

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

**Charakterizace přírodních organických látek v povodí
řeky Otavy**

Diplomová práce

Bc. Andrea Martanová

Školitel: doc. Ing. Petr Porcal, Ph.D.

České Budějovice 2023

Martanová, A., 2023: Charakterizace přírodních organických látek v povodí Otavy. [Characterization of natural organic matter in the Otava basin, Master Thesis, in Czech] – 48 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech republic.

Annotation

This master thesis deals with the characterization of natural organic matter in the Otava basin using the method of rapid fractionation into hydrophobic and hydrophilic groups according to their polarity. The work will compare individual fractions of dissolved organic matter depending on the season and the representation of the landscape cover and the land use in individual sub-catchments. The results of this method will be compared with optical methods for dissolved organic matter characterization using absorbance and fluorescence.

The first part of the work focuses on a theoretical overview of natural organic substances and the rapid fractionation method. The second part describes the measurement methodology, results, and discussion.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracovala pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích 6. dubna 2023

.....

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Petru Porcalovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a za věnovaný čas při vypracovávání diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala zaměstnancům Hydrobiologického ústavu Biologického centra Akademie věd ČR v.v.i za pomoc při vypracovávání mé diplomové práce.

OBSAH

Seznam zkratk	1
1 Úvod a cíle práce	1
2 Literární přehled	2
2.1 Organické látky ve vodě	2
2.1.1 Rozdělení organických látek	2
2.1.2 Původ a výskyt organických látek ve vodě	3
2.1.3 Význam a důsledky výskytu organických látek ve vodě.....	5
2.2 Frakcionace DOM.....	6
2.2.1 Vývoj frakcionační metody	7
2.2.2 Sorbenty.....	7
2.2.3 Regenerace sorbentů a příprava.....	8
2.2.4 Jednotlivé frakce.....	9
3 Materiál a metody	10
3.1 Chemikálie, pomůcky a přístroje	10
3.2 Popis metody frakcionační analýzy	10
3.3 Výpočty.....	13
3.4 Charakterizace DOM pomocí absorpčních a fluorescenčních technik	14
3.5 Popis povodí řeky Otavy.....	14
4 Výsledky	17
4.1 Optimalizace metody	17
4.2 Obsah rozpuštěných organických látek	18
4.3 Zastoupení frakcí rozpuštěného organického uhlíku	22
5 Diskuze	28
5.1 Obsah přírodních organických látek	28
5.2 Zastoupení frakcí rozpuštěného organického uhlíku	30
5.3 Frakce DOC a porovnání s absorpčními a fluorescenčními metodami	31
6 Závěr	37
7 Seznam použité literatury	38
8 Přílohy	44

Seznam zkratek

Zkratka	popis
BIX	biologický index (biological index)
CHA	hydrofilní nabité látky (hydrophilic charged)
DAX-8	neiontová makroretikulární pryskyřice (Supelite)
DOC	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
DOM	rozpuštěné organické látky (dissolved organic matter)
FI	fluorescenční index (fluorescence index)
HIX	humifikační index (humification index)
IRA-958	makroretikulární aniontoměničová pryskyřice
NEU	hydrofilní neutrální látky (hydrophilic neutrals)
NOM	přírodní organické látky (natural organic matter)
OM	organické látky (organic matter)
POC	nerozpuštěný organický uhlík (particulate organic carbon)
POM	nerozpuštěné organické látky (particulate organic matter)
SHA	slabě hydrofobní kyseliny (slightly hydrophobic acids)
SUVA ₂₅₄	specifická ultrafialová absorbance při vlnové délce 254 nm
TOC	celkový organický uhlík (total organic carbon)
VHA	velmi hydrofobní kyseliny (very hydrophobic acids)
XAD-4	neiontová makroretikulární pryskyřice

1 Úvod a cíle práce

Přírodní organické látky (NOM) jsou přirozenou součástí přírodních vod, ačkoliv tyto látky nejsou z ekotoxikologického hlediska příliš významné, mohou silně ovlivňovat organoleptické vlastnosti vody a působit problémy při úpravě přírodních vod na vodu pitnou. V posledních letech se jejich koncentrace v přírodních vodách zvyšují také díky vlivu antropogenní činnosti na životní prostředí. Vodárny se snaží o odstranění NOM z upravované vody hlavně kvůli estetickému hledisku (Philibert a kol., 2022) a také proto, že při dezinfekci dochází v jejich přítomnosti ke vzniku vedlejších produktů dezinfekce, jako jsou trihalogenmethany a další chlorované uhlovodíky, které jsou škodlivé pro lidské zdraví (Mikkelsen a kol., 2013).

Tato práce popisuje charakterizaci přírodních organických látek v povodí řeky Otavy, která protéká několika většími městy, která odebírají pro své úpravny pitných vod vodu z této řeky. Diplomová práce se zaměřuje na množství a výskyt hydrofilních a hydrofobních frakcí rozpuštěných organických látek v řece Otavě, jejích přítocích a popisuje, jak se jejich výskyt mění během jednotlivých ročních období, neboť chemické složení DOM je ovlivněno jeho reakcemi v životním prostředí. Charakteristika DOM získaná pomocí použité metody bude porovnána i s absorpčními a fluorescenčními metodami pro charakterizaci DOM.

2 Literární přehled

2.1 Organické látky ve vodě

2.1.1 Rozdělení organických látek

V přírodních vodách se nachází široké množství různých typů organických látek (Thurman a Malcolm, 1981; Sharp a kol., 2006), které se souhrnně označují anglickým pojmem „organic matter“ (OM), který lze do češtiny překládat jako organická hmota nebo lépe jako organické látky (Aiken, 1985). Přírodní organické látky označujeme anglickou zkratkou NOM (Sharp a kol., 2006), tyto látky lze dále dělit do dvou kategorií, a to na rozpuštěné organické látky (DOM) a nerozpuštěné organické látky (POM) (Aiken, 1985; Leenheer a Croué, 2003). Jejich množství v přírodních vodách se sumárně stanovuje jako obsah organického uhlíku. DOC je rozpuštěný organický uhlík a POC je nerozpuštěný organický uhlík. Tyto dvě frakce se souhrnně označují pojmem TOC, nebo-li celkový organický uhlík (Nebbio a Piccolo, 2013). Podle Thurmana (1985) tvoří 50 % DOC v přírodních vodách huminové látky neboli huminové kyseliny a fulvokyseliny, dalších 30 % tvoří hydrofilní kyseliny, posledních 20 % tvoří různé identifikované skupiny (karboxylové kyseliny, aminokyseliny, sacharidy, uhlovodíky).

Huminové látky jsou považovány za vysokomolekulární látky, jde hlavně o cyklické sloučeniny aromatického charakteru, které obsahují alifatické řetězce a hydrofilní skupiny. Huminové látky se řadí mezi polyfenoly a polykarboxylové kyseliny (Kopáček a kol., 2020). Vodní huminové látky obecně obsahují kolem 50 % uhlíku, 4 – 5 % vodíku, cca 37 % kyslíku a 1 % dusíku. Hlavními funkčními skupinami jsou karboxylové kyseliny, fenolové a alkoholové hydroxylové skupiny a keto skupiny (Thurman, 1985). Ačkoliv jsou huminové látky studovány 200 let a déle, znalost jejich struktury a vlastností je stále malá (Gafney a kol., 1996). Huminové látky se dělí do tří skupin na základě jejich rozpustnosti ve vodě – huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy (Chin a kol., 1994). Rozdíl mezi huminovými kyselinami a fulvokyselinami je pouze v jejich rozpustnosti v kyselém a alkalickém prostředí (Kopáček a kol., 2020; Sharp a kol., 2006). Fulvokyseliny jsou látky o nižší molekulové hmotnosti a jsou rozpustné v celém rozsahu pH (Howard, 1998), mají menší aromatický charakter a jedná se o žlutohnědé až světle žluté látky (Kopáček a kol., 2020). Zatímco huminové kyseliny jsou rozpustné v alkalické a slabě kyselé oblasti pH (Howard, 1998), jejich typickou barvou je hnědá až hnědočerná a na rozdíl od fulvokyselin obsahují více uhlíku

oproti kyslíku, kdežto u fulvokyselin je tomu právě naopak (Kopáček a kol., 2020). Humin je ve vodě nerozpustný v celé oblasti pH a je poután na pevné částice (Howard, 1998), hlavně na kovy a jíly, složením se podobá huminovým kyselinám (Gafney a kol., 1996).

Základní rozlišení mezi frakcemi DOC a POC je v definici velikosti částic. POC je možné zadržet na filtru, např. o pórech 0,45 μm , to tedy znamená, že velikost těchto látek je nad 0,45 μm , zatímco mezi DOC patří částice o velikosti pod 0,45 μm (Nebbioso a Piccolo, 2013). Koncentrace POC se zvyšuje s průtokem a velikostí řeky (Yen, 2005), ale obecně jeho obsah ve vodách činí kolem 10 %, kdežto obsah DOC bývá mnohem vyšší. Obsah DOC je ovlivněn přítomností POC, typem povodí a sezonními výkyvy (Leenheer a Croué, 2003). POC a DOC se odlišují dobou setrvání v toku. U POC dochází k jeho usazování na dně koryt toků, v lužních lesích a dalších záplavových oblastech, oproti tomu DOC je unášen proudem vody v tocích. POC může zůstat uložen v sedimentu malých toků po desítky let nebo déle a u velkých toků přetrvávat i stovky až tisíce let nebo déle. Při sezonních výkyvech počasi dochází v malých tocích ke kolísání koncentrace DOC a POC. Při vysokých průtocích dochází až ke zdvojnásobení koncentrace DOC a POC může vzrůst až 10x (Thurman, 1985). Další možnou frakcí TOC ve vodním prostředí je biologicky odbouratelný organický uhlík (Leenheer a Croué, 2003) nebo extracelulární organický uhlík a intracelulární organický uhlík (Xu a kol., 2018).

2.1.2 Původ a výskyt organických látek ve vodě

Přírodní organické látky nalezneme ve všech typech vodních ekosystémů, kde důkazem jejich přítomnosti bývá zabarvení vody do žluto-hnědé barvy (Ghabbour a Davies, 2004). Všudypřítomnost rozpuštěných organických látek je výsledkem různorodých zdrojů a cest tvorby huminových látek a jejich pomalého odbourávání geochemickými nebo mikrobiálními procesy (McKnight a Aiken, 1998). Nejvíce NOM se nachází v rašeliništích a mokřadech, ale i v „čistých“ vodách hlubokých jezer a oceánů jsou NOM přítomny v minimálních koncentracích (Howard, 1998). Huminové látky, které jsou dominantní formou NOM, zvyšují kyselost rašelinných vod z důvodu, že obsahují karboxylové skupiny, které mají silně kyselé charakter (Kopáček a kol., 2020). NOM jsou v přírodních vodách alochtonního nebo autochtonního původu (Porcal a kol., 2004; Royer a David, 2005). Do vodního prostředí se NOM dostává hlavně skrze výluhy z půdy. Nejvýznamnějším přírodním zdrojem NOM v půdách je mikrobiální rozklad mrtvé biomasy (mikroorganismů) a opadu (kořenů, podrostů).

Mezi další významné zdroje patří vylučování produktů fotosyntézy kořenovým systémem a podkorunová depozice, nebo-li vymývání rozpuštěného organického uhlíku z korun stromů (Kopáček a kol., 2020). Všechny tyto zdroje NOM patří do skupiny alochtonních zdrojů. Autochtonním zdrojem jsou látky, které vznikly přímo ve vodě činností fytoplanktonu a dalších mikroorganismů (Thurman, 1985). Antropogenním zdrojem NOM se stávají splaškové a průmyslové odpadní vody, odpady ze zemědělství a skládek (Yen, 2005).

