hladina významnosti testu byla stanovena na hladině  $p=0,05$ .

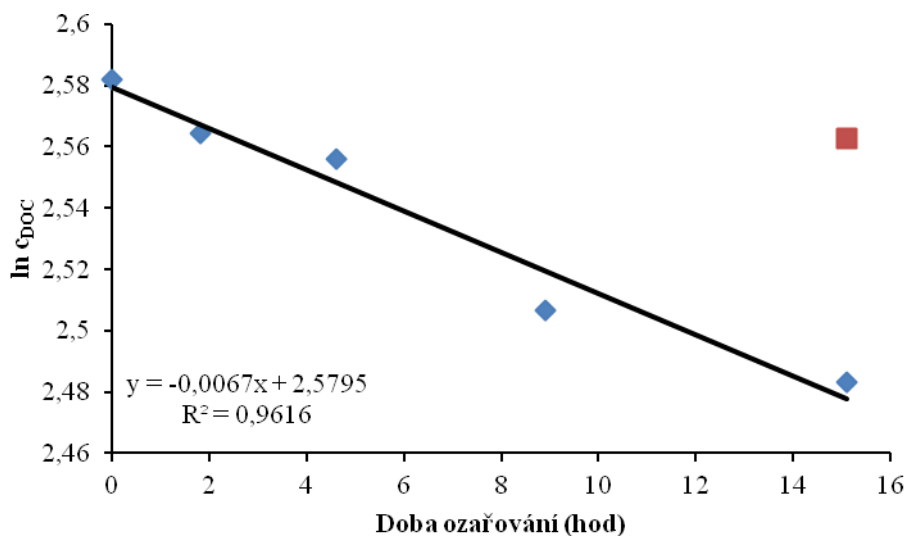
## 4. Výsledky

### 4.1. Vliv doby expozice na tvorbu POC

Vliv doby expozice simulovanému slunečnímu záření byl testován v jednom experimentu a dokumentoval pokles koncentrace DOC s rostoucí dobou ozařování (Tab. 2). Rychlostní konstanta poklesu koncentrace DOC byla  $0,007 \text{ hod}^{-1}$ . Tato rychlostní konstanta byla zjištěna proložením přímky zlogaritmovanými hodnotami koncentraci DOC a určením její rovnice, kdy směrnice přímky je rychlostní konstantou prvního řádu (rovnice 6) (Obr. 4). Koncentrace DOC klesá v důsledku fotochemických přeměn DOC na jednodušší organické sloučeniny, které se následně mohou stát součástí POC, nebo anorganické sloučeniny uhlíku, jako jsou např. oxidy uhlíku (Moran a Zepp, 1997, Gao a Zepp, 1998).

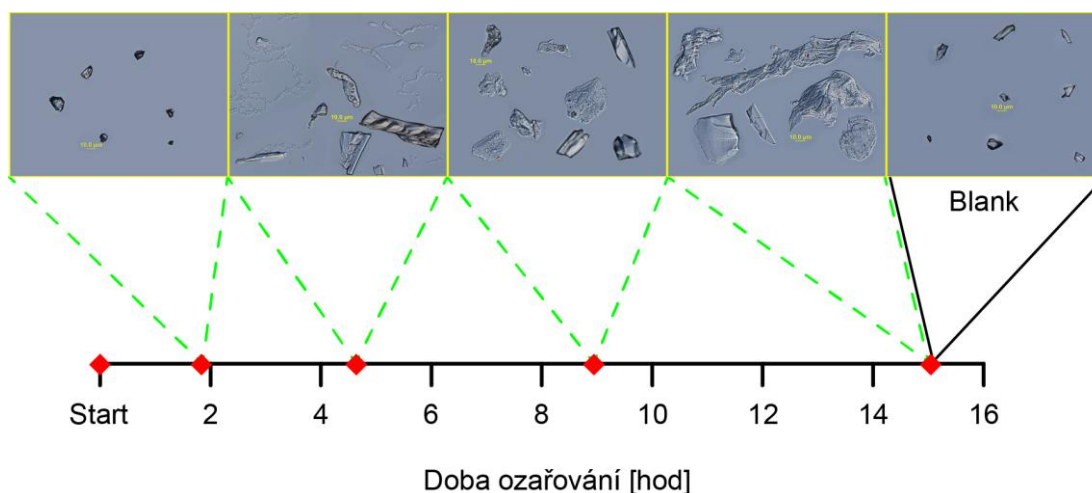
**Tab. 2:** Naměřené koncentrace DOC, POC a pH se směrodatnými odchylkami ( $\pm$  SD). Blank- kontrolní neozařovaný vzorek. N- nestanoveno, vzorek byl filtrován přes filtr  $0,4 \mu\text{m}$ . Doba ozařování je srovnatelná s ozařováním in-situ v květnu 2013 (viz. 3.4.).

Doba ozařování (hod)	DOC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	POC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	pH
0,0	$13,2 \pm 0,5$	N	4,3
1,8	$13,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$	4,4
4,6	$12,9 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	4,5
8,9	$12,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	4,7
15,1	$12,0 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	4,6
Blank	$12,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,0$	4,3



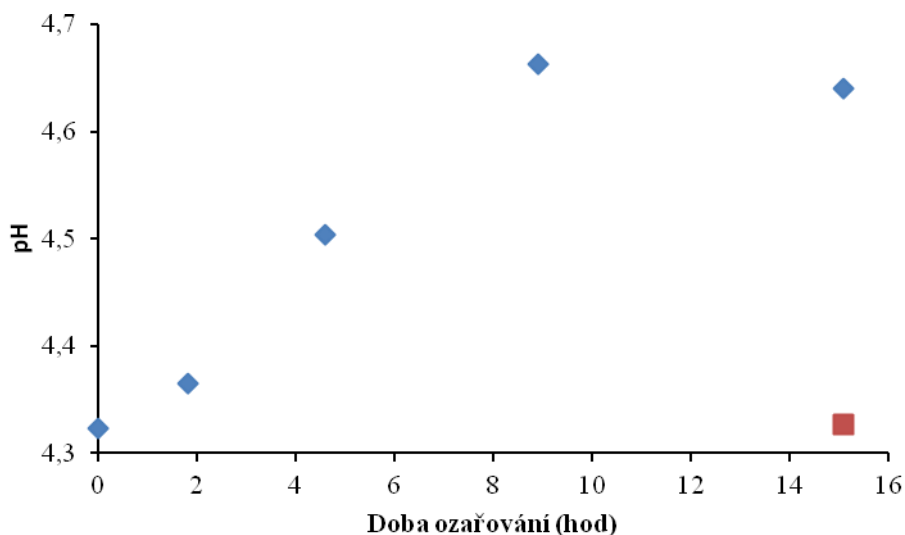
**Obr. 4:** Změna koncentrace DOC v závislosti na době ozařování. Přímka reprezentuje pokles koncentrace DOC podle kinetiky 1. řádu, směrnicí přímky je rychlostní konstantou poklesu koncentrace DOC. Čtvereček- kontrolní neozařovaný vzorek.

Množství POC zachycené na filtrech při filtrování ozařovaných vzorků i kontrolního neozařovaného vzorku, vyjádřené jako koncentrace POC, narůstalo se zvyšující se dobou ozařování (Tab. 2). Se vzrůstajícím množstvím POC souvisí i změna velikosti jednotlivých částic, která se zvyšovala se vzrůstající dobou ozařování. Fotografie částic vyfocených pod mikroskopem při stejném měřítku jsou reprezentovány v Obr. 5 v závislosti na době ozařování. Částice narůstaly s dobou ozařování, protože docházelo ke zvýšenému uvolňování iontů Al a Fe z organických komplexů. Ionty kovů následně hydrolyzovaly na hydroxidy, které se následně mohly spolusrážet a koagulovat s organickými látkami (Porcal et al, 2009).



**Obr. 5:** Změna velikosti a charakteru částic v závislosti na době ozařování. Blank-kontrolní neozařovaný vzorek.

Hodnoty pH se zvyšující se dobou ozařování rostly (Tab. 2). Hodnoty pH se zvyšovaly, protože při rozkladu DOC dochází ke strukturálním změnám a rozpadu karboxylových skupin uvolněním oxidů uhlíku (Gao a Zepp, 1998).



**Obr. 6:** Nárůst hodnot pH v závislosti na době ozařování a hodnota pH kontrolního neozařovaného vzorku - čtvereček.

S rostoucí dobou ozařování klesala absorbance. Tento pokles lze doložit poklesem absorpčních koeficientů pro 254 a 350 nm (Tab. 3), zatímco absorpční koeficient kontrolního neozařovaného vzorku se nemění. Působením simulovaného slunečního záření došlo ke snížení barvy vzorku vody, tzv. photobleachingu.

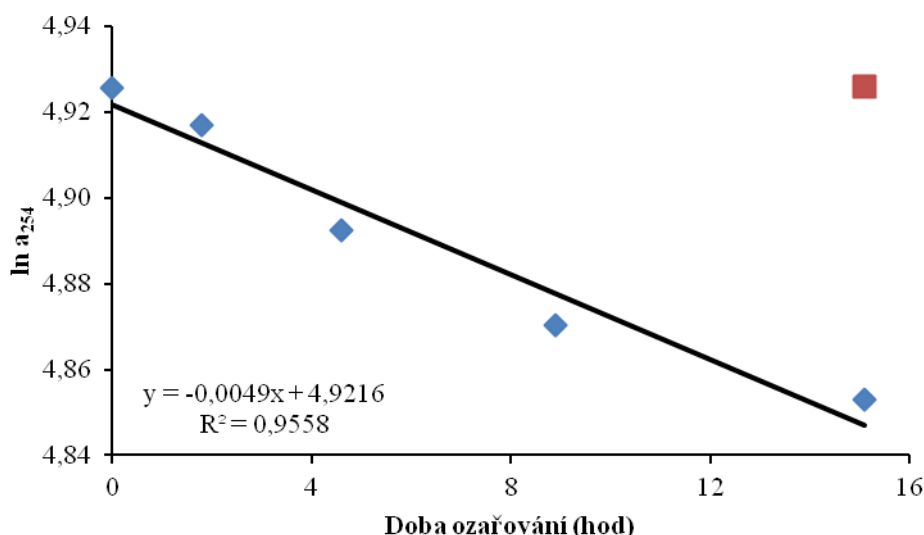
Z hodnot absorpčních koeficientů byly vypočítány i sklony spektrálních křivek  $S_{300-700}$ ,  $S_{350-400}$  a  $S_{275-295}$  (Tab. 3), které charakterizují složení DOM. Pokud je  $S_{275-295} < S_{350-400}$  jedná se o terestrický DOM. Podílem  $S_{275-295}$  a  $S_{350-400}$  byl vypočítán poměr směrnic  $S_R$ , který se s rostoucí dobou ozařování zvyšuje a naznačuje pokles molekulové hmotnosti díky fotochemickému rozkladu DOM, především aromatických skupin, a tzv. photobleachnig, ztrátu barvy (Helms *et al.*, 2008).

**Tab. 3:** Absorpční koeficienty při 254 a 350 nm se směrodatnými odchylkami, sklony spektrálních křivek a poměr sklonů  $S_R$  podle doby ozařování, specifická absorbance při 254 nm a vypočtený obsah aromatických skupin podle Weishaar *et al.* (2003) (rovnice 3) se směrodatnými odchylkami. Blank - kontrolní neozařovaný vzorek.