V půdách může docházet ke snižování koncentrace přírodních organických látek pomocí přirozených procesů, jako je mineralizace, mikrobiální asimilace, chemická imobilizace či vyplavování NOM do povrchových vod. Na tyto procesy má vliv mnoho faktorů jako jsou například chemické vlastnosti NOM, disociace aniontů organických kyselin a hydrologické poměry (Kopáček a kol., 2020). K výraznému vyplavování NOM z půdy dochází při vysokých průtocích půdní vody, a to z horních horizontů půdy, zatímco při nízkých průtocích půdní vody dochází k vyplavování NOM z hlubších vrstev půdního horizontu (Kopáček a kol., 2020), ale zde jsou organické látky zachycovány na pevných hydroxidech železa a hliníku (Howard, 1998), což znamená, že k největšímu vyplavování NOM z půdy dochází v období jarního tání sněhu a při přívalových deštích či bouřích (Caillon a Schelker, 2020). Dalším faktorem majícím vliv na vyplavování NOM z půd do vod jsou fyzikálně-chemické procesy, jelikož tyto procesy ovlivňují rozpustnost organických kyselin. Ta stoupá s mírou disociace jejich funkčních skupin a z toho plyne, že v kyselém prostředí je nízká rozpustnost organických látek (Kopáček a kol., 2020).

Složení a množství NOM je ve vodním prostředí také ovlivňováno procesy biodegradace a fotodegradace. Při biodegradaci dochází k rychlejší ztrátě alifatického materiálu s nízkou molekulovou hmotností, ale tento proces může být doprovázen produkcí vysokomolekulárního aromatického materiálu, tedy produkcí fulvokyselin a huminových kyselin, a to činností heterotrofních organismů. Fotodegradace může vést ke změně biologické dostupnosti NOM (Kritzberg a kol., 2020).

Zásobárnou NOM je i oceán, kde se jedná o produkty rozpadu fytoplanktonu. Zde se NOM skládá z 25 – 50 % bílkovin, 5 – 25 % lipidů a do 40 % sacharidů. V oceánech lze nalézt i NOM ze suchozemských ekosystémů, a to díky jeho transportu řekami, jezery a dalšími zdroji. Tento transport je důležitou součástí globálního uhlíkového cyklu (Nebbio a Piccolo, 2013), takto se z řek do oceánů transportuje asi 0,4 – 0,5 miliard tun uhlíku ročně (Yen, 2005).

K nárůstu koncentrací NOM ve vodním prostředí dochází také v oblastech zotavujících se z atmosférické acidifikace. K takovýmto oblastem se řadí například horské potoky (Kritzberg a kol., 2020) nacházející se v oblasti národního parku Šumava, kde od 90. let 20. století dochází k poklesu atmosférické depozice aniontů silných kyselin (SO_4^{2-} , NO_3^-), což v dlouhodobém měřítku vede ke zvýšení NOM ve vodách (Kopáček a kol., 2018) i z důvodu snižující se fotochemické oxidace v důsledku zvyšujícího se pH vody (Porcal a kol., 2009). NOM se v povrchových vodách může zvyšovat i vlivem rozsáhlého odumírání stromů napadených kůrovcem, k čemuž v posledních letech dochází na Šumavě anebo zvýšenou depozicí sloučenin dusíku (Kopáček a kol., 2018). Mezi další možné důvody zvyšování koncentrace NOM ve vodách patří zvyšování koncentrací atmosférického CO_2 , oteplování klimatu a hydrologické změny v důsledku výkyvů srážek a sucha nebo změn ve využívání půdy (Porcal a kol., 2009).

2.1.3 Význam a důsledky výskytu organických látek ve vodě

NOM ve vodě má mnoho významů. Zbarvují vodu a ovlivňují její pach (Croue a kol., 2000), jsou na sebe schopny navázat a poté transportovat různé kontaminanty životního prostředí (Nebbio a Piccolo, 2013), jsou zásobníkem uhlíku a účastní se fotochemických procesů (Leenheer a Croué, 2003). NOM působí i jako chelatační činidlo pro kovy (Nebbio a Piccolo, 2013). Jejich přítomnost v povrchových vodách má za následek snížení její průhlednosti a tím dochází k nižší míře pronikání slunečního záření do hloubky a dochází k omezení teplotní stratifikace a primární produkce (Kopáček a kol., 2020). Zbarvení povrchových vod do žluto-hnědé barvy (neboli proces hnědnutí) díky přítomnosti NOM a železa je problémem hlavně pro vody využívané pro úpravu vody na pitnou (Leenheer a Croué, 2003; Kritzberg a kol., 2020). Při dezinfekci upravené vody ze zdrojů s vyšším obsahem NOM chlorem může docházet k tvorbě nebezpečných chlorovaných uhlovodíků (Kopáček a kol., 2020; Mikkelsen a kol., 2013; Owen, 1995) tím, že z chloru vzniká kyselina chlorná, která s NOM (humínové a fulvokyseliny) reaguje za vzniku chloroformu (Kritzberg a kol., 2020). Vznik takto nebezpečných látek při chloraci má za následek hledání vhodnějších postupů pro úpravu pitné vody a zároveň zvýšení ceny za její úpravu (Mikkelsen a spol., 2013). Humínové látky mohou podléhat oxidaci při procesu ozonizace upravované vody, přičemž produkty oxidace mohou být biologicky odbouratelné nízké i vysokomolekulární sloučeniny podporující mikrobiální růst např. ve filtrech upraven

vody. Zvýšený výskyt NOM v upravované vodě může také zvyšovat potřebu koagulantu pro úpravu vody (Urbanowska a Kabsch-Korbutowicz, 2016) nebo i být zodpovědný za blokaci pórů aktivního uhlí, čímž dochází ke snížení jeho sorpční kapacity (Urbanowska a Kabsch-Korbutowicz, 2018). Přítomnost NOM a proces hnědnutí spolu s eutrofizací také snižují průhlednost u povrchových vod více než, když tyto jevy působí každý zvlášť. Přítomnost NOM a železa a jejich komplexy ovlivňují mobilitu a biologickou dostupnost některých kationtů kovů, jako je například rtuť (Kritzberg a kol., 2020).

NOM hraje významnou roli v biochemickém cyklu uhlíku (Porcal a kol., 2004). NOM s antropogenními emisemi přispívá ke zvyšování oxidu uhličitého v atmosféře (Nebbioso a Piccolo, 2013) tím, že suchozemský organický uhlík je vnášen do povrchových vod, kde je mineralizován na oxid uhličitý nebo metan a tyto látky jsou dále uvolňovány do atmosféry (Kritzberg a kol., 2020).

Vysoký výskyt DOC v povrchových vodách doprovázený zabarvením vody ovlivňuje i biodiverzitu prostředí tím, že v hodně „barevných“ vodách dochází k úbytku populací vodních organismů (Kritzberg a kol., 2020).

2.2 Frakcionace DOM

Izolace DOM lze provádět několika technikami, například vysrážením huminových látek z barevných vod pomocí chloridu železitého, které jako první provedl Ossian Aschan ve Finsku v roce 1932 (McKnight a Aiken, 1998) nebo pomocí chromatografických technik, například pomocí pryskyřice XAD-8. Metoda frakcionace DOM s využitím pryskyřic XAD, použitá v této diplomové práci, je založená na hydrofobním charakteru a obsahu kyselých funkčních skupin (Croue a kol., 2000). Frakcionační metody DOM separují jednotlivé frakce na základě podobnosti chemických vlastností jednotlivých individuálních sloučenin. Další technikou je separace dle molekulové hmotnosti a ta může zahrnovat i organické sloučeniny, které nejsou kyselé (McKnight a Aiken, 1998).

Těmito technikami můžeme získat strukturní informace, které lze následně použít pro popis charakteru DOM (McKnight a Aiken, 1998). Pro sledování složení DOM lze využít i optických metod, např. v povrchových vodách se využívá měření absorbance, fluorescence a jejich kombinace (Hansen a kol., 2016).

2.2.1 Vývoj frakcionační metody

Frakcionační analýza je analytická metoda vyvinutá pro klasifikaci organických rozpuštěných látek vyskytujících se ve vodě. Tuto metodu vypracovali Leenheer a Huffman (1979) a Malcolm a MacCarthy (1992), ale dnes je používán postup modifikovaný dle Chow a kol. (2004). Frakcionační analýza rozděluje DOM na hydrofilní a hydrofobní frakce podle jejich polarit (Chow, 2006). Podle Leenheer a Huffman (1979) je DOM rozdělen do šesti frakcí, ale Chow a kol (2004) rozděluje DOM jen do čtyř frakcí. Rozdělení hydrofobních a hydrofilních organických látek do frakcí je závislé na distribučním koeficientu (Chow, 2006), který je pro sorpci organických rozpuštěných látek na sorbentu Amberlite XAD-8-1, což byla neiontová makroretikulární pryskyřice s akrylovým esterem použitá při zavedení této metody frakcionace DOM (Leenheer a Huffman, 1979).

2.2.2 Sorbenty

Pryskyřice Amberlite XAD-8, která byla používána v 80. a 90. letech 20. století (Aiken a kol., 1992), již v současnosti není dostupná a byla nahrazena pryskyřicí Supelite DAX-8 od firmy SigmaAldrich. Obě tyto pryskyřice jsou vyrobené z poly(methylmethakrylátu). Pryskyřice se podobají fyzikálními a chemickými vlastnostmi, ale liší se technickými vymezeními, velikostí a průměrem pórů, specifickým objemem pórů a plochou povrchu. Z fyzikálního a chemického hlediska se jedná o neiontové makroporézní kopolymery s velkou sorpční plochou. Specifikace, které nejsou předmětem komerčního utajení, jsou uvedené v Tab. I. Provedené studie na porovnání sorpční účinnosti těchto dvou pryskyřic objevily pouze minimální rozdíly. Výsledky prokázaly o trochu vyšší sorpční účinnost u DAX-8 oproti XAD-8 (Chow, 2006).

Pryskyřice XAD-4 je z chemického hlediska hydrofobní polyaromatická sloučenina (www.sigmaaldrich.com). XAD-4 spolu s DAX-8 jsou pryskyřice, pomocí kterých se izolují hydrofilní báze, hydrofobní kyseliny a hydrofobní neutrály (Leenheer a Croué, 2003). Přibližně 50 % hydrofilní frakce DOM proteklé přes DAX-8 (Chow, 2006) je dále zadrženo na koloně naplněné pryskyřicí XAD-4 (Leenheer a Croué, 2003). Hydrofilní nabitě látky jsou zadrženy na koloně naplněné pryskyřicí IRA-958 a zbývající organické látky, které nejsou zadrženy žádnou pryskyřicí, se nazývají hydrofilní neutrální látky (Leenheer a Huffman, 1979).

IRA-958 je makroretikulární silně bazická aniontoměničová pryskyřice. Makroretikulární struktura propůjčuje pryskyřici schopnost efektivního odstraňování velikých organických molekul. IRA-958 ve své matici obsahuje akrylový polymer, jehož struktura napomáhá k desorpci organických látek během regenerace (výrobce Lenntech; www.lenntech.com).

Tab. I: Technické specifikace pryskyřic (Chow, 2006; sigmaaldrich.com; www.lenntech.com).

Pryskyřice	XAD-8	DAX-8	XAD-4	IRA-958
Velikost pórů [mesh]	20-50	40-60	20-60	13-45
Průměr pórů [Å]	250	225	100	—
Plocha povrchu [m ² g ⁻¹]	140	160	750	—

2.2.3 Regenerace sorbentů a příprava

Hydrofobní kyseliny a hydrofobní báze mohou být z pryskyřice DAX-8 vymyty za pomoci 0,1 M hydroxidu sodného a 0,1 M kyseliny chlorovodíkové (Chow, 2006). Hydrofobní neutrální frakce mohou být z pryskyřice vyextrahovány pomocí organických rozpouštědel (například pomocí acetonitrilu; Aiken a kol., 1992).

Pro desorpci pryskyřice DAX-8 a XAD-4 se používá 0,1 M hydroxidu sodného, kdy dochází k promytí kolony naplněné sorbenty v jejím čtyřnásobném objemu při průtoku 3 ml min⁻¹. Pro regeneraci je dále použita 0,1 M kyselina chlorovodíková, se stejným objemem a průtokem jako u hydroxidu sodného (Chow, 2006). Mezi promýváním hydroxidem sodným a kyselinou chlorovodíkovou musí být kolona promyta demineralizovanou vodou, a to z důvodu možného vysolení, ke kterému by mohlo dojít reakcí hydroxidu sodného s kyselinou chlorovodíkovou (Eikebrokk a Thorvaldsen, 2010).

Na regeneraci pryskyřice IRA-958 se používá roztok 1 M hydroxidu sodného s 1 M chloridem sodným, následně pak roztok 1 M kyseliny chlorovodíkové s 1 M chloridem sodným. Objem a průtok promývání je zachován jako u předchozích dvou případů (Eikebrokk a Thorvaldsen, 2010).

2.2.4 Jednotlivé frakce

Podle Chow a kol. (2004) se DOM rozděluje na čtyři frakce (Tab. II), a to na silně hydrofobní kyseliny (VHA), slabě hydrofobní kyseliny (SHA), hydrofilní nabité látky (CHA) a hydrofilní neutrální látky (NEU).

Tab. II: Klasifikace frakcí rozpuštěného organického uhlíku (Imai a kol., 2001; Chow a kol., 2004).

Frakce	Zkratka	Skupiny rozpuštěných organických látek
Silně hydrofobní kyseliny	VHA	Karbonylové sloučeniny, uhlovodíky, pesticidy, vodní huminové látky
Slabě hydrofobní kyseliny	SHA	Aromatické aminy, aminokyseliny, aminosacharidy, proteiny
Hydrofilní nabité látky	CHA	Mastné kyseliny, hydroxylové kyseliny, cukerné kyseliny
Hydrofilní neutrální látky	NEU	Polysacharidy, oligosacharidy

Hydrofobní frakce obsahují mnoho aromatických a fenolických skupin, které podporují reakci DOM s dezinfekčními činidly obsahujícími chlor za tvorby trihalogenmethanu při úpravě vody (Eikebrokk a Thorvaldsen, 2010; Nkambule a kol., 2012). Zatímco hydrofilní frakce obsahují málo aromatických skupin a hydrofilní báze obsahují vysoký podíl kyslíku, síry a dusíku (Chow, 2006).

V povrchových vodách bývá DOM složená převážně z frakce VHA, která ji tvoří z 50 až 63 %, dále je tvořena 7 až 20 % SHA, cca 15 % CHA a 10 až 14 % NEU (může být i < 10 %; Porcal a kol., 2004; Chow a kol., 2004). Publikace Imai a kol. (2001) uvádí větší rozsah zastoupení VHA v DOM, a to od 30 do 70 %. Podle publikace Thurman (1985) je VHA také dominantní frakcí DOM (cca 50 %) a druhou nejvíce zastoupenou frakcí je SHA (cca 25 %). Zatímco CHA a NEU jsou minoritními frakcemi v DOM, které nepřispívají významně ke složení DOM ve vodách (Thurman, 1985).

3 Materiál a metody

Tato diplomová práce vznikla za finanční podpory projektu TAČR Pitná voda pro budoucnost, TO01000202. Práce byla zaměřena na Charakterizaci přírodních organických látek v povodí řeky Otavy. Experiment byl proveden v roce 2021-2022 v laboratořích Hydrobiologického ústavu Biologického centra AV ČR, v.v.i. Práce byla zaměřena na frakcionační metodu, zatímco ostatní data byla dodána BC AV ČR v.v.i.

3.1 Chemikálie, pomůcky a přístroje

Z chemikálií byla použita demineralizovaná voda připravená reverzní osmózou s následnou „mixbed“ iontovou výměnou (vodivost $< 0,2 \mu\text{S m}^{-1}$ a DOC $< 20 \mu\text{mol l}^{-1}$), hydroxid sodný (p.a., Lachner) a kyselina chlorovodíková (p.a., Lachner).

V laboratoři byly vzorky přefiltrovány přes filtry ze skleněných vláken (MN-5; velikost pórů $0,4 \mu\text{m}$; Macherey Nagel). Pro filtrování byla použita vývěva, kádinky, odsávací baňka a hadičky na připojení vývěvy.

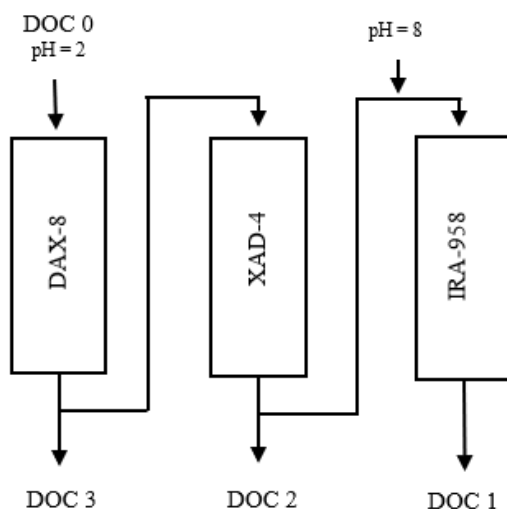
Analýza vzorků byla provedena na skleněných kolonách $30 \text{ cm} \times 15 \text{ mm}$ (chromatografická kolona s fritou s teflonovým kohoutem, FisherScientific). Při analýze byly použity speciálně upravené 500 ml PET lahve, kádinky, mikropipety, pinzeta, hliníková folie a vialky na zachycení vzorku pro analýzu.

Z přístrojů byl použit pH metr TIM865 (TitraLab) a analyzátor celkového uhlíku TOC-L CPN s katalytickým spalováním vzorku při 720°C a následnou infračervenou detekcí celkového uhlíku a dusíku (Shimadzu, Japonsko). Koncentrace DOC/TOC byla stanovena metodou NPOC (nonpurgable organic carbon) – s předchozím probubláním okyseleného vzorku pro odstranění anorganických forem uhlíku. Analýza celkového uhlíku je založena na vysokoteplotním katalytickém spalování organických látek (www.shimadzu.cz).

3.2 Popis metody frakcionační analýzy

Postup frakcionace DOC byl proveden podle postupu Chow a kol. (2004), kdy na analýzu DOC bylo přefiltrováno 500 ml vzorku vody z každého odběrného místa. Vzorek byl okyselen

koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 2. Pro analýzu DOC bylo odebráno 20 ml vzorku vody do vialky (DOC0 dle schématu na Obr. 1). Poté byl vzorek přefiltrován přes kolonu naplněnou pryskyřicí DAX-8. Kolona byla připravena pro filtraci tak, že byla naplněna zhruba ze 2/3 svého objemu sorbentem a promyta 1000 ml demineralizované vody. Aparatura série kolon naplněných pryskyřicí je na Obr. 2.



Obr. 1: Schéma frakcionace DOC. DOC 0 je vzorek přefiltrované surové vody okyselené na pH 2. DOC 3 je odtok z kolony naplněné pryskyřicí DAX-8. DOC 2 je odtok z kolony naplněné pryskyřicí XAD-4 a DOC 1 je odtok z kolony naplněné pryskyřicí IRA-958, který má hodnotu pH 8.



Obr. 2: Aparatura na rychlou frakcionaci DOC.

Kolonou bylo nejprve přefiltrováno 50 ml vzorku vody, který byl odpuštěn do odpadu. Poté byl přefiltrován zbytek a v průběhu filtrace bylo odebráno 20 ml vzorku vody do vialky pro analýzu DOC (DOC3 dle Obr. 1).

Byla připravena druhá série kolon naplněných pryskyřicí XAD-4. Kolony se sorbentem byly opět promyty 1000 ml demineralizované vody. Vzorek přefiltrovaný kolonami naplněnými pryskyřicí DAX-8 byl přefiltrován kolonami s XAD-4. Po přefiltrování 50 ml vzorku vody, bylo odebráno 20 ml vzorku vody do vialky pro analýzu (DOC2 dle Obr. 1).

Před filtrací přes třetí sérii kolon, bylo pH vzorku vody upraveno na hodnotu 8 pomocí roztoku hydroxidu sodného (5 M). Kolony byly naplněny pryskyřicí IRA-958 a promyty 1000 ml demineralizované vody. Prvních 50 ml vzorku vody bylo odpuštěno do odpadu a následně bylo odebráno 20 ml vzorku vody do vialky pro analýzu DOC (DOC1 dle Obr. 1).

Vzorky vody odebrané pro analýzu DOC po třetí sérii kolon naplněných pryskyřicí IRA-958 byly okyseleny na pH 2. U ostatních vzorků nebyla úprava pH pro stanovení DOC

nutná, neboť byla okolo pH 2. Vzorby byly před analýzou uchovávány v lednici při teplotě 4 °C.

3.3 Výpočty

Koncentrace jednotlivých frakcí organického uhlíku byly vypočteny na základě odečtení koncentrace DOC ve vzorcích před a po průchodu kolon s pryskyřicemi. Koncentrace frakcí byly vypočteny podle rovnic 1, 2, 3 a 4 (Chow a kol., 2004).

$$VHA = DOC\ 0 - DOC\ 3 \quad , (1)$$

kde VHA jsou silně hydrofobní kyseliny, DOC 0 je počáteční vzorek vody okyselený na pH 2 a DOC 3 je odtok z kolony naplněné DAX-8.

$$SHA = DOC\ 3 - DOC\ 2 \quad , (2)$$

kde SHA jsou slabě hydrofobní kyseliny, DOC 3 je odtok z kolony naplněné DAX-8 a DOC 2 je odtok z kolony naplněné XAD-4.

$$CHA = DOC\ 2 - DOC\ 1 \quad , (3)$$

kde CHA jsou hydrofilní nabitě látky, DOC 2 je odtok z kolony naplněné XAD-4 a DOC 1 je odtok z kolony naplněné IRA-958.

$$NEU = DOC\ 1 \quad , (4)$$

kde NEU jsou hydrofilní neutrální látky a DOC 1 je odtok z kolony naplněné IRA-958.

3.4 Charakterizace DOM pomocí absorpčních a fluorescenčních technik

Optické metody jako je absorbance a fluorescence jsou běžně využívány pro charakterizaci DOM ve vodách (Hansen a kol., 2016), kdy specifická UV absorbance ($SUVA_{254}$) je počítána jako absorpční koeficient při vlnové délce 254 nm dělený koncentrací DOC. Vyšší hodnota $SUVA_{254}$ bývá spojována s vyšším obsahem frakce VHA (Weishaar a kol., 2003). Fluorescence je měřená ve 3D excitačně emisní matici, ze které jsou odečteny vrcholy (a, c, m), které jsou spojovány s degradovaným huminovým materiálem. Specifická fluorescence je počítána jako fluorescence daného excitačního nebo emisního páru děleného koncentrací DOC (Hansen a kol., 2016). Parametr fluorescenční index (FI) je poměr emisních vlnových délek při 470 nm a 520 nm, který je získaný při excitační vlnové délce 370 nm a je spojen s příspěvkem terestrického a mikrobiálního DOM ve vodách (McKnight a kol., 2001). Humifikační index (HIX) se používá jako identifikátor zdrojů, diagenese a sorpční kapacity DOC a je počítán jako plocha pod emisním spektrem při vlnové délce v rozmezí 435 – 480 nm dělená plochou píku při vlnové délce v rozmezí 300 – 345 nm + 435 – 480 nm, při excitační vlnové délce 254 nm. Vyšší hodnoty HIX jsou spojeny s vyšším stupněm humifikace (Ohno, 2002). Biologický index (BIX) je používán jako indikátor přítomnosti autochtonního DOC, který se vypočítá jako poměr intenzity vyzařování při vlnové délce 380 nm děleno 430 nm při buzení 310 nm (Huguet a kol., 2009).

Absorbanční spektrum bylo měřeno v 5 cm kyvetě (Shimadzu UV-2700, Japonsko) a 3D fluorescenční excitačně emisní matrice byla měřena v 1 cm kyvetě (Duetta, Horiba, Francie) ve filtrovaném vzorku. Měření těchto parametrů nebylo součástí diplomové práce, data byla poskytnuta k porovnání BC AV ČR, v.v.i.