Doba ozařování (hod)	$a_{254}$ ( $m^{-1}$ )	$a_{350}$ ( $m^{-1}$ )	$S_{300-700}$ ( $nm^{-1}$ )	$S_{350-400}$ ( $nm^{-1}$ )	$S_{275-295}$ ( $nm^{-1}$ )	$S_R$	$SUVA_{254}$ ( $l\ mg^{-1}\ m^{-1}$ )	Obsah aromatických skupin (%)
0	138 $\pm 0$	38 $\pm 0$	0,016	0,019	0,013	0,698	2,39	19,2
1,8	137 $\pm 1$	36 $\pm 0$	0,016	0,018	0,015	0,800	2,37 $\pm$ 0,02	19,1 $\pm$ 0,1
4,6	133 $\pm 3$	35 $\pm 1$	0,015	0,018	0,015	0,834	2,32 $\pm$ 0,04	18,7 $\pm$ 0,3
8,9	130 $\pm 12$	33 $\pm 3$	0,015	0,017	0,015	0,885	2,26 $\pm$ 0,21	18,4
15,1	128 $\pm 1$	32 $\pm 0$	0,015	0,018	0,015	0,894	2,23 $\pm$ 0,02	18,1 $\pm$ 0,2
Blank	138 $\pm 0$	38 $\pm 0$	0,017	0,019	0,013	0,704	2,39 $\pm$ 0,01	19,2

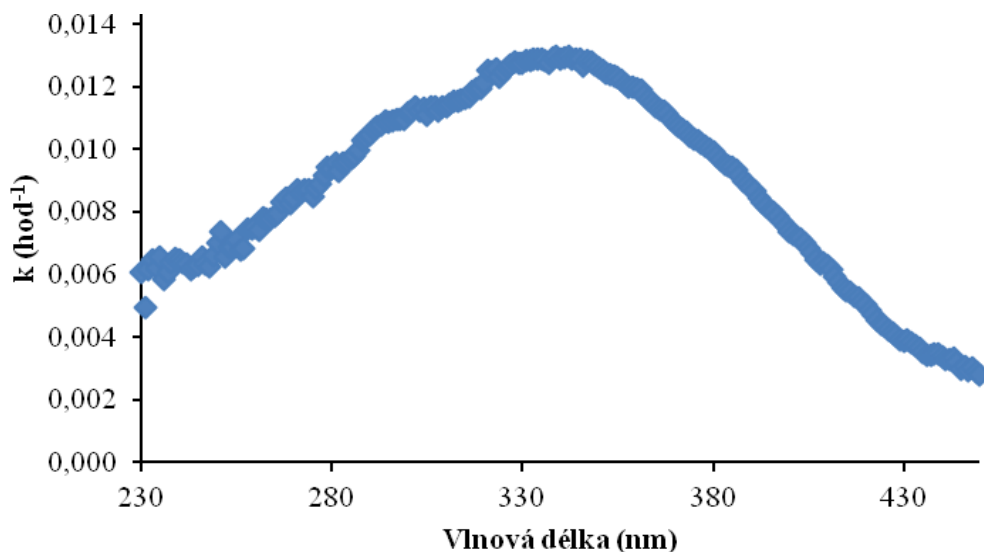
Specifická absorbance při 254 nm,  $SUVA_{254}$ , používaná jako indikátor obsahu aromatických skupin v DOM, klesá s dobou ozařování, což naznačuje pokles obsahu aromatických skupin s dobou ozařování. Rychlostní konstanta poklesu absorpčního koeficientu při 254 nm byla  $0,005\ \text{hod}^{-1}$  (Obr. 7). Tato rychlostní konstanta byla zjištěna proložením přímky zlogaritmovanými hodnotami absorpčního koeficientu a určením její rovnice, kdy směrnice přímky je rychlostní konstantou prvního řádu (rovnice 5).

Po vložení naměřených hodnot absorbance  $SUVA_{254}$  do rovnice (3), kterou lze podle Weishaara *et al.* (2003) určit obsah aromatických skupin v DOM, v tomto případě vychází, že na počátku obsahoval DOM ve vzorku vody 19,2 % aromatických skupin a po 15,1 hodinách ozařování obsahoval pouze 18,1 % aromatických skupin.



**Obr. 7:** Změna absorpčního koeficientu při 254 nm v závislosti na době ozařování. Přímka reprezentuje pokles absorpčního koeficientu podle kinetiky 1. řádu, směrnice přímky je rychlostní konstantou poklesu absorpčního koeficientu při 254 nm. Čtvereček- kontrolní neozařovaný vzorek

Porovnáním rychlostních konstant poklesu koncentrace DOC a rychlostních konstant poklesu absorpčních koeficientů vyplývá, že rychlostní konstanty poklesu absorpčního koeficientu nejsou konstantní, ale jsou závislé na vlnové délce. Nejrychleji probíhá pokles absorpčního koeficientu při 340 nm ( $0,013 \text{ hod}^{-1}$ ) a s klesající i rostoucí vlnovou délkou klesá rychlostní konstanta poklesu absorpčního koeficientu (Obr. 8). Záření ve fotoreaktoru SolSim mělo největší energii při 460 nm (Obr. 2), což dokazuje, že došlo k přesunu excitační energie uvnitř molekulové struktury organických látek. Pokles DOC ( $0,007 \text{ hod}^{-1}$ ) byl nižší než pokles absorpčního koeficientu, což naznačuje, že během tzv. photobleachingu dochází k poklesu barvy, který se neprojevuje poklesem koncentrace DOC.



**Obr. 8:** Rychlostní konstanty poklesu absorpčního koeficientu při jednotlivých vlnových délkách

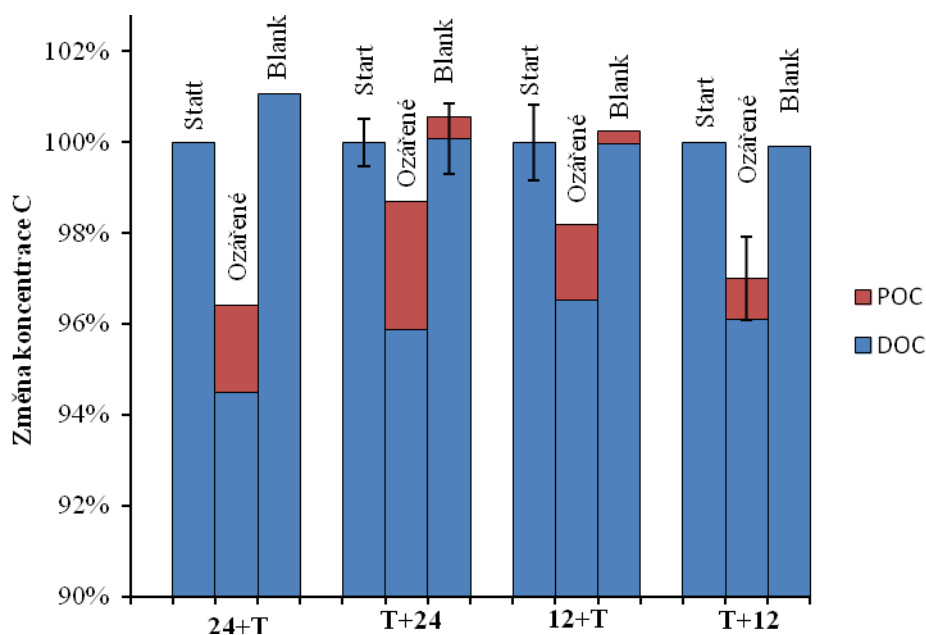
#### ***4.2. Strídání temné a světlé fáze a vliv na tvorbu nerozpustných částic***

Celkem byly provedeny čtyři experimenty se čtyřmi variantami simulací světlé a temné fáze. Detailně jsou prezentovány výsledky simulace světlé a temné fáze jen pro vzorek vody odebraný 22. 8. 2013 z přítoku Pl-1 do Plešného jezera, neboť výsledky ostatních experimentů byly podobné a jsou prezentovány v příloze (Tab. P3, P4 a P5).

Koncentrace DOC se ve vzorku z přítoku Pl-1 do Plešného jezera (22. 8. 2013) snížila ve všech variantách (Obr. 9 a Tab. 4 ). Tento pokles byl způsoben fotochemickým rozkladem DOC na jednodušší organické látky a anorganický uhlík. Jednodušší organické látky ihned koagulují a sráží spolusrážení s hydroxidy Al a Fe a vytváří tak komplexy POC. Dochází tedy k nárůstu množství POC ve vzorku po ozáření (Tab. 4).

Koncentrace DOC po ozáření v jednotlivých variantách poklesla na 95–97 % a nárůst koncentrace POC byl o 1,7–2,8 % POC počáteční koncentrace DOC. Celková koncentrace organického C na počátku a po ozáření (rozpuštěný a partikulovaný organický C) by měla být shodná vzhledem k hmotnostní bilanci. Po ozáření je celková koncentrace organického C nižší, protože došlo také k uvolnění C ve formě rozpuštěného anorganického C (Gao a Zepp, 1998).

Kontrolní neozářovaný vzorek, uchovávaný při stejné teplotě, měl koncentrace DOC téměř neměnné 100–101 % a došlo u něho k nárůstu POC jen o 0,3–0,5 % počáteční koncentrace DOC. Pouze první simulace **24+T** měla koncentraci DOC v kontrolním neozářovaném vzorku 101 % a neobsahovala žádný POC. Tento rozdíl mohl být způsoben chybou stanovení.



**Obr. 9:** Změna koncentrace uhlíku (Start, Ozářené – po ozáření, Blank- kontrolní neozářovaný vzorek) vzhledem k počáteční koncentraci. Chybové úsečky odpovídají směrodatné odchylce.

Koncentrace rozpuštěného Al se po ozařování snížila, naopak narostla koncentrace partikulovaného Al (Tab. 4). Koncentrace rozpuštěného Al se po ozáření ve všech variantách snížila na rozmezí 90–100 % původní koncentrace, naopak koncentrace partikulovaného Al se zvýšila o 0,8–1,2 % původní koncentrace rozpuštěného Al. Koncentrace rozpuštěného Al v kontrolních neozářovaných vzorcích byla 94–102 % a koncentrace partikulovaného Al v těchto vzorcích byly 0,2– 0,6 % počáteční koncentrace Al. Stejný průběh změn koncentrací byl zaznamenán u všech variant pro Fe (Obr. 10 a Tab. 4). Koncentrace rozpuštěného Fe klesly po ozáření na 83–96 % a koncentrace partikulovaného Fe se zvýšily na 3,7–8,1 %. V kontrolním neozářovaném vzorku byla koncentrace rozpuštěného Fe 87–103 % a partikulovaného Fe 1,7–5 % z počáteční koncentrace rozpuštěného Fe. Tyto pozorované změny naznačují, že původně organicky

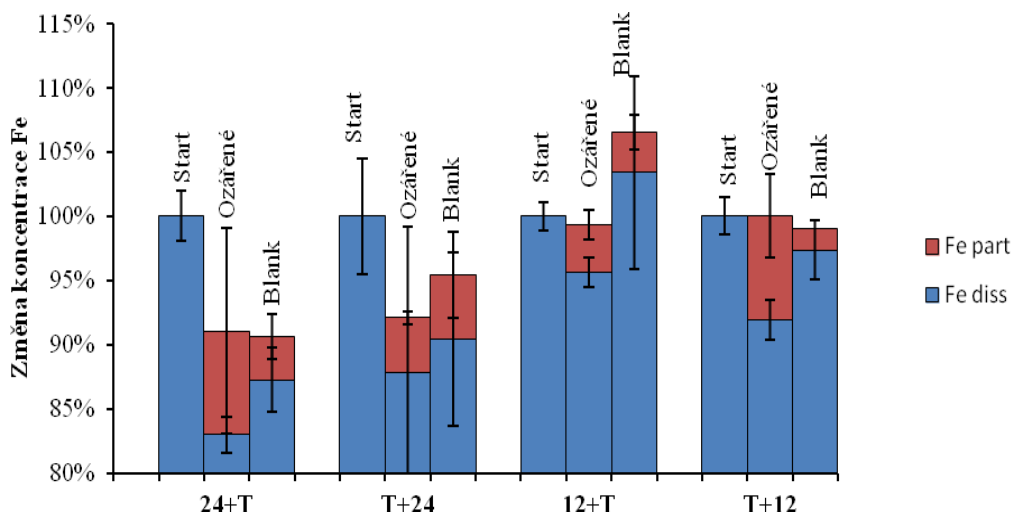


vázané formy Al a Fe se fotochemicky uvolňují z DOC, hydrolyzují a společně s jednoduššími organickými látkami vytváří partikulované formy POC (Porcal *et al.*, 2009).

Celková koncentrace Al a Fe na počátku a po ozáření (rozpuštěný a partikulovaný Al a Fe) by měla být shodná vzhledem k hmotnostní bilanci. Po ozáření je celková koncentrace Al i Fe nižší. Velký rozptyl mezi naměřenými koncentracemi mohl být způsoben chybou stanovení partikulovaných částic, které byly zachyceny na filtru. Koncentrace partikulovaných kovů na filtrech byly velmi nízké, proto bylo pro zpřesnění hmotnostní bilance vypočteno množství partikulovaných kovů z koncentrací rozpuštěných kovů na počátku a po ozáření. Množství partikulovaných kovů vypočtené jejich rozdílem bylo zatíženo vyšší chybou stanovení, protože koncentrace rozpuštěných kovů měly vysoké hodnoty v porovnání s koncentrací na filtrech. S ohledem na tyto analytické nedostatky vychází hmotnostní bilance s přesností  $\pm 10\%$ .

**Tab. 4:** Naměřené koncentrace DOC, POC, Al a Fe před ozařováním (start), po ozařování (ozářený) a kontrolního neozařovaného vzorku (blank) rozdělené podle jednotlivých variant. Diss – rozpuštěná forma, part – partikulovaná forma. N- nestanoveno, před počátkem experimentu filtrováno přes filtr 0,4  $\mu\text{m}$ .

		<i>24+T</i>	<i>T+24</i>	<i>12+T</i>	<i>T+12</i>
DOC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	start	14,2 $\pm$ 0,1	14,1 $\pm$ 0,1	13,9 $\pm$ 0,1	14,4 $\pm$ 0,1
	ozářený	13,4 $\pm$ 0,1	13,5 $\pm$ 0,1	13,4 $\pm$ 0,1	13,9
	blank	14,3	14,1 $\pm$ 0,1	13,9 $\pm$ 0,1	14,4
POC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	start	N	N	N	N
	ozářený	0,3	0,4 $\pm$ 0,1	0,2 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,1
	blank	0,0	0,1	0,1	0,0
Al ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	start	1035 $\pm$ 3	1184 $\pm$ 116	1177 $\pm$ 42	1011 $\pm$ 10
	ozářený-diss	929 $\pm$ 20	1180 $\pm$ 33	1060 $\pm$ 20	887 $\pm$ 8
	ozářený-part	8 $\pm$ 2	10 $\pm$ 1	9 $\pm$ 3	12 $\pm$ 1
	blank-diss	1036 $\pm$ 15	1142 $\pm$ 49	1199 $\pm$ 8	948 $\pm$ 19
	blank-part	3	4 $\pm$ 0,1	4 $\pm$ 0,1	6
Fe ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	start	229 $\pm$ 4	226 $\pm$ 10	197 $\pm$ 2	216 $\pm$ 3
	ozářený-diss	190 $\pm$ 3	199 $\pm$ 26	189 $\pm$ 2	198 $\pm$ 3
	ozářený-part	18 $\pm$ 18	10 $\pm$ 1	7 $\pm$ 2	17 $\pm$ 7
	blank-diss	200 $\pm$ 6	205 $\pm$ 15	204 $\pm$ 15	210 $\pm$ 5
	blank-part	8 $\pm$ 4	11 $\pm$ 8	6 $\pm$ 3	4 $\pm$ 1



**Obr. 10:** Změna koncentrace železa (Start, Ozářené – po ozáření, Blank - kontrolní neozářovaný vzorek) vzhledem k počáteční koncentraci. Chybové úsečky odpovídají směrodatné odchylce.

Změny charakteru DOM vyjádřené spektrofotometricky jsou shrnuty v tabulce (Tab. 5). Dochází k poklesu absorbance a absorpčního koeficientu. Pokles specifické absorbance při 254 nm  $SUVA_{254}$  souvisí s poklesem aromatických skupin v DOC, který byl vypočítán podle rovnice (3) (Weishaar *et al.*, 2003). Sklony spektrálních křivek  $S_{300-700}$  a  $S_{350-400}$  jsou vyšší po ozařování, zatímco  $S_{275-295}$  se ozařováním snížil. Poměr spektrálních křivek  $S_R$  se zvýšil po ozařování, což naznačuje pokles molekulové hmotnosti DOM a tzv. photobleaching.

**Tab. 5:** Hodnoty absorpčních koeficientů při 254 a 350 nm, sklony spektrálních křivek a obsah aromatických skupin před ozařováním (Start), po ozařování (Ozářené) a kontrolního neozařovaného vzorku (Blank) všech variant ozařování

		<i>24+T</i>	<i>T+24</i>	<i>12+T</i>	<i>T+12</i>
$a_{254}$	start	163 ± 1	160 ± 2	161 ± 1	162 ± 1
	ozářené	149 ± 1	152 ± 1	147 ± 0	151 ± 0
	blank	164 ± 1	164 ± 0	161 ± 1	163 ± 0
$a_{350}$	start	43 ± 0	43 ± 1	44 ± 0	44 ± 0
	ozářené	38 ± 0	39 ± 0	38 ± 0	38 ± 0
	blank	44 ± 0	45 ± 0	44 ± 0	44 ± 0
$S_{300-700}$	start	0,019	0,017	0,018	0,017
	ozářené	0,017	0,015	0,017	0,016
	blank	0,018	0,016	0,019	0,019
$S_{350-400}$	start	0,019	0,019	0,019	0,019
	ozářené	0,018	0,018	0,018	0,017
	blank	0,019	0,019	0,019	0,019
$S_{275-295}$	start	0,014	0,014	0,014	0,014
	ozářené	0,015	0,015	0,015	0,015
	blank	0,014	0,014	0,014	0,014
$S_R$	start	0,720	0,718	0,717	0,719
	ozářené	0,850	0,854	0,848	0,863
	blank	0,715	0,720	0,717	0,726
Obsah aromatických skupin (%)	start	22	22	22	22
	ozářené	20	21	20	21
	blank	22	22	22	22

U simulací světlé a temné fáze, které začínaly světelnou fází, *24+T* a *12+T* byl nárůst poměru  $S_R$  větší než u simulací, které začínaly temnou fází. Podobně tomu bylo i u poklesu absorpčního koeficientu při 254 nm a poklesu obsahu aromatických skupin.

Mezi jednotlivými variantami střídání světlé a temné fáze nebyl zaznamenán statisticky významný rozdíl ve změně koncentrací POC a rozpuštěného Fe - diss (Tab. 6) Naproti tomu střídání světlé a temné fáze mělo statisticky významný vliv na koncentrace DOC a rozpuštěného Al - diss v jednotlivých variantách.

**Tab. 6:** Rozdíly mezi jednotlivými variantami světlé a temné fáze (Repeated measures ANOVA). diss- rozpuštěná forma

	F	p (<0,05)
DOC	14,0	<b>0,01</b>
POC	1,0	0,47
Al - diss	10,2	<b>0,02</b>
Fe -diss	2,9	0,16

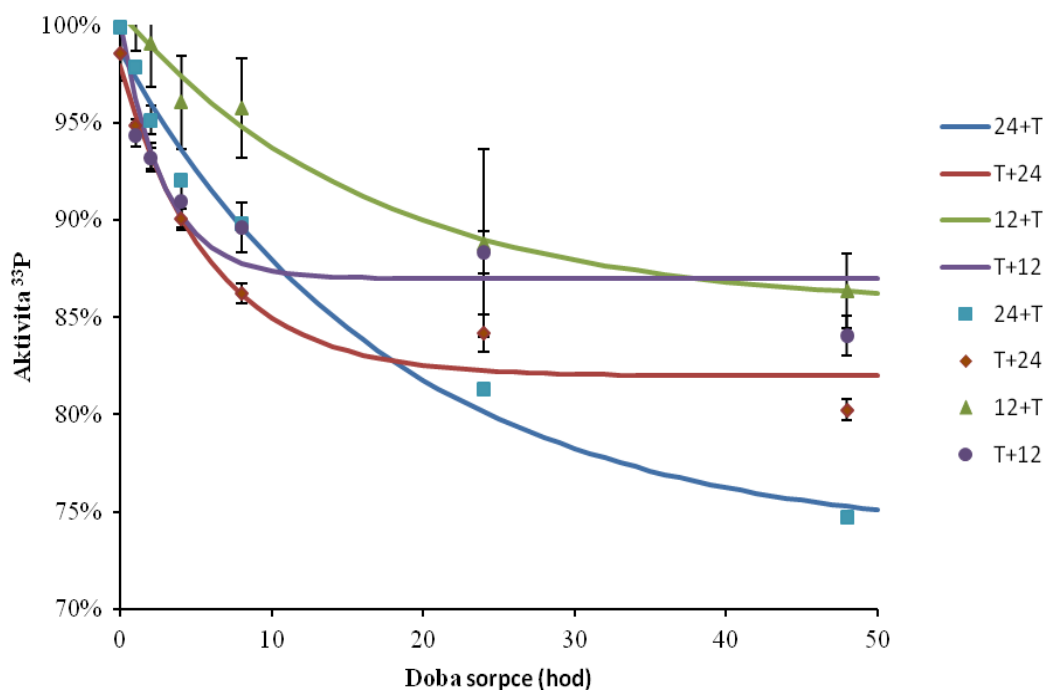
### 4.3. Sorpce $^{33}\text{P}$ na nerozpustných částicích

Měřená aktivita  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě udává, kolik ve vzorku zbývá volného  $^{33}\text{P}$ , tedy toho, který se neadsorboval na vzniklé nerozpustné částice. Aktivita  $^{33}\text{P}$  klesala exponenciálně s dobou sorpce (Obr. 11, P6 a P7) a rozdíl mezi počáteční aktivitou  $^{33}\text{P}$  (100%) a po 1 až 48 hodinách sorpce udává, kolik procent  $^{33}\text{P}$  se sorbovalo na vzniklých nerozpustných částicích. Aktivita  $^{33}\text{P}$  ve vzorku z přítoku PI-1 do Plešného jezera (22. 8. 2013) poklesla po 48 hodinách sorpce v jednotlivých variantách na 88–75% původní aktivity (Obr. 11). Největší pokles aktivity byl zaznamenán u simulace **24+T** a nejnižší pokles aktivity byl u simulace **12+T**.

Rychlost poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v závislosti na době sorpce lze charakterizovat exponenciální rovnicí (7). Rychlosti poklesu a pravděpodobnost proložení exponenciální křivky naměřenými hodnotami poklesu aktivity byly podobné u všech odebraných vzorků vody (Tab. 7) kromě vzorku z potoka Pohoří odebraného 12. 11. 2013 (Obr. P8). V tomto případě totiž došlo ve všech variantách simulací k rychlé sorpci  $^{33}\text{P}$ , kdy se aktivita již v čase 1 hodina pohybovala od 10 do 36%, a došlo k následnému pozvolnému uvolnění  $^{33}\text{P}$ , kdy po 48 hodinové sorpci byla aktivita  $^{33}\text{P}$  větší než při kratších dobách sorpce. Proto pro tento vzorek nebyla použita rovnice (7) pro popis poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$ .