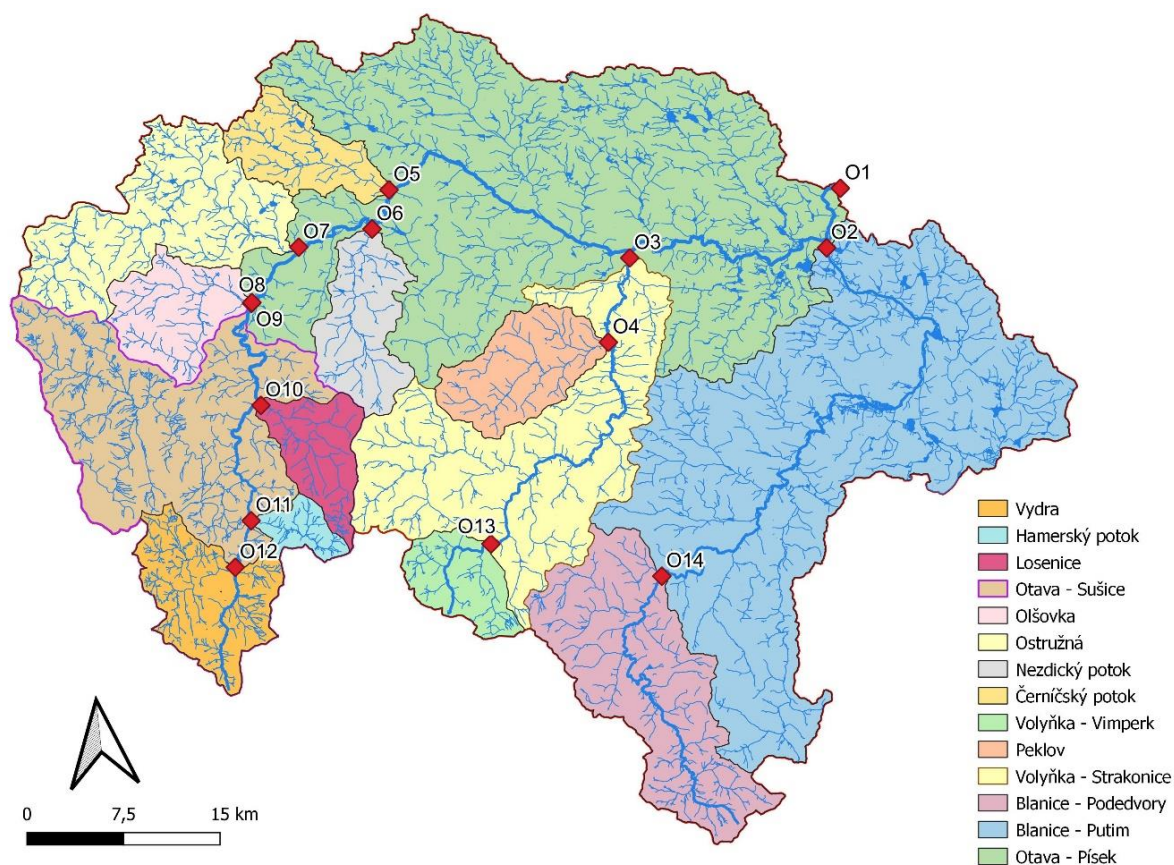
3.5 Popis povodí řeky Otavy

Řeka Otava začíná soutokem řek Vydry a Křemelné v nadmořské výšce 627 m. n. m. Protéká městy Sušice, Horažďovice, Strakonice a Písek. Do Otavy se vlévají řeky Blanice, Volyňka a Lomnice (Vlasák, 2008). Povodí Otavy se z části nachází v národním parku Šumava (Kocum, 2012). Plocha sledovaného povodí Otavy (závěrný profil je v místě odběru surové vody pro úpravnu vody Písek) činí 3 840 km² a samotný tok řeky je dlouhý 111,7 km včetně řeky Vydry.

Průměrná nadmořská výška povodí Otavy činí 639 m. n. m. a v Písku řeka opouští sledované povodí v nadmořské výšce 355 m. n. m. (Vlasák, 2008). Ve většině povodí Otavy převažuje rostlinné lesní společenstvo (hlavně bukový a smrkový les), přičemž v oblasti řeky Vydry a Křemelné může zaujímat až celou plochu dílčího povodí, dále po toku zastoupení lesů klesá (Vlasák, 2008). V oblasti řeky Vydry a Křemelné má význam zadržení srážkové vody porostem (intercepce) jako tlumící faktor odtoku (Kocum, 2012).

Řeky Vydra a Křemelná jsou tvořeny meandrujícím korytem s poměrně malým spádem, poté řeka Otava přechází do charakteru horské bystřiny se spádem koryta kolem 10° % a za Sušicí začíná řeka meandrovat a její sklon koryta se dostává pod 2° % (Vlasák, 2008). Povodí řeky Otavy s barevně zvýrazněnými dílčími povodími a vyznačenými lokalitami odběru vzorků vody je na Obr. 3.

Řeka Otava se podle zákona č. 114/1992 Sb., O ochraně přírody a krajiny, řadí mezi významné krajinné prvky. Charakter vodního toku je ovlivněn půdně-vegetačními podmínkami v povodí, konfigurací terénu, rychlostí proudění vody a antropogenní činností (Yen, 2005), což znamená proměnlivou teplotou vody a vyšší koncentrací rozpuštěných organických látek i kyslíku. Tyto podmínky ovlivňují množství přírodních organických látek v povrchových vodách (Urbanowska a Kabsch-Korbutowicz, 2018).



Obr. 3: Povodí Otavy (doc. Ing. Petr Porcal, Ph.D.).

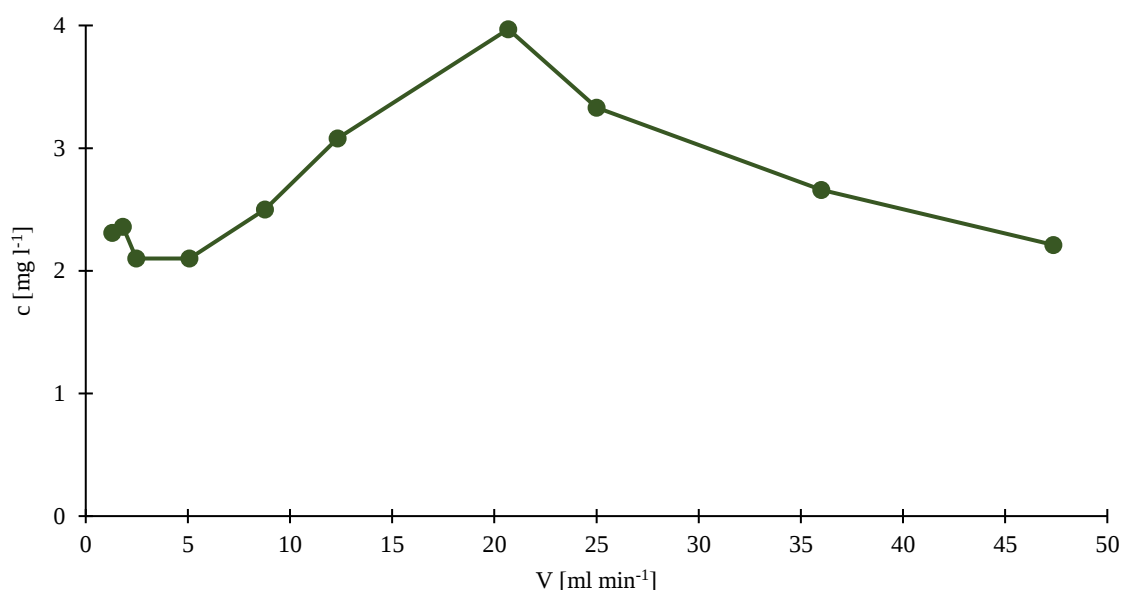
Kvalita vody v profilu Otava – Písek je ovlivněna i ostatními bočními přítoky, řekami Volyňkou a Blanicí. Dílčí sledovaná povodí byla vybrána na základě monitorovací sítě Povodí Vltavy a jejich reprezentativního charakteru využití krajiny. Dílčí povodí na horních tocích Otavy, Volyňky a Blanice jsou pokryta hlavně lesy a loukami, které jsou zdrojem přírodních organických látek. Zatímco dílčí povodí na středních a dolních tocích jsou zatížena zemědělskou činností (Tab. P1).

4 Výsledky

4.1 Optimalizace metody

Experimentální část diplomové práce byla zahájena testováním vhodné rychlosti průtoku vzorků kolonou. Nastavení průtoku vzorku kolonou je důležité pro dostatečné zachycení organických látek pryskyřicí. Chow a kol. (2004) primárně použili rychlost průtoku vzorku kolonou 1 ml min^{-1} , ale jejich následné experimenty ukázaly, že se rychlost průtoku může zvýšit na 3 ml min^{-1} .

V Grafu 1 je závislost koncentrace DOC na výtoku z kolony při použití DAX-8 sorbentu na rychlosti průtoku vzorků kolonou. Optimum odpovídá rozsahu $3 - 5 \text{ ml min}^{-1}$, pracovní rychlost průtoku byla stanovena na 3 ml min^{-1} , tzn. že 500 ml vzorku vody proteče kolonou cca za 50 minut.



Graf 1: Závislost koncentrace DOC na výtoku z kolony při použití DAX-8 sorbentu na rychlosti průtoku kolonou.

4.2 Obsah rozpuštěných organických látek

Vzorky vody byly odebrány v srpnu 2021, v říjnu 2021, v únoru 2022 a v květnu 2022. Jednalo se o bodové odběry vzorků v konkrétním čase a dni, těmito odběry nebyla sledována kontinuita toku. Obsah DOM byl charakterizován koncentrací organického uhlíku. Celkové koncentrace DOC z profilů jsou v Tab. III.

Tab. III: Celkové koncentrace DOC ve vzorcích vody.

Označení vzorku	Název profilu	Koncentrace [mg l ⁻¹]			
		Srpen 2021	Říjen 2021	Únor 2022	Květen 2022
O1	Otava – Písek	7,6	8,0	3,7	3,8
O2	Blanice - Putim	10,9	11,1	4,6	6,6
O3	Volyňka – Strakonice	7,4	3,8	4,1	4,7
O4	Peklov	9,3	6,7	5,2	6,4
O5	Černíčský potok	11,9	11,6	6,5	8,0
O6	Nezdický potok	6,5	3,9	4,6	4,1
O7	Ostružná	6,3	2,8	3,6	3,1
O8	Volšovka	3,3	2,2	4,6	2,0
O9	Otava nad Volšovkou	12,3	6,3	3,5	3,5
O10	Losenice	8,3	2,5	2,4	2,8
O11	Hamerský potok	19,1	4,9	2,5	9,5
O12	Vydra	28,0	9,5	4,0	10,9
O13	Volyňka – Vimperk	6,7	2,5	6,4	5,1
O14	Blanice - Podedvory	7,2	6,0	5,9	3,7

Nejvyšší koncentrace DOC byly v srpnu, naopak v únoru byly koncentrace DOC v povodí řeky Otavy nejnižší. Rozsah srpnových koncentrací DOC byl od 3,3 do 28 mg l⁻¹, v únoru byl tento rozsah 2,4 až 6,5 mg l⁻¹.

V srpnovém odběru byly nejvyšší koncentrace DOC na profilech Hamerský potok ($19,1 \text{ mg l}^{-1}$) a Vydra (28 mg l^{-1}) a nejmenší koncentrace DOC byly na profilu Volšovka ($3,3 \text{ mg l}^{-1}$).

Profily Hamerský potok a Vydra se vyznačují vyšším zastoupením lesů (Hamerský potok – 77,4 % a Vydra – 57,3 %) a mokřadů (Hamerský potok – 9,8 % a Vydra – 22,4 %). Povodí profilu Volšovka má menší plochu mokřadů (0,2 %), ale větší zemědělsky obdělávanou plochu (39,6 %; Tab. P1).