**Tab. 7:** Rychlost poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v ozářeném vzorku a pravděpodobnost proložení exponenciální křivky naměřenými hodnotami  $R^2$  v jednotlivých variantách simulací u všech odebraných vzorků vody (kromě Pohoří z 12. 11. 2013)

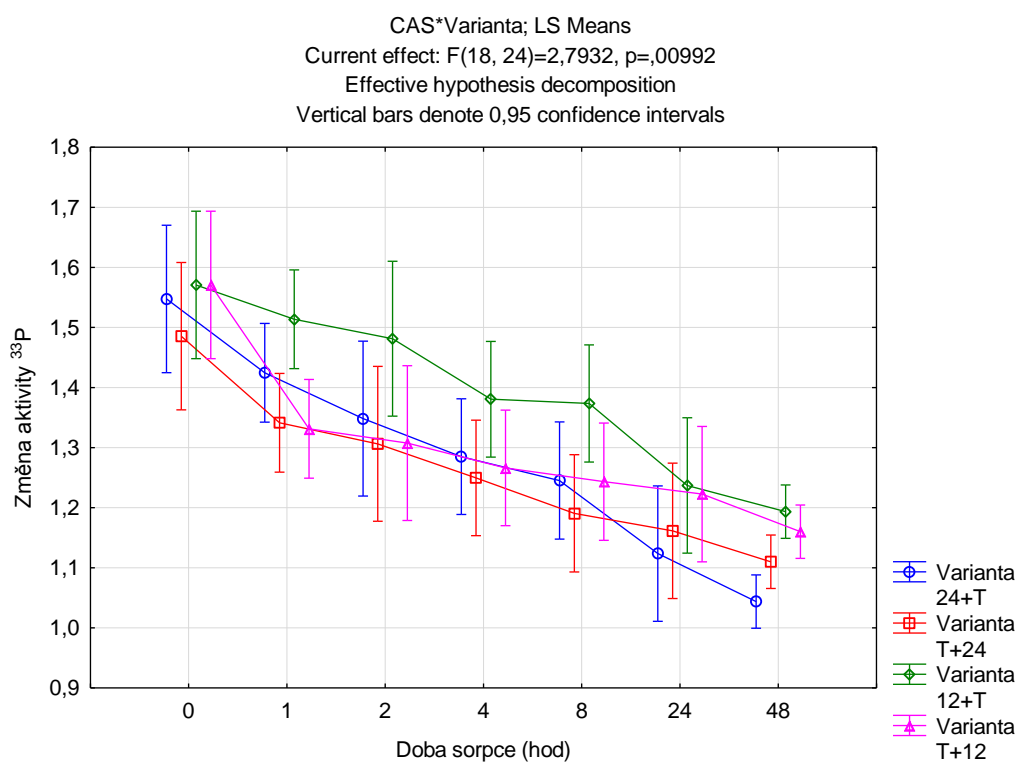
		k (hod <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
PI-1 14. 5. 2013	<i>24+T</i>	0,0037	0,50
	<i>T+24</i>	0,0028	0,81
	<i>12+T</i>	0,0028	0,37
	<i>T+12</i>	0,0068	0,84
Pohoří 5. 6. 2013	<i>24+T</i>	0,0148	0,78
	<i>T+24</i>	0,0079	0,78
	<i>12+T</i>	0,0118	0,74
	<i>T+12</i>	0,0044	0,68
PI-1 22. 8. 2013	<i>24+T</i>	0,0059	0,93
	<i>T+24</i>	0,0037	0,75
	<i>12+T</i>	0,0033	0,72
	<i>T+12</i>	0,0028	0,62



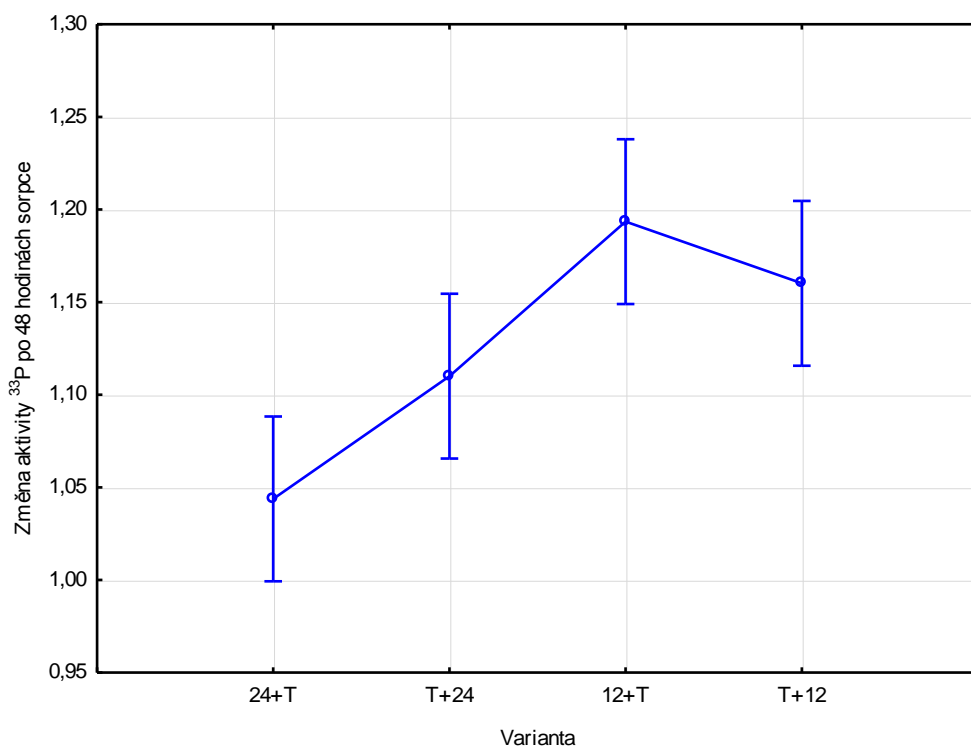
**Obr. 11:** Pokles naměřené aktivity  $^{33}\text{P}$  jednotlivých simulací světlé a temné fáze se směrodatnými odchylkami v závislosti na době sorpce ve vzorku PI-1 (22. 8. 2013).

Rozdíly v sorpci  $^{33}\text{P}$  mezi jednotlivými variantami vzhledem k celému časovému rozsahu nebyly významné (Repeated measures ANOVA,  $F(3,4) = 3,9$ ,  $p = 0,11$ ). Naproti tomu jednotlivé varianty vykazovaly průkazné změny v individuálních časech, což

naznačuje odlišnou dynamiku (Obr. 12). Repeated measures ANOVA pro všechny varianty při individuálních časech sorpce vykazuje odlišnosti ( $F(18,24) = 2,8; p < 0,01$ ). Největší odlišnosti byly pozorovány v čase 48 hodin, kdy zároveň byly i nejmenší konfidenční intervaly. Pro názornou ilustraci rozdílů simulací po 48 hodinách sorpce byla použita One way ANOVA ( $F(3,4) = 16,5, p = 0,01$ ) (Obr. 13). Následným Tuckeyho testem bylo zjištěno, že se varianta **24+T** významně liší od **12+T** ( $p < 0,01$ ) a od **T+12** ( $p < 0,05$ ).



**Obr. 12:** Změna aktivity  $^{33}\text{P}$  po arcsinové transformaci v závislosti na době sorpce.



**Obr. 13:** Změna aktivity <sup>33</sup>P po 48 hodinách sorpce jednotlivých simulací světlé a temné fáze (One way ANOVA ( $F(3,4) = 16,5$ ,  $p = 0,01$ )).

Statistické vyhodnocení pro všechny sorpční experimenty s <sup>33</sup>P je shrnuto v tabulce 8. V závislosti na repeated measures ANOVA pro všechny varianty při individuálních časech sorpce byla data vyhodnocena pomocí One way ANOVA a následného Tuckeyho testu. Průkazné rozdíly jsou zaznamenány v tabulce 8.

**Tab. 8:** Statisticky průkazné rozdíly mezi jednotlivými variantami v sorpci <sup>33</sup>P v jednotlivých časech

Vzorek vody	Rozdíly mezi variantami
Pl-1 14. 6. 2013	$24+T > T+24 \wedge 24+T > T+12$
Pohoří 5. 6. 2013	nebyly prokázány
Pl-1 22. 8. 2013	$24+T > 12+T \wedge 24+T > T+12$
Pohoří 12. 11. 20	$24+T > T+24 \wedge 24+T > 12+T \wedge T+12 > T+24 \wedge T+12 > 12+T$

Střídání světlé a temné fáze mělo za následek změny v sorpci fosforu. Změny v sorpci P mezi jednotlivými variantami střídání světlé a temné fáze nebyly statisticky průkazné, avšak v jednotlivých časech sorpce vykazovaly statisticky významné rozdíly. Nejvyšší sorpce, vyjádřená nejvyšším poklesem aktivity <sup>33</sup>P, byla ve variantě **24+T**,

zatímco nejnižší sorpce byla ve variantách ***12+T*** a ***T+12*** v případě odebraného vzorku vody z přítoku Pl-1 22. 8. 2013. V případě ostatních experimentů byl nejvyšší a nejnižší pokles aktivity 33P různý v jednotlivých variantách. V experimentu se vzorkem vody odebraným z přítoku Pl-1 Plešného jezera 14. 5. 2013 byla nejvyšší sorpce ve variantě ***24+T*** a ostatní varianty byly shodné. V experimentu se vzorkem odebraným z potoka Pohoří 5. 6. 2013 byla nejnižší sorpce ve variantě ***T+12*** a ostatní varianty se nelišily. Pokles aktivity 33P byl nejvyšší u varianty ***12+T*** a nejnižší pokles byl u variant ***24+T*** a ***12+T*** u vzorku vody odebraného z potoka Pohoří 12. 11. 2013. Z tohoto tedy nelze přesně určit, která varianta má větší vliv na sorpci fosforu. Podobné experimenty nebyly v literatuře publikovány.



## 5. Diskuse

Pronikáním slunečního světla do vody dochází k fotochemickým přeměnám DOM. S rostoucí dobou expozice klesá koncentrace DOC. Tento pokles byl popsán v mnoha studiích (Moran a Zepp, 1997, Gao a Zepp, 1998, Bertilsson a Tranvik, 2000, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Pokles koncentrace DOC lze popsat kinetikou prvního řádu (Porcal *et al.*, 2013). Fotochemickým rozkladem DOC vzniká rozpuštěný anorganický uhlík a nízkomolekulární organické látky, které jsou lépe dostupné pro bakterie a vodní organismy (Wetzel *et al.*, 1995). Dále se fotochemickou přeměnou DOM mohou uvolňovat živiny jako dusík a fosfor (Moran a Zepp, 1997).

Hodnoty pH se s dobou ozařování zvyšovaly. Tento nárůst hodnot pH, pozoroval také Kopáček *et al.* (2003, 2006) a Helms *et al.* (2013). Naopak Gao a Zepp (1998), Brinkmann *et al.* (2003) a Molot *et al.* (2005) pozorovali pokles hodnot pH, který je dán tvorbou kyselých produktů během fotochemických reakcí.

Fotochemické přeměny DOC jsou nejvíce výrazné jako pokles barvy vody, tzv. photobleaching (Gao a Zepp, 1998, Steinberg, 2003, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). V průběhu fotochemických reakcí došlo k poklesu absorbance a absorpčního koeficientu. Pokles absorbance a především pokles specifické absorbance  $SUVA_{254}$  naznačuje, že dochází k rozkladu aromatických skupin obsažených v DOM (Weishaar *et al.*, 2003), což dokládá i nárůst poměru sklonů spektrálních křivek  $S_R$  s rostoucí dobou ozařování, které pozoroval Helms *et al.* (2008, 2013). Pokles  $SUVA_{254}$  pozorovali také např. Porcal *et al.* (2010). Pokles absorpčního koeficientu lze modelovat kinetikou prvního řádu (Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Rychlostní konstanty poklesu absorpčního koeficientu v závislosti na době ozařování pro jednotlivé vlnové délky nejsou stejné, ale jsou závislé na vlnové délce. Nejrychleji došlo k poklesu absorpčního koeficientu při 340 nm ( $0,013 \text{ hod}^{-1}$ ) a jelikož největší dávka záření ve fotoreaktoru SolSim byla při 460 nm, muselo dojít k přenosu excitační energie v rámci molekul DOM .

Fotochemickým rozkladem DOC se snižuje jeho schopnost vázat kovy (Al a Fe) a dochází k jejich uvolňování (Powell a Wilson-Finelli, 2003, Kopáček *et al.*, 2005). Uvolnění organického Al a Fe lze modelovat nepravým exponenciálním růstem prvního řádu (Porcal *et al.*, 2010, 2013). Ozářením došlo k poklesu koncentrace rozpuštěného organického Al i Fe. Podobný pokles pozoroval Kopáček *et al.* (2003, 2005, 2006) a Porcal *et al.* (2009, 2013)

Vzhledem k hmotnostní bilanci kovů je důležité, co se stalo s rozpuštěným organickým Al a Fe. Uvolněné kovy hydrolyzovaly na oxohydroxidy a hydroxidy, začaly koagulovat a srážet se s DOC a vytvářet tak POC (Gao a Zepp, 1998, Kopáček *et al.*, 2005, 2006, Porcal *et al.*, 2009, 2013). Během fotochemického experimentu došlo k nárůstu koncentrací POC a koncentrací partikulovaného Al a Fe. Z toho vyplývá, že během fotochemických reakcí dochází i ke koagulaci a spolusrážení hydroxidů kovů s DOC (Porcal *et al.*, 2009).