V zimním únorovém odběru byly nejvyšší koncentrace DOC v dolních a středních dílčích povodích (Černíčský potok – $6,5 \text{ mg l}^{-1}$, Peklov – $5,2 \text{ mg l}^{-1}$), naopak v horských dílčích povodích byla koncentrace DOC velmi nízká (Losenice – $2,4 \text{ mg l}^{-1}$, Hamerský potok – $2,5 \text{ mg l}^{-1}$).

Výskyt DOM v tekoucích vodách závisí na hydro-klimatických faktorech, jako je průtok vody, teplota a úhrn srážek ve sledované lokalitě (Qu a kol., 2017). Meteorologická stanice Churáňov byla vybrána pro ilustraci průběhu teplot pro svou polohu v horní části sledovaného povodí. Průměrná teplota vzduchu na meteorologické stanici Churáňov v srpnu činila $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$, v říjnu $6,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, v únoru $-1,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a v květnu $10,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Tab. V a Tab. VI shrnují dostupná data o srážkách a průtocích v monitorovací síti Českého hydrometeorologického ústavu a Povodí Vltavy ve sledovaném povodí. V tabulkách jsou uvedeny průměrné hodnoty týden před odběrem vzorků.

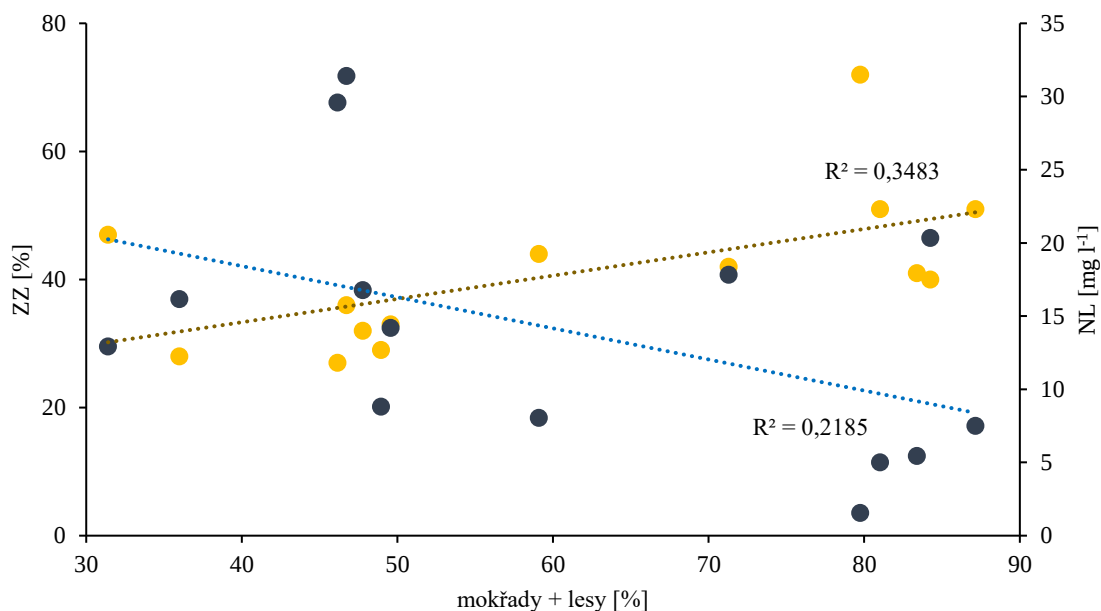
Tab. V: Týdenní průměrné úhrny srážek předcházející odběru vzorku (data ČHMU – www.chmi.cz).

Meteorologická stanice	Úhrn srážek [mm m ⁻²]			
	Srpen 18.-24.2021	Říjen 5.-11.2021	Únor 1.-7.2022	Květen 24.-30.2022
Churáňov	5,5	1,4	6,5	5,9
Vimperk	3,3	1,3	2,2	3,1
Husinec	3,6	1,8	1,4	1,9
Volyně, Nihošovice	3,3	1,4	1,1	3,6
Strakonice, Nové Strakonice	2,9	1,3	1,3	2,0
Březník	7,9	3,1	<0,1	3,1
Filipova huť	7,2	1,6	11,4	5,0

Tab. VI: Týdenní průměrné průtoky vody předcházející odběru vzorku (data ČHMU – www.chmi.cz).

Lokalita	Průtoky [m ³ s ⁻¹]			
	Srpen 18.-24.2021	Říjen 5.-11.2021	Únor 1.-7.2022	Květen 24.-30.2022
Otava – Písek	22,3	9,5	57,6	27,5
Otava – Sušice	10,3	6,5	6,6	9,3
Vydra – Modrava	2,9	1,8	1,5	2,7
Křemelná – Kolinec	3,1	2,4	2,4	2,9
Ostružná _ Stodůlky	0,9	0,8	1,1	0,6
Blanice – Heřmaň	2,0	1,6	1,9	1,6
Blanice – Podedvory	1,0	0,9	1,1	0,8
Volyňka – Němětice	3,0	1,8	2,0	1,6
Volyňka - Sudslavice	0,4	0,2	0,3	0,3

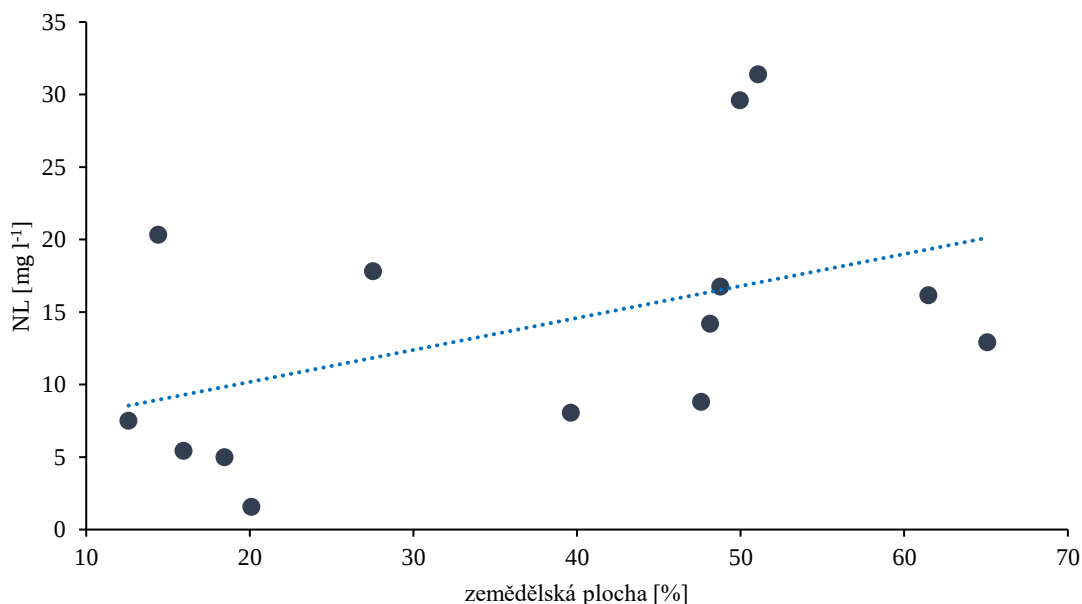
S ohledem na využití krajiny je vhodné povodí řeky Otavy rozdělit na dvě části. Pro sledovaná dílčí povodí v oblasti horních toků (O9 – O14) jsou především typické zalesněné a mokřadní oblasti, zatímco pro sledovaná dílčí povodí na dolních a středních tocích (O1 – O8) jsou typické zemědělské oblasti a zastavěné oblasti (Tab. P1). Parametr ztráta žíháním (ZZ), který určuje procentuální obsah organických látek v nerozpuštěných látkách (NL) (Barille-Boyer a kol., 2003) zachycených na filtru (skleněné vlákno, porozita 0,4 μm , Machery Nagel, Německo), roste se zastoupením zalesněných a mokřadních oblastí (Graf 2). Parametr NL se zvyšuje se zvyšující se mírou osídlení a zemědělskou činností (Graf 3). Parametry ZZ a NL byly poskytnuté BC AV ČR v.v.i pro porovnání a jsou v Tab. P2.



Graf 2: Porovnání parametrů ZZ a NL s plochou mokřadů a lesů v měsíci srpnu. Žluté značky představují parametr ZZ a tmavě modré značky představují parametr NL.

S větším zastoupením mokřadních a lesních oblastí ve sledovaných povodích se snižují hodnoty parametru NL, ale na druhou stranu se zvyšují hodnoty parametru ZZ, což znamená, že částice zachycené na filtru jsou méně jílovitého, ale více organického původu (Barille-Boyer a kol., 2003). Například pro profil Vydra činí zastoupení lesů a mokřadů 79,8 % celkové plochy dílčího povodí (Tab. P1). Na tomto profilu bylo pouze 1,6 mg l^{-1} NL v měsíci srpnu a v tomto množství NL bylo 72 % organických látek (Tab. P2). Zatímco například pro profil Blanice – Putim, který je závěrným profilem pro celou řeku Blanici, kde

dominuje zemědělský typ povodí, plocha mokřadů a lesů činí 46,1 % (Tab. P1), množství NL na tomto profilu bylo $29,6 \text{ mg l}^{-1}$ a v tomto množství NL bylo pouze 27 % organických látek (Tab. P2).



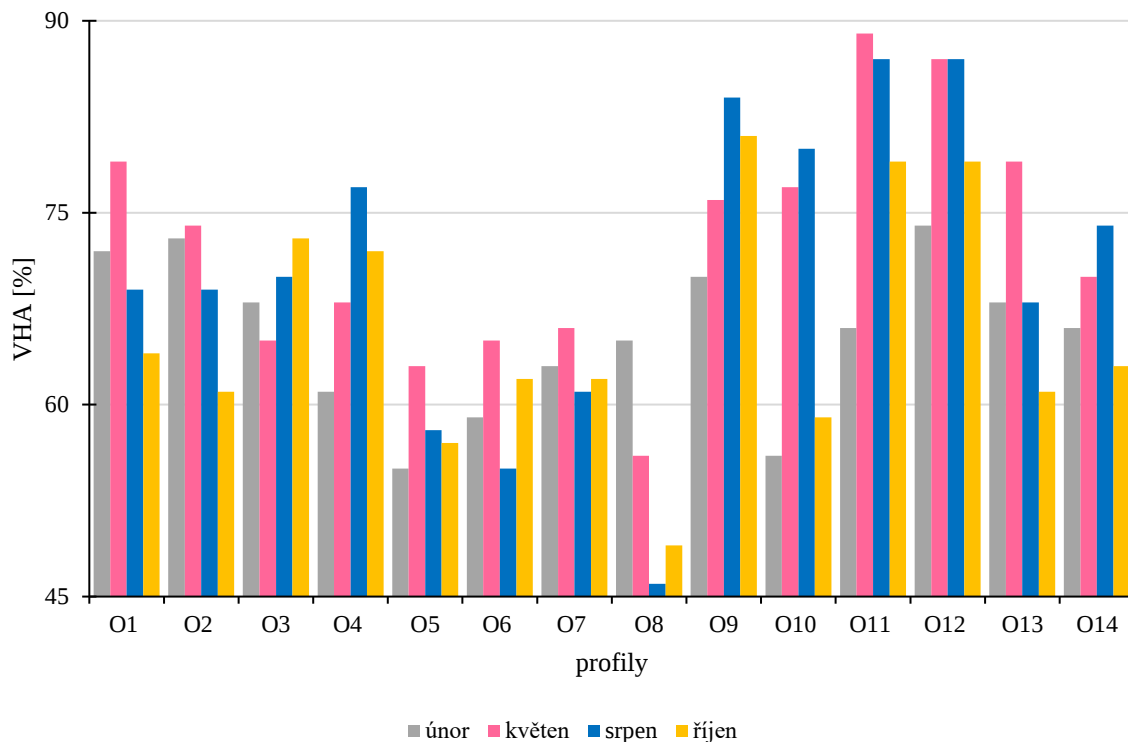
Graf 3: Hodnoty parametru NL v porovnání se zemědělskou plochou v měsíci srpnu.

S větším zastoupením zemědělsky využívané plochy se zvyšují hodnoty parametru NL. Plocha profilu Černíčského potoka obsahuje 65,1 % zemědělské plochy a hodnota NL zde byla $13,0 \text{ mg l}^{-1}$ v srpnu, zatímco na profilu Hamerský potok (zemědělská plocha pouze 12,6 %) bylo v srpnu pouze $7,5 \text{ mg l}^{-1}$ NL.

4.3 Zastoupení frakcí rozpuštěného organického uhlíku

Metoda postupné frakcionace je zatížena mnoha chybami, mezi které patří chyby spojené s přípravou sorbentů, nedokonalé promytí a regenerace, nebo s manipulací se vzorkem, nedostatečné promytí kolony vzorkem, a chyby stanovení DOC. Chyba stanovení DOC frakce VHA byla opakovaným měřením stejného vzorku stanovena na hodnotu $0,04 \text{ mg l}^{-1}$. Stanovení každé další frakce bylo zatíženo chybou ze stanovení předchozí frakce, což vysvětluje nulové hodnoty u frakcí SHA a CHA na některých lokalitách. Největší zatížení chybou stanovení bylo u frakce NEU, protože zde se nasčítaly všechny chyby ze stanovení.

Koncentrace DOC jednotlivých frakcí pro sledovaná období jsou v Tab. P3. Procentuální zastoupení frakce VHA na jednotlivých profilech je v Grafu 4.



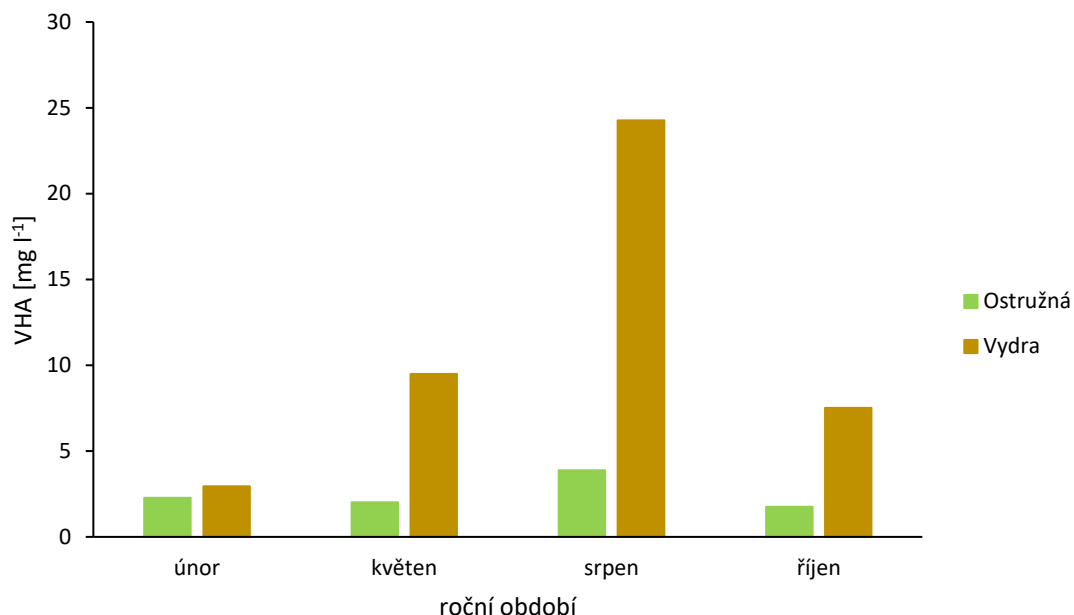
Graf 4: Procentuální zastoupení frakce VHA na sledovaných profilech, frakce VHA je typická pro huminové látky.

Nejvyšší koncentrace VHA byly v květnu, a naopak v únoru byly koncentrace VHA v povodí řeky Otavy nejnižší. Rozsah zastoupení květnových koncentrací VHA byl od 56 do 89 % ($1,1 - 9,5 \text{ mg l}^{-1}$), v únoru byl tento rozsah 55 až 74 % ($1,3 - 4,4 \text{ mg l}^{-1}$) z celkové koncentrace DOC.

V květnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl VHA na profilech Hamerský potok a Vydra (Hamerský potok – 89 %, Vydra – 87 %). Nejmenší procentuální podíl VHA byl na profilu Volšovka (56 %).

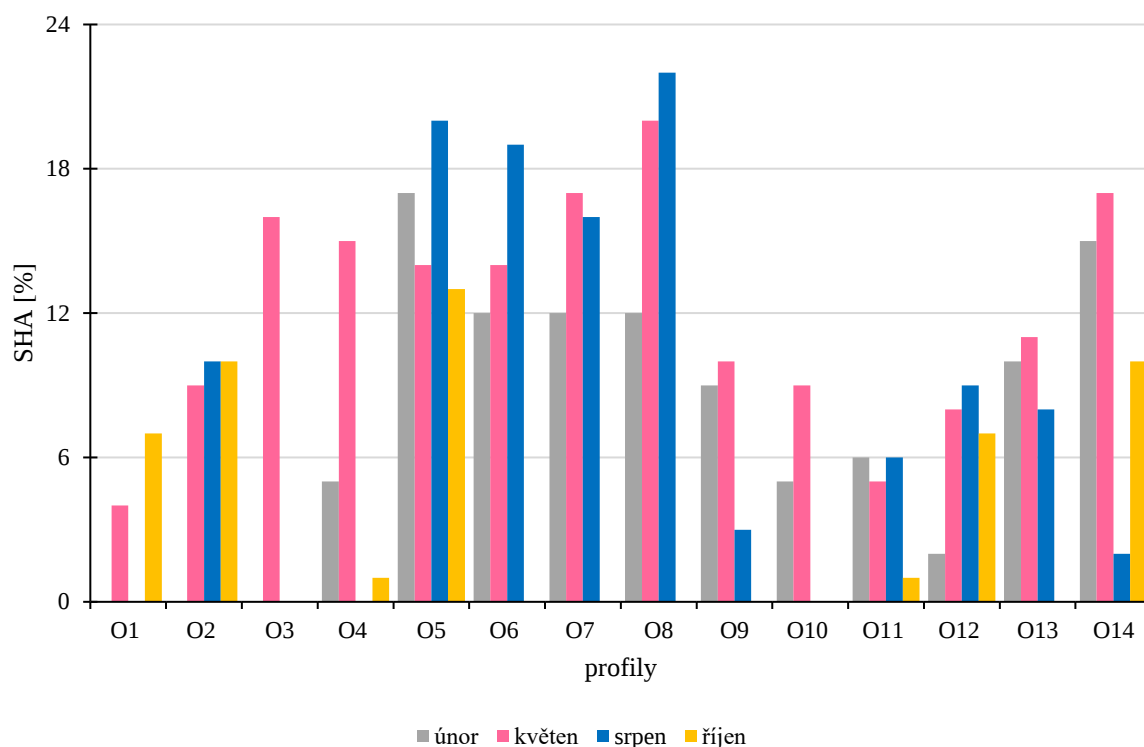
V únorovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl VHA na profilu Vydra (74 %), a naopak nejnižší procentuální podíl byl na profilu Černíčský potok (55 %).

Koncentrace VHA se mění v rámci ročních období. V Grafu 5 je porovnání dvou profilů, kdy na profilu Ostružná jsou minimální rozdíly s ohledem na roční období, a naproti tomu na profilu Vydra jsou největší rozdíly v koncentracích VHA během roku.



Graf 5: Porovnání zastoupení VHA na profilu Ostružná a Vydra během různých ročních období.

Pro profil Ostružná nejsou typické výkyvy v zastoupení VHA v jednotlivých ročních období, rozsah koncentrací VHA zde byl od 1,8 mg l⁻¹ až 3,9 mg l⁻¹ (61 – 66 %). Zatímco například pro profil Vydra, koncentrace VHA jsou v rámci ročních období značně rozdílné. Rozsah koncentrací VHA na profilu Vydra byl od 3 mg l⁻¹ až 24 mg l⁻¹ (74 – 87 %).

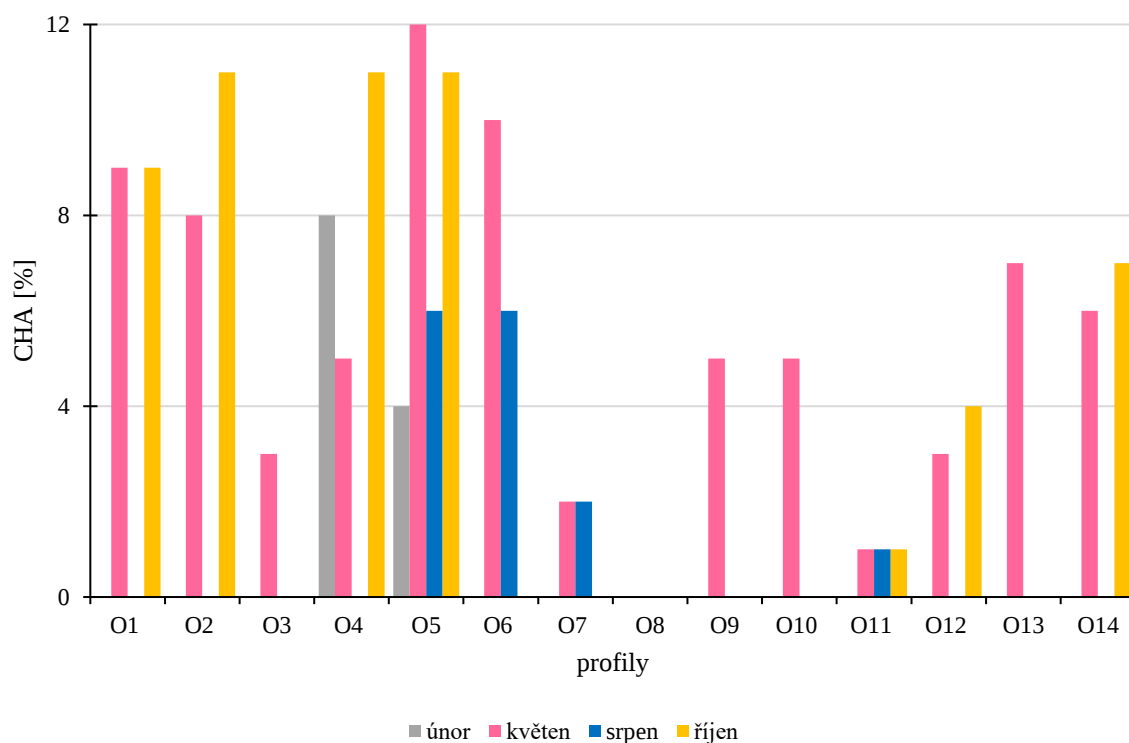


Graf 6: Procentuální zastoupení frakce SHA na sledovaných profilech.

Nejvyšší koncentrace SHA byly v srpnu, a naopak v říjnu byly koncentrace SHA v povodí řeky Otavy nejnížší (Graf 6). Rozsah zastoupení srpnových koncentrací SHA byl od 0 do 22 % ($<0,04 - 2,6 \text{ mg l}^{-1}$), v říjnu byl tento rozsah 0 až 13 % ($<0,04 - 1,1 \text{ mg l}^{-1}$) z celkové koncentrace DOC.

V srpnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl SHA na profilech Černíčský potok (20 %) a Volšovka (22 %). Tyto dva profile se vyznačují vyšším zastoupením zemědělsky obdělávané půdy (Černíčský potok – 30,9 % a Volšovka – 26,8 %). Nejmenší podíl SHA byl na profilech Otava – Písek, Volyňka – Strakonice, Peklov a Losenice (všechny $<0,04 \text{ mg l}^{-1}$).

V říjnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl SHA na profilu Černíčský potok (17 %), zatímco na ostatních profilech byl procentuální podíl SHA nízký.