Hmotnostní bilance stanovení organického C byla v experimentech zachována, protože rozdíl mezi počáteční koncentrací DOC a součtem DOC a POC po ozařování odpovídal uvolněnému rozpuštěnému anorganickému C. Byl ale pozorován velký rozptyl mezi naměřenými koncentracemi kovů, který mohl být způsoben chybou stanovení partikulovaných částic, které byly zachyceny na filtru a před stanovením mohly být nedokonale zhomogenizovány. Chyba hmotnostní bilance stanovení kovů vychází s přesností  $\pm 10\%$ .

Nedostatkem provedených experimentů je nemožnost oddělení fotochemické tvorby POC od mikrobiální tvorby POC, protože počáteční filtrace přes filtr ze skleněných vláken s porozitou  $0,4\ \mu\text{m}$  nezajistí úplné odstranění bakteriální biomasy. Tato bakteriální biomasa může dokonce během ozařování narůstat, protože se ozařováním uvolňují živiny (dusík a fosfor) a jednodušší organické látky, které jsou lépe dostupné pro bakterie (Wetzel *et al.*, 1995).

Vliv střídání světlé a temné fáze na tvorbu POC a sorpci P nebyl v literatuře zatím popsán, proto lze výsledky této práce těžko porovnávat s literaturou. Lze ale konstatovat, že pozorované podobnosti a rozdíly mezi jednotlivými variantami naznačují význam tohoto procesu ve vodních ekosystémech. Pro indukci pozorovaných změn postačuje krátká expozice slunečnímu záření, která může být následována temnou fází způsobenou např. zamícháním vody do hlubších vrstev, a proces tvorby nerozpustných částic pokračuje.

Sorpční vlastnosti nerozpustných částic byly testovány měřením poklesu aktivity radioaktivního fosforu  $^{33}\text{P}$ . Měřená aktivita  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě udávala množství volného, tedy neadsorbovaného P. Aktivita  $^{33}\text{P}$  klesala s dobou sorpce a nejvyšší pokles byl zaznamenán u varianty **24+T**. Toto naznačuje, že se během světlé fáze uvolnilo dostatečné množství Al a Fe, tyto uvolněné kovy následně hydrolyzovaly a podílely se

na tvorbě nerozpustných částic, na kterých se adsorboval P i za pomoci obnovy kationtu  $\text{Fe}^{3+}$  v tmavé fázi (Francko, 1990). Varianty **I2+T** a **T+I2** vykazovaly velmi podobnou sorpci. Důvodem mohlo být to, že během následující světlé fáze může docházet k částečnému rozkladu vzniklých nerozpustných částic obsahujících vysoký podíl organické hmoty (Porcal et al., 2013) a tím ke snížení adsorpční kapacity částic. Varianta **T+24** vykazovala nejnižší sorpci, protože doba na tvorbu nerozpustných částic byla poloviční, neboť během počáteční tmavé fáze došlo jen k velmi malé tvorbě nerozpustných částic, jak dokládají výsledky kontrolních vzorků.

Vznik nerozpustných částic má vliv na koloběh prvků ve vodě (Kopáček *et al.*, 2005). Sorbovaný P na částicích, které se nacházejí v epilimniu, může být uvolněn díky fotochemickým přeměnám DOC za přítomnosti Fe jako katalyzátoru (Cotner a Heath, 1990). Ozáření dochází k přeměně  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  a uvolnění vázaného P, který může být dostupný pro fytoplankton. Ve dne je nejčastější formou Fe v epilimniu  $\text{Fe}^{2+}$  (Steinberg, 2003, Emmenegger *et al.*, 2001). V noci dochází k obnově komplexu s P a  $\text{Fe}^{3+}$  (Francko, 1990, Emmenegger *et al.*, 2001).

Dochází také k sedimentaci nerozpustných částic a jejich zadržení v sedimentu má vliv na koloběh C, Al, Fe a P (Gao a Zepp, 1998, Porcal *et al.*, 2013). Sorpce P na částice má za následek také jeho uložení do sedimentu a Kopáček *et al.* (2005) uvádí, že hydroxidy Al snižují následné uvolňování P ze sedimentu do vodního sloupce, zatímco komplexy hydroxidů Fe s P se v anoxických podmínkách rozpouštějí a dochází k jejich uvolnění ze sedimentu do hypolimnia (Kalff, 2002).

Pro fotochemické pokusy byly vybrány 2 lokality pro odběr vzorků vody, které měly podobnou koncentraci DOC, ale lišily se hodnotami pH, aby bylo možné porovnat rozdíl v tvorbě nerozpustných částic a jejich sorpci v závislosti na pH. Koncentrace DOC se ve všech odebraných vodách byla v rozmezí 13,5-15,8  $\text{mg l}^{-1}$  a koncentrace vzniklého POC byly v rozmezí 0,4-0,8  $\text{mg l}^{-1}$ . Koncentrace POC byly ovlivněny variantou ozařování a proto se neprojevil případný rozdíl způsobený jinou hodnotou pH, které se ve vzorcích odebraných z potoka Pohoří pohybovalo v rozmezí 6,1-6,6, zatímco z přítoku Pl-1 do Plešného jezera bylo rozmezí pH 4,3-4,4. Navíc vzorek odebraný z potoka Pohoří (12. 11. 2013) adsorboval  $^{33}\text{P}$  velmi odlišně od předchozích experimentů. U všech variant totiž došlo k velmi rychlé sorpci  $^{33}\text{P}$  a následnému pozvolnému uvolnění  $^{33}\text{P}$ . Tento pokus nešel porovnat s jinými a pro vyhodnocení závislosti tvorby nerozpustných částí a jejich sorpce na pH by bylo nutné provést několik dalších experimentů.

## 6. Závěr

Sluneční záření, které proniká do vody, může být absorbováno organickými molekulami a následně může dojít k fotochemickým přeměnám DOM. Při nich dochází k poklesu absorbance, který naznačuje pokles obsahu aromatických skupin v DOM. Fotochemickými přeměnami dochází k poklesu koncentrace DOC, nárůstu hodnot pH a poklesu organicky vázaných kovů (Al a Fe), které následně hydrolyzují a koagulují se s organickými látkami za tvorby nerozpustných částic. Tyto částice jsou schopny adsorbovat rozpuštěný fosfor, který se společně s nimi může ukládat jako sediment.

Simulace střídání světlé a temné fáze měla vliv na tvorbu nerozpustných částic a také na jejich sorpci rozpuštěného fosforu. Sorpce fosforu, měřená jako pokles aktivity  $^{33}\text{P}$ , byla v různých experimentech různá. Nejvýraznější sorpce byla u variant, kdy byl vzorek vody nejprve ozařován simulovaným slunečním zářením a poté ponechán ve tmě. Toto souvisí s fotochemickým uvolňováním organických kovů, hliníku a železa, které následně hydrolyzují a mohou vytvářet částice i v tmavé fázi. Pokud následovalo ještě ozařování, mohlo dojít k částečnému rozkladu částic vytvořených v temné fázi a snížení jejich sorpční kapacity.

Denní cyklus, střídání světlé a temné fáze má vliv na koloběh uhlíku, kovů a fosforu ve vodních ekosystémech. Především koloběh fosforu je důležitý, protože ve dne v epilimniu může docházet k jeho uvolnění z komplexů a asimilaci fytoplanktonem, zatímco v noci dochází k jeho srážení s hydroxidy hliníku a především železa za tvorby částic, které mohou sedimentovat a ukládat tak uhlík, fosfor, hliník a železo do sedimentu, čímž dochází k omezení dostupnosti železa i fosforu pro organismy.

Laboratorní experimenty provedené v této práci jsou porovnatelné s in-situ podmínkami. Celková dávka simulovaného slunečního záření odpovídala 8 hodinám letního slunného dne.

## 7. Použitá literatura

ASTM (American Society for testing and Materials), 1987, Standard tables for terrestrial direct normal solar spectral irradiance for Air Mass 1,5, Philadelphia, PA

Bertilsson, S., Tranvik, L. J., 2000, Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes, *Limnology and Oceanography* 45, pp. 753–762

Blumthaler, M., Webb, A. R., 2003, UVR climatology, In: Hebling, E.W., Zagarese, H., UV effects in aquatic Organisms and ecosystems, The royal society of chemistry, Cambridge, UK, pp. 21–58

Brezonik, P. L., Arnold, W. A., 2011, Water chemismy: An introduction to the chemismy of natural and engineered aquatic systems, Oxford University Press, 782 p.

Brinkmann, T., Sartorius, D., Frimmel, F. H., 2003, Photobleaching of humic rich dissolved organic matter, *Aquatic sciences*, 65, pp. 415–424

Bushaw, K. L., Zepp, R. G., Tarr, M., Schulz-Jander, D., Bourbonniere, R. A., Hodson R. E., Miller, W. L., Bronk, D. A., Moran, M. A., 1996, Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter, *Nature*, 381, pp. 404–407

Cotner, J. B., Heath, R. T., 1990, Iron redox effects on photosensitive phosphorus release from dissolved humic materials, *Limnology and oceanography*, 35, pp. 1175–1181

Del Vecchio, R., Blough, N. V., 2002, Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling, *Marine chemistry*, 78, pp. 231–253

Driscoll, Ch. T., 1985, Aluminum in acidic surface waters: Chemistry, transport and effects, *Environmental Health Perspectives*, 66, p. 93–104

Driscoll, Ch. T., Postek, K. M., 1996, The chemistry of aluminum in surface waters, In: Sposito, G. (Ed.), *The environmental chemistry of aluminum*, Lewis Publishers, pp. 363–417

Emmenegger, L., Schönenberger, R., Sigg, L., Sulzberger, B., 2001, Light-induced redox cycling of iron in circumneutral lakes, *Limnology and oceanography*, 46, pp. 49–61

Francko, D. A., 1990, Alteration of Bioavailability and Toxicity by phototransformation of organic acids, In: Perdue, E. M., Gjessing, E.T. (Eds.), *Organic acids in aquatic ecosystems*, S. Bernhard, Dahlem Konferenzen 1989, pp. 167–177

Gao, H., Zepp, R. G., 1998, Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States, *Environmental Science and Technology*, 32, pp. 2940–2946

Gondar, D., Thacker, S. A., Tipping, E., Baker, A., 2008, Functional variability of dissolved organic matter from the surface water of a productive lake, *Water research*, 42(1), pp. 81–90

Hargreaves, B. R., 2003, Water column optics and penetration of UVR, In: Hebling, E. W., Zagarese, H. (Eds.), UV Effects in aquatic organisms and ecosystems, The royal society of chemistry, Cambridge, UK, pp. 59–106

Hebling, E. W., Zagarese, H. (Eds.), 2003, UV effects in aquatic organisms and ecosystems, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 575 p.

Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., Mopper, K., 2008, Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter, *Limnology and Oceanography*, 53, pp. 955–969

Helms, R. J., Mao, J., Schmidt-Rohr, K., Abdulla, H., Mopper, K., 2013, Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron, *Geochimica et cosmochimica acta*, 121, pp. 398–413

Hummel, W., 1997, Binding Models for Humic Substances. In: Grenthe, I., Puigdomenech, I. (Eds.), Modelling in aquatic chemistry. Nuclear Energy Agency, OECD Publishing, Paris, 153 p.

Cháb, J., Stráník, Z., Eliáš, M., 2007, Geologická mapa České republiky 1:500000, Česká geologická služba, Praha

Jørgensen, N.O.G., Tranvik, L., Edlink, H., Graneli, W., Lindell, M., 1998, Effect of sunlight on occurrence and bacterial turnover of specific carbon and nitrogen compounds in lake water, *FEMS Microbiology ecology*, 25, 217 - 227

Kalff, J., 2002, *Limnology*, Prentice Hall, Inc., USA, 592 p.

Kieber, R. J., Li, A., Seaton, P. M., 1999, Production of nitrite from the photodegradation of dissolved organic matter in natural waters, *Environmental Science Technology*, 33, pp. 993–998

Kirk, J. T. O., 1994, *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*, Cambridge university press, 511 p.

Kopáček, J., Hejzlar, J., 1995, Semi-micro determination of total phosphorus in soils, sediments, and organic materials: A simplified perchloric acid digestion procedure, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26 (11-12), pp. 1935–1946

Kopáček, J., Hejzlar, J., Stuchlík, J., Fott, J., Veselý, J., 1998, Reversibility of acidification of mountain lakes after reduction in nitrogen and sulphur emission in Central Europe, *Limnology and Oceanography*, 43, pp 357–361

Kopáček, J., Hejzlar, J., Porcal, P., 2000, Seasonal patterns in chemistry of tributaries to Plešné and Čertovo Lakes in the 1998 hydrological year, *Silva Gabreta*, 4, pp. 105–116

Kopáček, J., Hejzlar, J., Kaňa, J., Porcal, P., 2001, Element budgets in three Bohemian Forest lakes and their watersheds in the 2000 hydrological year: III. Plešné Lake, *Silva Gabreta*, 6, pp. 73–86

Kopáček, J., Borovec, J., Hejzlar, J., Porcal, P., 2001, Spectrophotometric determination of iron, aluminum, and phosphorus in soil and sediment extracts after their nitric and perchloric acid digestion, *Communications in soil science and plant analysis*, 32, pp. 1431–1443

Kopáček, J., Brzáková, M., Hejzlar, J., Kaňa, J., Porcal, P., Vrba, J., 2003, Mass balance of nutrients and major solutes in the Plešné watershed-lake ecosystem in the 2001 hydrological year, *Silva Gabreta*, 9, pp 33–52

Kopáček, J., Hejzlar, J., Kaňa, J., Porcal, P., 2003, Photochemical, chemical, and biological transformations of dissolved organic carbon and its effect on alkalinity production in acidified lakes, *Limnology and Oceanography*, 48, p. 106–117

Kopáček, J., Klementová, Š., Norton, S. A., 2005, Photochemical Production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes, *Environmental science and technology*, 39, pp. 3656–3662

Kopáček, J., Marešová, M., Norton, S. A., Porcal, P., Veselý, J., 2006, Photochemical source of metals for sediments, *Environmental science and technology*, 40, pp. 4455–4459

Kopp, G., Lean, J. L., 2011, A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and clima significance, *Geophysical research letters*, 38, L01706, [doi:10.1029/2010GL045777](https://doi.org/10.1029/2010GL045777)

Kowalczyk, P., Cooper, W. J., Whitehead, R. F., Durako, M. J., Sheldon, W., 2003, Characterization of CDOM in an organic rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight, *Aquatic Sciences* 65, pp. 381–398

Lampert, W., Sommer, U., 2007, *Limnoecology: The ecology of lakes and streams*, Oxford University Press, Second edition, 324 p.

Leenheer, J. A., Croué, J. P., 2003, Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, 37(1), 18A–26A.

Maneko spol. s.r.o., 2010, *Návod k použití SolSim, Fotoreaktor se simulací slunečního záření*, Luzchem Research, Inc., 15 p.

McKnight, D. M., Boye, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., Andersen D. T., 2001, Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnology and Oceanography* 46, pp. 38–48

Mobley, C. D., 1994, *Light and Water: Radiative Transfer in Natural Waters*, Academic Press, 592 p.

Molot, L. A., Hudson, J.J., Dillon, P.J., Miller, A.S., 2005, Effect of pH on photo-oxidation of dissolved organic carbon by hydroxyl radicals in coloured, softwater stream, *Aquatic sciences*, 67, pp. 189 - 195

- Moran, M. A., Zepp, R. G., 1997, Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter, *Limnology and Oceanography*, 42, pp. 1307–1316
- Osburn, Ch. L. a Morris, D. P., 2003, Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural waters, In: Hebling, E. W., Zagarese, H. (Eds.), *UV Effects in aquatic Organisms and Ecosystems*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 185–217
- Pitter, P., 1999, *Hydrochemie*, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 p.
- Porcal, P., Amirbahman, A., Kopáček, J., Novák, F., Norton, S. A., 2009, Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and streamwater, *Journal Environment Monitoring*, 11, pp. 1064–1071
- Porcal, P., Amirbahman, A., Kopáček, J., Norton, S. A., 2010, Experimental photochemical release of organically-bound aluminum and iron in the three stream in Maine, USA, *Environment Monitoring Assess*, 171, pp. 71–81
- Porcal, P., Dillon, P. J., Molot, L.A., 2013, Photochemical production and decomposition of particulate organic carbon in freshwater stream, *Aquatic Sciences*, 75, pp. 469–482
- Powell, R. T., Wilson-Finelli, A., 2003, Photochemical degradation of organic iron complexing ligands in seawater, *Aquatic sciences*, 65, pp. 367–374
- Schwede-Thomas, S. B., Chin, Y-P., Dria, K. J., Hatcher, P. G., Kaiser, E., Sulzberger, B., 2005, Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration, *Aquatic Science*, 67, pp. 61–71
- Steinberg, Ch. E. W., 2003, *Ecology of humic substances in freshwaters*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 440 p.
- Sulzberger, B., Durisch-Kaiser, E., 2009, Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): A prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability, *Aquatic sciences*, 71, pp. 104–126
- Thuillier, G., Hersé, M., Foujols, T., Peetermans, W., Gillotay, D., Simon, P. C., Mandel, H., 2003, The solar spectral irradiance from 200 to 2400 nm as measured by the SOLSPEC spectrometer from the ATLAS and EURECA missions, *Solar Physics*, 214(1), pp. 1–22
- Thurman, E. M., 1985, *Organic geochemistry of natural waters*, Nijhoff/ Junk publishers, 497 p.
- Twardowski, M. S., Boss, E., Sullivan, M., Donaghay, P. L., 2004, Modeling the spectral shape of absorbing chromophoric dissolved organic matter, *Marine Chemistry*, 89, pp. 69–88



Urban, N. R., Gorham, E., Underwood, J. K., Martin, F. B., Ogden, J. G., 1990, Geochemical processes controlling concentrations of Al, Fe and Mn in Nova Scotia lakes, *Limnology and oceanography*, 35, pp. 1516–1534

Vähätalo, A. V., Salonen, K., Salkinoja-Salonen, M., Hatakka, A., 1999, Photochemical mineralization of synthetic lignin in lake water indicates enhanced turnover of aromatic organic matter under solar radiation, *Biodegradation*, 10(6), pp. 415–420

Vähätalo, A. V., Salkinoja-Salonen, M., Taalas, P., Salonen, K., 2000, Spectrum of the quantum yield for photochemical mineralization of dissolved organic carbon in a humic lake, *Limnology and Oceanography*, 45(3), pp. 664–676.

Vance, G. F., Stevenson, F. J., Sikora, F. J., 1996, Environmental chemistry of aluminum-organic complexes, In: Sposito, G. (Ed.), *The environmental chemistry of aluminum*, Lewis Publishers, pp. 169–220

Veselý, J., 1994, Investigation of the nature of the Šumava lakes: a review, *Časopis národního muzea, Praha, Řada přírodovědná*, 163, p. 103–120

Veselý, J., Hruška, J., Norton, S. A., Johnson, C. E., 1998, Trends in water chemistry of acidified Bohemian lakes from 1984 to 1995: I. Major solutes, *Water Air and Soil Pollution*, 108, p. 107–127

von Wachenfeldt, E., Sobek, S., Bastviken, D., Tranvik, L. J., 2008, Linking allochthonous dissolved organic matter and boreal lake sediment carbon sequestration: The role of light-mediated flocculation. *Limnology and Oceanography*, 53(6), pp. 2416–2426

Weishaar, J. L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003, Evaluation of Specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environmental Science Technology*, 37, pp. 4702–4708

Wetzel, R. G., 2003, Solar radiance as an ecosystem modulator, In: Hebling, E. W., Zagarese, H. (Eds.), *UV Effects in aquatic organisms and ecosystems*, The royal society of chemistry, Cambridge, UK, pp. 3–18

Wetzel, R. G., Hatcher, P. G., Bianchi, T. S., 1995, Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism, *Limnology and Oceanography*, 40, pp. 1369 - 1380

Williamson, C. E., Stemberger, R. S., Morris, D.P., Frost, T.M., Paulsen, S.G., 1996, Ultraviolet radiation in North American lakes: Attenuation estimates from DOC measurements and implications for plankton communities, *Limnology and Oceanography*, 41, pp. 1024–1034

Wotton, R. G., 1994, The classification of particulate and dissolved matter, In: Wotton, R. S., *The biology of particles in aquatic systems*, Lewis publishers, pp. 1–6

Yoshimura, C., Gessner, M.O., Tockner, K., Furumai, H., 2008, Chemical properties, microbial respiration, and decomposition of coarse and fine particulate organic matter, *Journal of the North American Benthological Society*, 27(3), pp. 664–673

Zepp, R. G., Callaghan, T. V., Erickson, D. J., 1998, Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 46, pp. 69–82

Zepp, R. G., 2003, Solar UVR and aquatic carbon, nitrogen, sulfur and metals cycles, In: Hebling, E. W., Zagarese, H. (Eds.), *UV Effects in aquatic organisms and ecosystems*, The royal society of chemistry, Cambridge, UK, pp. 3–18

## 8. Přílohy

Tab. P1: Chemická charakteristika přítoku Pl-1 do Plešného jezera.

Datum odběru	Průtok	Teplo- ta vody	pH (labo- rator)	Vodi- vost (25°C)	DOC	A <sub>254</sub>	Alkalita (Gran)	VP	Cl <sup>-</sup> (IC)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N (IC)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (IC)	F <sup>-</sup> (IC)	Na <sup>+</sup> (IC)	NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> N (IC)	K <sup>+</sup> (IC)	Ca <sup>2+</sup> (IC)	Mg <sup>2+</sup> (IC)
	l s <sup>-1</sup>	°C		μS cm <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	lcm	μmol l <sup>-1</sup>	μg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>
12. 12. 2012	0,0	0,5	4,31	43,2	12,53	0,5458	-62	50,0	0,54	1,37	3,34	0,07	1,42	0,00	0,93	0,79	0,23
7. 1. 2013	2,2	3,0	4,20	46,0	14,49	0,6574	-75	43,8	0,54	1,76	2,60	0,09	1,16	0,00	1,06	1,27	0,24
28. 1. 2013	0,1	0,2	4,33	44,6	11,16	0,4884	-63	56,6	0,80	1,56	3,20	0,27	1,37	0,02	1,17	0,91	0,23
18. 2. 2013	0,1	1,4	4,28	43,2	11,14	0,4646	-67	46,1	0,52	1,64	3,08	0,10	1,26	0,00	0,95	0,86	0,22
11. 3. 2013	1,0	1,3	4,22	46,3	13,70	0,5988	-71	45,4	0,44	1,73	2,71	0,11	1,00	0,00	1,06	0,97	0,22
29. 3. 2013	0,1	0,0	4,25	45,2	10,97	0,4535	-67	53,7	0,48	1,63	3,05	0,09	1,23	0,01	0,98	0,90	0,23
22. 4. 2013	7,0	1,9	4,27	37,3	13,63	0,6535	-65	66,1	0,31	1,05	1,73	0,07	0,58	0,01	0,93	0,75	0,15
13. 5. 2013	3,0	5,1	4,26	35,9	15,31	0,8014	-63	63,1	0,46	0,80	1,85	0,21	0,74	0,00	0,98	0,70	0,17
4. 6. 2013	3,7	5,7	4,29	34,4	20,38	1,0934	-63	72,6	0,16	0,54	1,39	0,07	0,58	0,00	0,80	0,65	0,14
24. 6. 2013	0,3	9,9	4,29	37,5	14,96	0,7352	-61	66,0	0,28	0,81	2,40	0,07	0,91	0,00	0,79	0,65	0,14
15. 7. 2013	0,1	9,9	4,33	36,5	15,85	0,7241	-54	66,5	0,28	0,75	2,62	0,07	1,00	0,01	0,72	0,65	0,13
5. 8. 2013	0,0	12,9	4,30	38,0	15,41	0,7106	-54	65,1	0,31	0,81	2,91	0,06	1,18	0,00	0,76	0,62	0,15
22. 8. 2013	0,3	10,0	4,30	39,6	15,08	0,7031	-59	63,9	0,34	0,98	2,76	0,00	1,11	0,01	0,81	0,73	0,16
16. 9. 2013	0,6	9,0	4,29	42,0	15,37	0,7310	-64	60,4	0,29	1,16	2,64	0,08	1,18	0,01	0,84	0,81	0,18
7. 10. 2013	0,2	7,4	4,30	39,1	14,21	0,6982	-55	53,6	0,31	0,92	2,97	0,07	1,24	0,00	0,77	0,71	0,16
31. 10. 2013	0,35	7,3	4,29	41,1	14,22	0,6563	-56	51,1	0,50	1,03	2,97	0,06	1,22	0,01	0,84	0,73	0,18