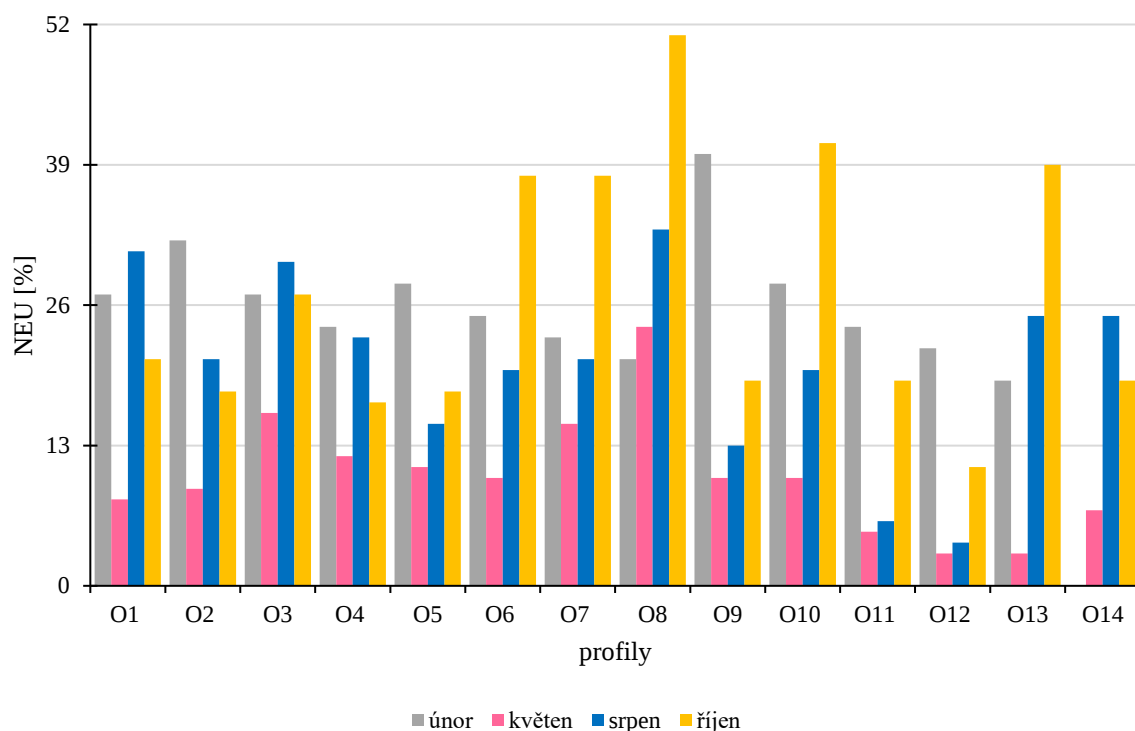


Graf 7: Procentuální zastoupení frakce CHA na sledovaných profilech.

Nejvyšší koncentrace CHA byly v květnu, a naopak v srpnu byly koncentrace CHA v povodí řeky Otavy nejnižší (Graf 7). Rozsah zastoupení květnových koncentrací CHA byl od 0 do 12 % ($<0,04 - 1,0 \text{ mg l}^{-1}$), v srpnu byl tento rozsah 0 až 6 % ($<0,04 - 0,7 \text{ mg l}^{-1}$) z celkové koncentrace DOC.

V květnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl CHA na profilech Černíčský potok (12 %) a Nezdecký potok (10 %). Nejmenší koncentrace CHA byla na profilu Volšovka ($<0,04 \text{ mg l}^{-1}$).

V srpnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl CHA na profilech Černíčský potok a Nezdecký potok (oba profile 6 %), zatímco na ostatních profilech byl podíl CHA velmi nízký.



Graf 8: Procentuální zastoupení frakce NEU na sledovaných profilech.

Nejvyšší koncentrace NEU byly v říjnu, a naopak v květnu byly koncentrace NEU v povodí řeky Otavy nejnížší (Graf 8). Rozsah říjnových koncentrací NEU byl od 11 do 51 % ($1,0 - 2,1 \text{ mg l}^{-1}$), v květnu byl tento rozsah 3 až 24 % ($0,2 - 0,9 \text{ mg l}^{-1}$) z celkové koncentrace DOC.

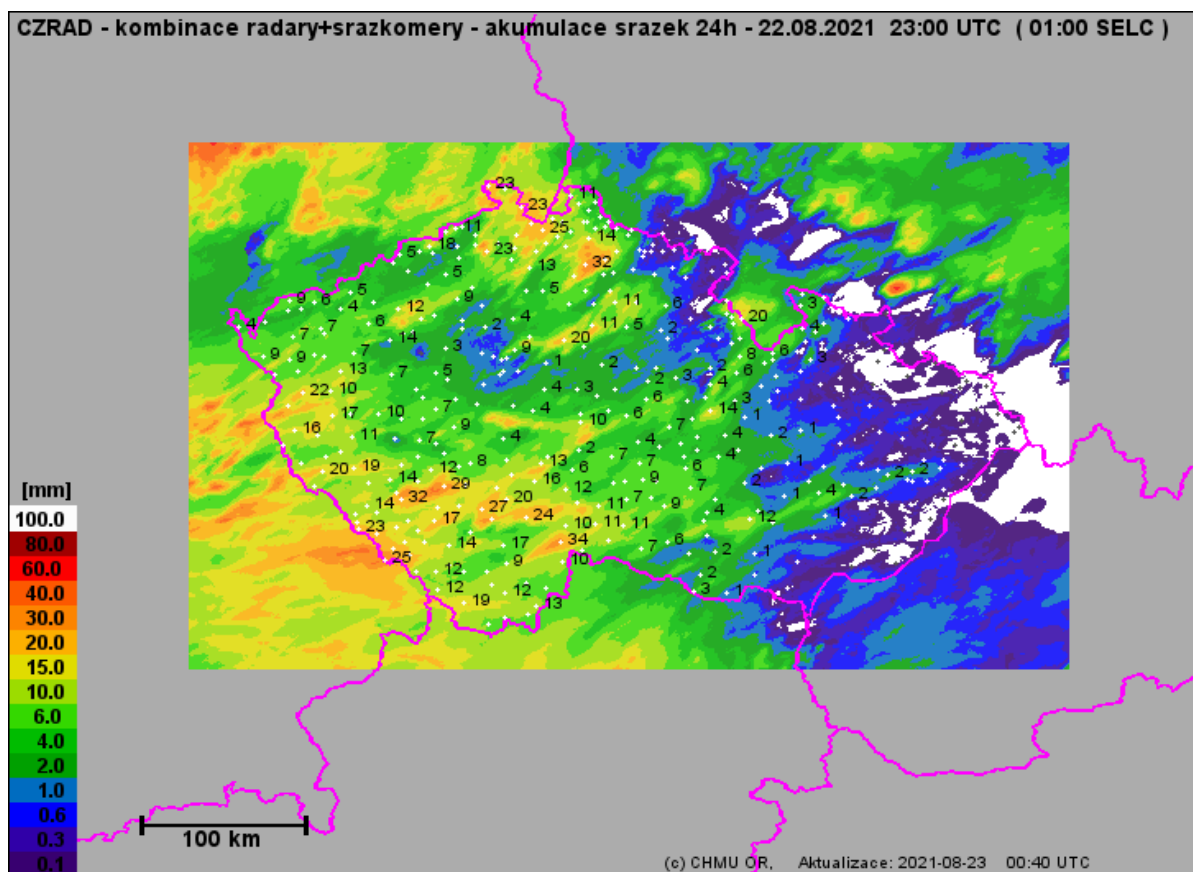
V říjnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl NEU na profilu Volšovka (51 %). Nejmenší procentuální podíl NEU byl na profilu Vydra (11 %).

V květnovém odběru byl nejvyšší procentuální podíl NEU na profilu Volšovka (24 %), a naopak nejnížší procentuální podíl NEU byl na profilech Vydra a Volyňka – Vimperk (oba profily 3 %).

5 Diskuze

5.1 Obsah přírodních organických látek

Naměřené vysoké koncentrace DOC v srpnu ($3,3 - 28 \text{ mg l}^{-1}$) mohly souviset se zaznamenanou vyšší srážkovou aktivitou a vyššími teplotami v povodí Otavy ve dnech předcházejících odběru vzorků, oproti ostatním pozorovaným měsícům (Tab. V a VI). Při srážkách totiž dochází k výraznějšímu vyplavování suchozemského DOC do povrchových vod a dva dny před srpnovým odběrem zrovna došlo k intenzivnímu úhrnu srážek (Obr. 4).



Obr. 4: Srážková aktivita pro Českou republiku dne 22. srpna 2021, dva dny před srpnovým odběrem vzorků, která ukazuje srážkovou aktivitu v oblasti povodí řeky Otavy (ČHMU).

Příklady vzrůstu koncentrací DOC po intenzivní srážkové aktivitě lze nalézt v literatuře, např. Hejzlar a kol. (2003) při pozorování srážko-odtokové aktivity v povodí řeky Malše. Royer a David (2005) pozorovali nárůst koncentrací DOC po intenzivní srážkové aktivitě

při sledování tří toků ve státě Illinois nebo Qu a kol. (2017) sledovali tři řeky Tibetské náhorní plošiny. Nejnižší koncentrace DOC byly změřeny v únoru z důvodu sněhové pokrývky, která omezila tok terestrického uhlíku do povrchových vod. Caillona a Schelker (2020) došli ve své studii, kde sledovali malé toky v Rakousku, také k závěru, že nejnižší koncentrace DOC byly naměřeny během zimního období. Hejzlar a kol. (2003) ve své studii rovněž naměřili nejnižší koncentrace v zimním období při sledování povodí řeky Malše.

Profily Hamerský potok a Vydra se nachází v zalesněné oblasti s větším zastoupením mokřadů (Tab. P1), které jsou fundamentální zásobárnou přírodních organických látek, protože díky podmínkám v rašeliništích nedochází k rychlé degradaci přírodních organických látek, ale při intenzivních srážkách může docházet k jejímu snadnému transportu do toku (Broder a Biester, 2015). Z tohoto důvodu a s ohledem na srážkovou aktivitu během sledovaného období byly na těchto profilech vyšší koncentrace DOC (Hamerský potok – 19 mg l⁻¹, Vydra – 28 mg l⁻¹), podobně jako v publikaci Broder a Biester (2015) při sledování hydro-klimatických faktorů ovlivňujících transport DOC z mokřadu Odersprung v pohoří Harz v severozápadním Německu.

Důvodem vyšších únorových koncentrací DOC na tocích v dolní a střední části povodí řeky Otavy (3,6 – 6,5 mg l⁻¹) by mohla být skutečnost, že vzhledem k slabým mrazům v této části toku probíhala stále větší mikrobiální aktivita, která mohla zapříčinit zvýšené koncentrace DOC oproti tokům v horní části povodí. Navíc pro toky v horní části povodí řeky Otavy je důležitým zdrojem DOC přísun z terestrického ekosystému (opad, podkorunová depozice), který mohl být minimální z důvodu sněhové pokrývky.

Hodnoty parametru ZZ jsou vyšší v oblastech s vyšším pokrytím lesů a mokřadů (například profil Vydra), protože tyto oblasti jsou významným zdrojem přírodních organických látek. Zatímco hodnoty NL jsou obecně pro tyto oblasti nízké. Naproti tomu vysoké hodnoty NL v tocích v dolní a střední části povodí řeky Otavy (například profil Blanice – Putim) mohou být způsobeny skutečností, že autochtonní organické látky (produkované fytoplanktonem) mohou být dominantní částí nerozpuštěných látek v tocích, zejména v oblastech, kde dochází k intenzivnímu zemědělskému využívání půdy. Množství NL se také zvyšuje s rostoucí teplotou vody, dostatkem světla a vysokým obsahem živin, protože díky těmto vlivům je podporován růst fytoplanktonu. K tomuto jevu dochází hlavně v jarních a letních měsících, což pozorovali např. Hoffmann a kol. (2020) při sledování šesti řek v Německu.

5.2 Zastoupení frakcí rozpuštěného organického uhlíku

Výsledky této práce ukázaly, že na všech sledovaných lokalitách převažovala frakce VHA (46 – 89 %), obdobné výsledky lze nalézt i v literatuře, např. Imai a kol. (2001) pozorovali zastoupení VHA při sledování jezera Kasumigaura a jeho přítoků anebo Porcal a kol. (2004) při sledování Plešného jezera.