**Tab. P2:** Chemická charakteristika potoka Pohří

Datum odběru	Průtok	Teplo- ta vody	pH (labo- ratoř)	Vodi- vost (25°C)	DOC	A <sub>254</sub>	Alkalita (Gran)	VP	Cl <sup>-</sup> (IC)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N (IC)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (IC)	F <sup>-</sup> (IC)	Na <sup>+</sup> (IC)	NH <sub>4</sub> -N (IC)	K <sup>+</sup> (IC)	Ca <sup>2+</sup> (IC)	Mg <sup>2+</sup> (IC)
	l s <sup>-1</sup>	°C		μS cm <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	lcm	μmol l <sup>-1</sup>	μg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>
4. 12. 2012	4	0,9	5,97	39,4	11,63	0,6206	68	37,7	0,85	0,15	9,12	0,06	3,34	0,01	0,40	2,97	0,55
2. 1. 2013	15	1,7	4,90	38,3	17,01	0,8262	4	86,9	0,86	0,11	8,43	0,13	2,49	0,00	0,40	3,23	0,49
22. 1. 2013	24	0,5	4,92	40,3	10,86	0,5319	6	24,4	0,76	0,16	10,20	0,10	2,43	0,05	0,38	2,86	0,50
12. 2. 2013	12	0,5	5,01	39,3	10,49	0,5179	8	24,7	0,73	0,23	10,10	0,11	2,46	0,02	0,39	2,81	0,48
5. 3. 2013	11	0,5	5,53	39,8	10,80	0,5169	33	25,8	0,76	0,22	10,22	0,10	2,73	0,00	0,40	3,11	0,53
26. 3. 2013	9	0,0	5,40	39,5	10,89	0,5179	30	48,8	0,71	0,23	10,81	0,09	2,71	0,02	0,41	2,57	0,58
16. 4. 2013	45	2,2	4,67	34,1	17,90	0,8857	-7	25,3	0,60	0,15	6,97	0,10	1,75	0,00	0,43	2,90	0,56
7. 5. 2013	24	9,0	5,01	34,2	16,20	0,8888	12	43,7	0,54	0,12	7,13	0,09	2,36	0,00	0,37	2,97	0,59
28. 5. 2013	25	7,0	4,74	34,2	26,40	1,0088	-1	37,8	0,40	0,03	5,65	0,13	1,83	0,01	0,23	2,712	0,471
18. 6. 2013	20	14,0	4,90	37,2	14,23	0,7820	6	65,7	0,58	0,07	8,77	0,09	2,51	0,02	0,29	2,41	0,39
9. 7. 2013	11	11,7	5,04	34,4	15,66	0,9562	16	62,4	0,69	0,08	7,68	0,11	2,51	0,01	0,29	2,42	0,49
30. 7. 2013	5	14,2	5,63	37,3	13,80	0,8363	51	84,8	0,88	0,10	8,75	0,15	3,49	0,02	0,44	2,56	0,45
5. 8. 2013			5,82				59		0,98	0,11	8,79	0,23	3,98	0,05	0,45	2,47	0,44
20. 8. 2013	3,8	13,0	5,66	37,2	13,80	0,7744	48	77,9	0,91	0,09	8,56	0,16	3,45	0,01	0,45	2,62	0,42
10. 9. 2013	2,25	9,8	6,08	38,1	11,25	0,6815	74	65,6	0,86	0,09	8,53	0,18	3,78	0,01	0,43	2,56	0,44
1. 10. 2013	1,4	7,0	5,77	38,4	12,51	0,6773	45	49,0	0,83	0,09	9,36	0,14	3,52	0,01	0,38	2,54	0,44
22. 10. 2013	3,5	6,8	5,54	40,7	14,15	0,7708	44	46,0	0,82	0,10	9,64	0,12	3,43		0,42	3,04	0,55

**Tab. P3** Koncentrace DOC, POC, Al, Fe, hodnoty pH, absorpčních koeficientů při 254 a 350 nm, sklony spektrálních křivek a obsahy aromatických skupin jednotlivých variant simulací se vzorkem vody odebraným z přítoku PI-1 Plešného jezera 14. 5. 2013. N- nestanoveno (filtrováno přes 0,4 μm).

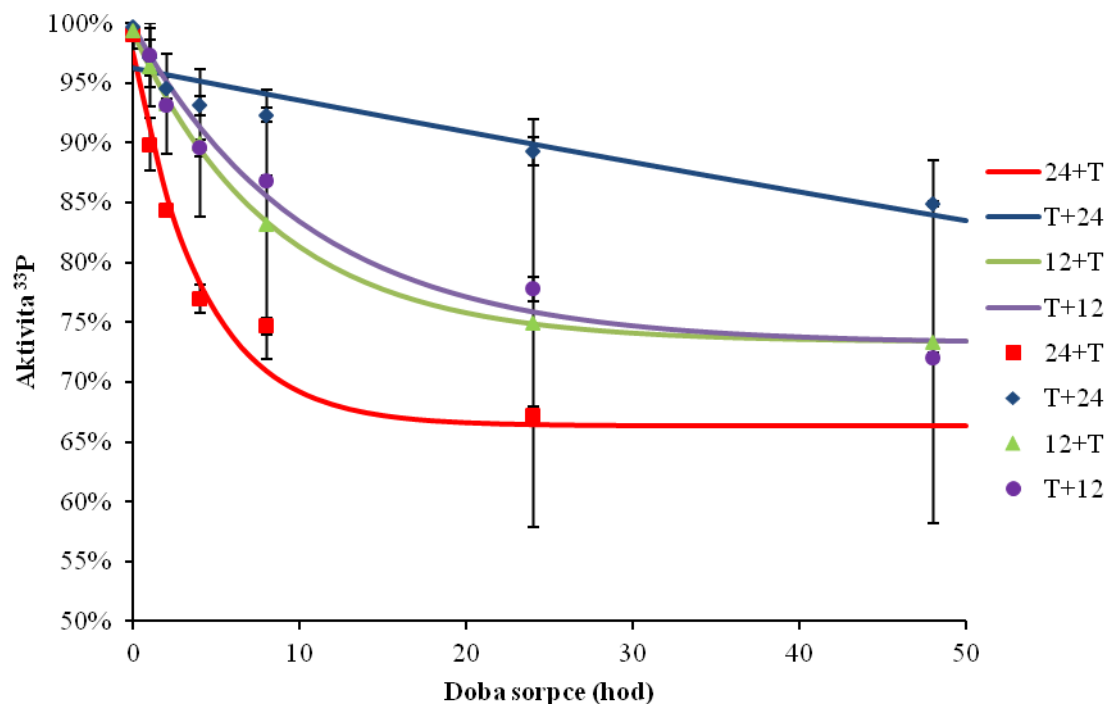
		<i>24+T</i>	<i>T+24</i>	<i>12+T</i>	<i>T+12</i>
DOC (mg l <sup>-1</sup> )	start	15,3 ± 0,1	15,8 ± 0,2	15,1 ± 0,2	15,2 ± 0,1
	ozářený	14,8 ± 0,1	14,7 ± 0,3	14,3 ± 0,0	14,3 ± 0,1
	blank	15,4 ± 0,0	15,9 ± 0,2	14,9 ± 0,0	15,2 ± 0,2
POC (mg l <sup>-1</sup> )	start	N	N	N	N
	ozářený	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,8 ± 0,1
	blank	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1
Al (μg l <sup>-1</sup> )	start	1039 ± 54	954 ± 3	1056 ± 9	934 ± 3
	ozářený-diss	999 ± 9	903 ± 5	959 ± 78	851 ± 0
	ozářený-part	13 ± 4	9 ± 1	12 ± 3	37 ± 6
	blank-diss	1034 ± 93	877 ± 24	1005 ± 1	920 ± 9
	blank-part	7 ± 5	3 ± 1	6 ± 1	5 ± 1
Fe (μg l <sup>-1</sup> )	start	200 ± 13	197 ± 12	185 ± 5	176 ± 8
	ozářený-diss	213 ± 2	173 ± 0	167 ± 8	180 ± 5
	ozářený-part	8 ± 4	6 ± 3	18 ± 13	34 ± 22
	blank-diss	178 ± 5	173 ± 15	171 ± 13	186 ± 10
	blank-part	6 ± 0	5 ± 0	12 ± 8	2 ± 1
pH	start	4,3 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,3 ± 0,0
	ozářený	4,6 ± 0,0	4,6 ± 0,0	5,5 ± 0,9	4,6 ± 0,0
	blank	5,2 ± 0,8	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,3 ± 0,0
a <sub>254</sub> (m <sup>-1</sup> )	start	188 ± 0	190 ± 1	192 ± 1	189 ± 1
	ozářené	175 ± 0	177 ± 1	162 ± 15	164 ± 1
	blank	177 ± 13	194 ± 0	196 ± 2	190 ± 0
a <sub>350</sub> (m <sup>-1</sup> )	start	51 ± 0	52 ± 0	53 ± 0	52 ± 0
	ozářené	46 ± 0	46 ± 0	43 ± 4	42 ± 0
	blank	49 ± 3	53 ± 0	54 ± 1	52 ± 0
S <sub>300-700</sub>	start	0,017	0,016	0,017	0,016
	ozářené	0,016	0,015	0,016	0,015
	blank	0,017	0,016	0,018	0,017
S <sub>350-400</sub>	start	0,019	0,019	0,019	0,019
	ozářené	0,018	0,018	0,017	0,017
	blank	0,019	0,019	0,019	0,019
S <sub>275-295</sub>	start	0,013	0,013	0,014	0,013
	ozářené	0,015	0,015	0,015	0,015
	blank	0,013	0,013	0,013	0,014
S <sub>R</sub>	start	0,706	0,714	0,721	0,713
	ozářené	0,837	0,841	0,849	0,883
	blank	0,700	0,710	0,714	0,717
Obsah aromatických skupin (%)	start	25	25	25	25
	ozářené	23	24	22	22
	blank	24	26	26	25

**Tab. P4:** Koncentrace DOC, POC, Al, Fe, hodnoty pH, absorpčních koeficientů při 254 a 350 nm, sklony spektrálních křivek a obsahy aromatických skupin jednotlivých variant simulací se vzorkem vody odebraným z potoka Pohoří 5. 6. 2013. N- nestanoveno (filtrováno přes 0,4 μm).

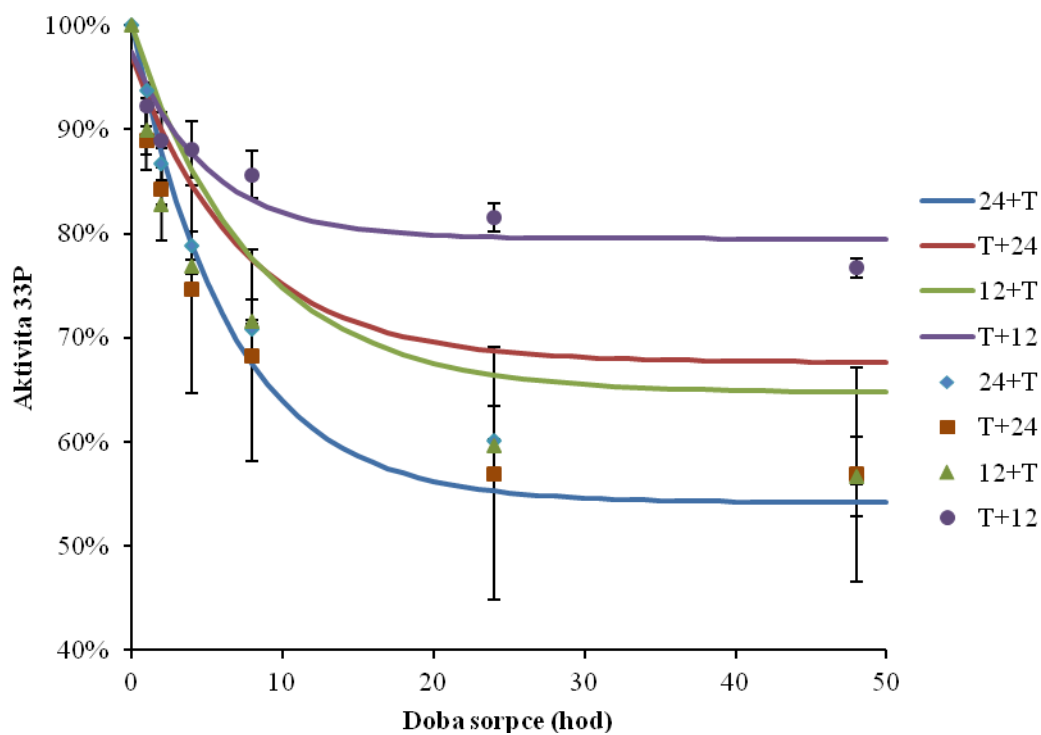
		<i>24+T</i>	<i>T+24</i>	<i>12+T</i>	<i>T+12</i>
DOC (mg l <sup>-1</sup> )	start	14,4 ± 0,3	14,3 ± 0,0	14,4 ± 0,1	14,0 ± 0,1
	ozářený	14,5 ± 0,1	14,9 ± 0,0	14,7 ± 0,2	13,9 ± 0,2
	blank	14,6 ± 0,1	14,7 ± 0,4	14,5 ± 0,0	14,5 ± 0,0
POC (mg l <sup>-1</sup> )	start	N	N	N	N
	ozářený	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,0
	blank	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,1
Al (μg l <sup>-1</sup> )	start	671 ± 2	693 ± 49	607 ± 10	635 ± 26
	ozářený-diss	416 ± 10	488 ± 2	396 ± 20	426 ± 3
	ozářený-part	244 ± 39	158 ± 39	140 ± 3	146 ± 16
	blank-diss	646 ± 13	693 ± 42	582 ± 16	645 ± 15
	blank-part	83 ± 10	54 ± 6	46 ± 9	37 ± 4
Fe (μg l <sup>-1</sup> )	start	746 ± 0	746 ± 3	764 ± 12	748 ± 44
	ozářený-diss	447 ± 45	511 ± 2	459 ± 14	450 ± 2
	ozářený-part	423 ± 50	292 ± 102	361 ± 38	316 ± 23
	blank-diss	643 ± 12	660 ± 32	637 ± 69	692 ± 27
	blank-part	172 ± 55	202 ± 28	174 ± 34	115 ± 19
pH	start	6,6 ± 0,0	6,4 ± 0,1	6,2 ± 0,0	6,1 ± 0,0
	ozářený	6,6 ± 0,1	6,6 ± 0,0	6,5 ± 0,0	6,6 ± 0,0
	blank	6,5 ± 0,2	6,5 ± 0,0	6,4 ± 0,0	6,5 ± 0,0
a <sub>254</sub>	start	214 ± 0	216 ± 3	211 ± 2	215 ± 0
	ozářené	198 ± 2	201 ± 4	201 ± 2	198 ± 1
	blank	216 ± 5	212 ± 1	211 ± 0	212 ± 0
a <sub>350</sub>	start	69 ± 0	70n ± 1	68 ± 1	69 ± 0
	ozářené	59 ± 1	61 ± 1	61 ± 0	60 ± 0
	blank	70 ± 2	69 ± 0	68 ± 0	68 ± 0
S <sub>300-700</sub>	start	0,014	0,014	0,014	0,014
	ozářené	0,013	0,013	0,013	0,013
	blank	0,014	0,014	0,014	0,014
S <sub>350-400</sub>	start	0,017	0,017	0,017	0,017
	ozářené	0,016	0,016	0,016	0,016
	blank	0,016	0,017	0,017	0,017
S <sub>275-295</sub>	start	0,011	0,011	0,011	0,011
	ozářené	0,013	0,013	0,013	0,013
	blank	0,011	0,011	0,011	0,011
S <sub>R</sub>	start	0,676	0,678	0,677	0,673
	ozářené	0,823	0,784	0,778	0,778
	blank	0,698	0,675	0,666	0,672
Obsah aromatických skupin (%)	start	28	28	28	28
	ozářené	26	26	26	26
	blank	28	28	27	28

**Tab. P5:** Koncentrace DOC, POC, Al, Fe, hodnoty pH, absorpčních koeficientů při 254 a 350 nm, sklony spektrálních křivek a obsahy aromatických skupin jednotlivých variant simulací se vzorkem vody odebraným z potoka Pohoří 12.11. 2013. N- nestanoveno (filtrováno přes 0,4  $\mu\text{m}$ ).

		<i>24+T</i>	<i>T+24</i>	<i>12+T</i>	<i>T+12</i>
DOC (mg l <sup>-1</sup> )	start	14,5 ± 0,1	14,9 ± 0,4	14,5 ± 0,3	14,8 ± 0,2
	ozářený	14,2 ± 0,1	14,6 ± 0,0	14,6 ± 0,1	14,7 ± 0,0
	blank	14,6 ± 0,0	15,4 ± 0,3	15,2 ± 0,2	14,7 ± 0,0
POC (mg l <sup>-1</sup> )	start	N	N	N	N
	ozářený	0,7 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0
	blank	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,0
Al ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	start	412 ± 3	391 ± 8	362 ± 14	404 ± 13
	ozářený-diss	324 ± 13	322 ± 2	302 ± 3	335 ± 6
	ozářený-part	58 ± 5	31 ± 3	37 ± 8	46 ± 8
	blank-diss	393 ± 7	380 ± 1	335 ± 2	391 ± 10
	blank-part	19 ± 2	21 ± 4	33 ± 3	47 ± 4
Fe ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	start	588 ± 5	639 ± 51	540 ± 44	515 ± 2
	ozářený-diss	448 ± 15	635 ± 90	517 ± 3	434 ± 3
	ozářený-part	151 ± 29	49 ± 4	70 ± 1	127 ± 20
	blank-diss	528 ± 18	615 ± 13	474 ± 20	434 ± 43
	blank-part	59 ± 5	68 ± 11	111 ± 15	107 ± 7
pH	start	6,1 ± 0,1	6,2 ± 0,0	6,3 ± 0,1	6,2 ± 0,0
	ozářený	6,7 ± 0,0	6,7 ± 0,0	6,7 ± 0,0	6,7 ± 0,0
	blank	6,5 ± 0,0	6,6 ± 0,1	6,6 ± 0,0	6,6 ± 0,1
a <sub>254</sub>	start	169 ± 5	169 ± 3	170 ± 5	171 ± 2
	ozářené	172 ± 0	169 ± 2	172 ± 1	170 ± 1
	blank	175 ± 1	175 ± 1	171 ± 1	171 ± 2
a <sub>350</sub>	start	51 ± 2	51 ± 1	51 ± 2	51 ± 1
	ozářené	50 ± 0	49 ± 0	49 ± 0	49 ± 0
	blank	53 ± 0	52 ± 0	51 ± 0	51 ± 1
S <sub>300-700</sub>	start	0,015	0,015	0,016	0,016
	ozářené	0,014	0,013	0,014	0,014
	blank	0,014	0,014	0,016	0,015
S <sub>350-400</sub>	start	0,018	0,018	0,018	0,018
	ozářené	0,017	0,016	0,016	0,016
	blank	0,018	0,018	0,018	0,018
S <sub>275-295</sub>	start	0,012	0,012	0,012	0,012
	ozářené	0,013	0,013	0,013	0,013
	blank	0,012	0,012	0,012	0,012
S <sub>R</sub>	start	0,661	0,695	0,684	0,693
	ozářené	0,788	0,827	0,817	0,821
	blank	0,665	0,690	0,701	0,681
Obsah aromatických skupin (%)	start	23	23	23	23
	ozářené	23	23	23	23
	blank	23	23	23	23

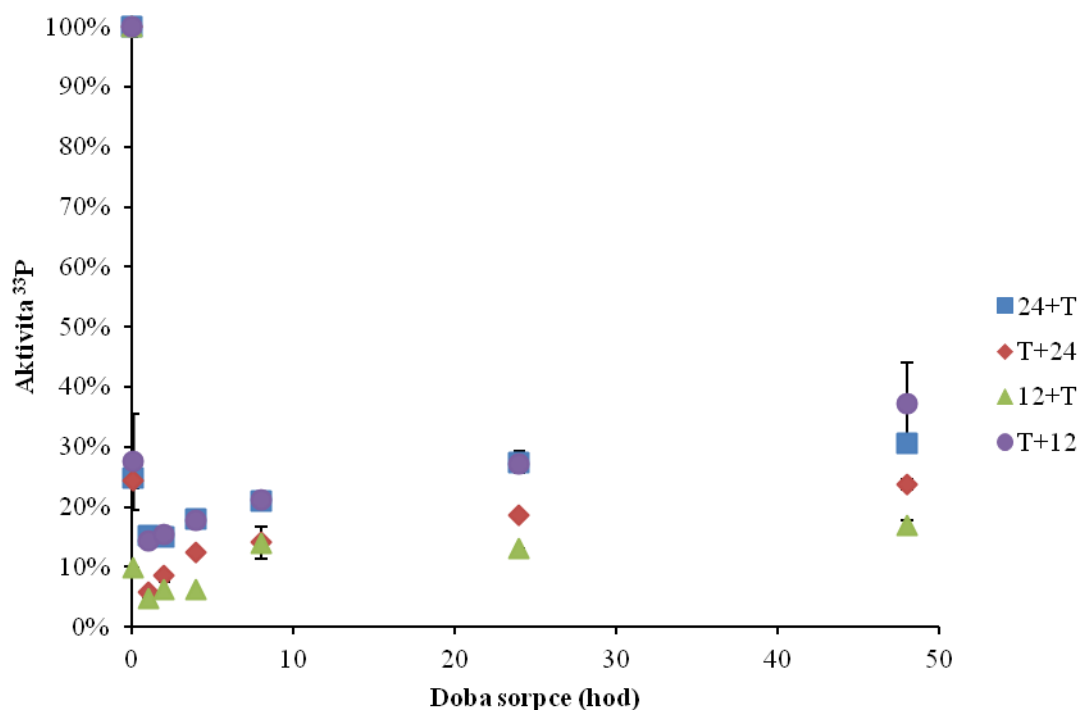


**Obr. P6:** Pokles naměřené aktivity  $^{33}\text{P}$  jednotlivých simulací světlé a temné fáze se směrodatnými odchylkami v závislosti na době sorpce ve vzorku PI-1 14. 5. 2013



**Obr. P7:** Pokles naměřené aktivity  $^{33}\text{P}$  jednotlivých simulací světlé a temné fáze se směrodatnými odchylkami v závislosti na době sorpce ve vzorku Pohoří 5. 6. 2013





**Obr. P8:** Pokles naměřené aktivity  $^{33}\text{P}$  jednotlivých simulací světlé a temné fáze se směrodatnými odchylkami v závislosti na době sorpce ve vzorku Pohorí 12. 11. 2013