Profily Hamerský potok a Vydra se vyznačovaly nejvyšším procentuálním podílem frakce VHA (Hamerský potok – 89 %, Vydra – 87 %), protože se oba tyto profily vyznačují vysokým procentem zalesnění a vyskytují se zde rašeliniště. Všechny uvedené biotopy jsou významnými zdroji přírodních organických látek. K obdobným výsledkům dospěl i Qu a kol. (2017) při sledování zdrojů DOC u tří řek Tibetské náhorní plošiny. Qu a kol. (2017) také dospěli k faktu, že čím je lokalita méně zatížena zemědělskou činností a lidským osídlením, tím je zde větší přísun přírodních organických látek.

Profil Volšovka měl nejnižší procentuální podíl VHA (56 %) pravděpodobně z důvodu, že se jedná o malé dílčí povodí zatížené intenzivní zemědělskou činností, tudíž hydrofobní VHA zde není dominantní frakcí (Hoffmann a kol., 2020) jako tomu bylo například u profilu Hamerský potok a Vydra.

Naměřený únorový podíl VHA (74 %) na profilu Vydra mohl souviset s mírnou zimou, tudíž stále mohlo docházet k určitému přísunu alochtonních organických látek. Na druhou stranu, za nízkým podílem VHA na profilu Černíčský potok by mohla stát skutečnost, že pro tento profil jsou typické autochtonní organické látky produkovány převážně fytoplanktonem a dalšími mikroorganismy, které ale v zimním období mají minimální aktivitu.

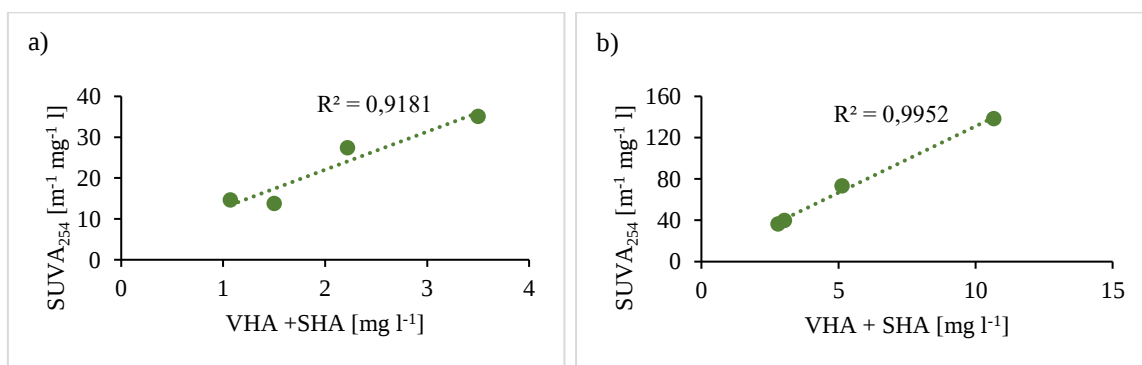
Rozdílné podíly VHA pro profil Vydra v rámci ročních období mohou být způsobeny hydro-klimatickými podmínkami (teplota vzduchu, průtok vody, srážky, tání sněhové pokrývky), které se v posledních letech mění hlavně pro horské oblasti (Laudon a kol., 2013). Změna koncentrace DOC (zejména frakce VHA) bývá ovlivněna střídáním ročních období, k obdobným výsledkům dospěl i Laudon a kol. (2013) při sledování osmi povodí ve Švédsku, Skotsku, Kanadě a USA nebo Straat a kol. (2018) při posuzování možného dopadu změn klimatu na tvorbu a transport DOC (VHA) v rámci ročních období v řekách ústících do Baltského moře.

Frakce SHA a CHA jsou významné hlavně v profilech, které jsou zemědělsky využívány a vyskytuje se na nich větší počet rybníků, přičemž mezi takovéto profily patří například Černíčský potok a Peklov, navíc zrovna tyto dva profily patří k menším dílčím povodím, která nemají vysoký průtok vody.

5.3 Frakce DOC a porovnání s absorpčními a fluorescenčními metodami

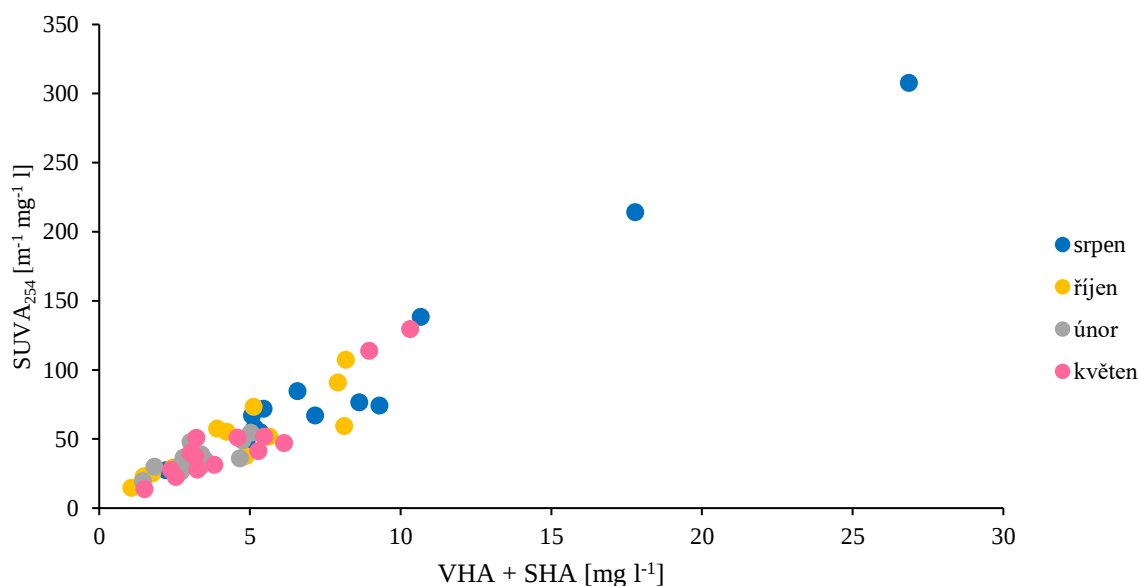
Podle Hansen a kol. (2016) absorbance silně koreluje s výskytem huminových látek, které jsou hlavní částí frakce VHA. Pro omezení chyby při porovnání frakcí s hodnotami adsorpčních a fluorescenčních vlastností, byly sečteny frakce VHA a SHA do jedné skupiny a CHA a NEU do další skupiny na základě toho, že frakce VHA a SHA byly sorbovány na stejném typu pryskyřice a frakce CHA a NEU byly sorbovány na pryskyřici IRA-958.

Porovnány byly profily Volšovka a Otava nad Volšovkou, a to z důvodu rozdílného přísunu DOM do řeky, protože tyto dva profily představují pomyslnou hranici, která povodí Otavu rozděluje na dvě části lišící se hlavními zdroji přírodních organických látek. Vztah mezi celkovým obsahem velmi hydrofobních látek a slabě hydrofobních látek a hodnotou absorbance je v Grafu 9.



Graf 9: Vztah mezi celkovým obsahem VHA + SHA a absorbancí. Graf a) je vztah pro profil Volšovka a Graf b) je vztah pro profil Volšovka nad Otavou.

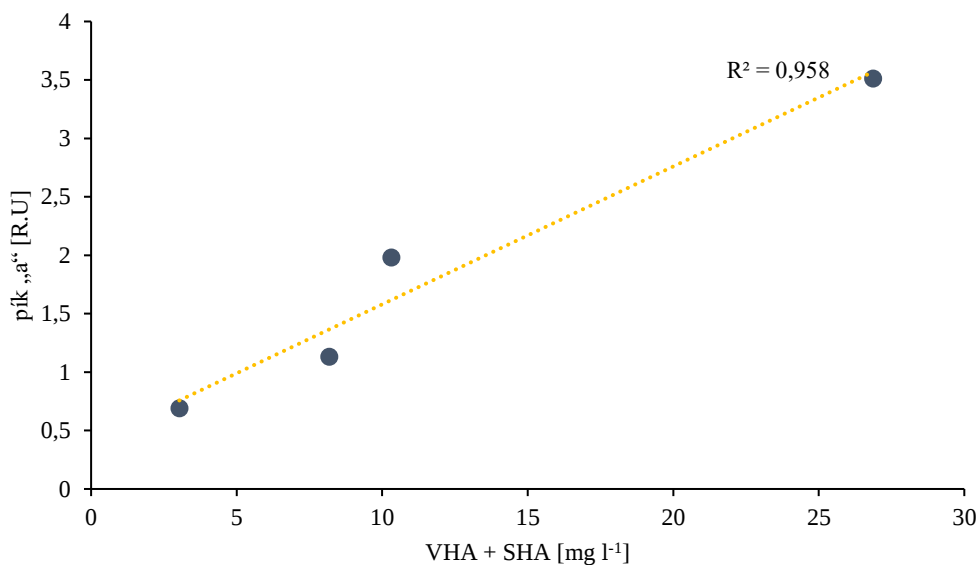
Změřená absorbance silně koreluje s frakcí VHA a SHA (Graf 10), stejně jako tomu bylo v publikaci Hansen a kol. (2016) a Broder a kol. (2017).



Graf 10: Porovnání frakcí VHA + SHA s parametrem $SUVA_{254}$.

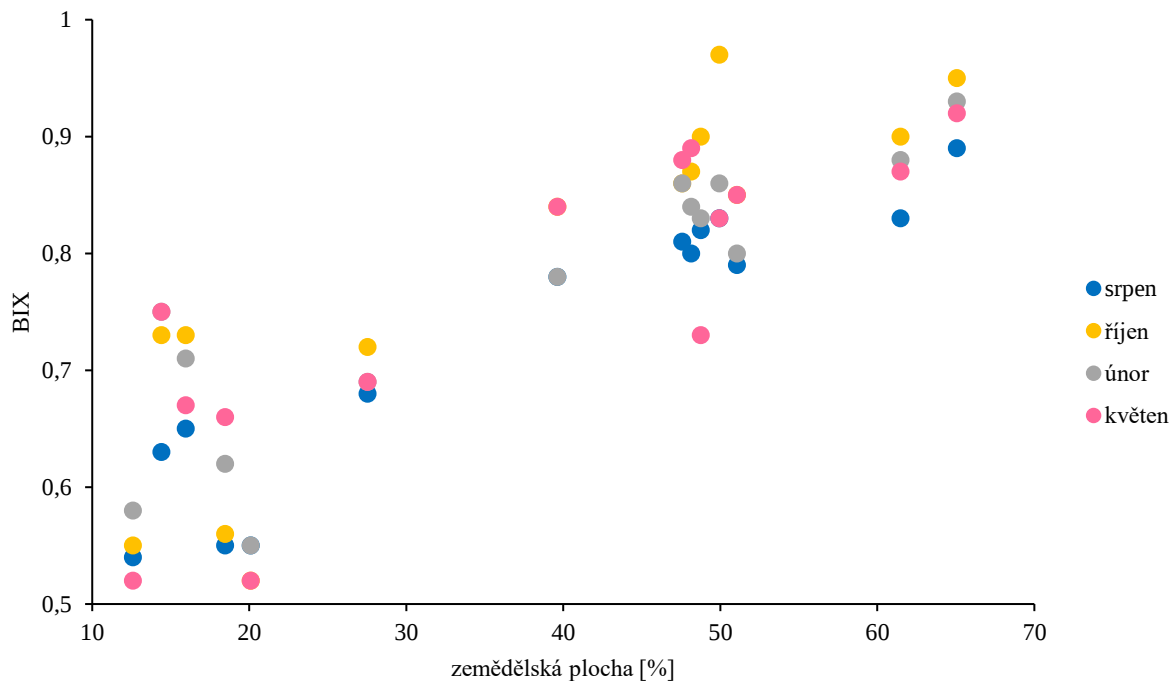
Nižší absorbance u profilů ve spodní a střední části povodí řeky Otavy (profily O1 – O8), kde byly nižší koncentrace VHA + SHA, by mohla být způsobená nižším přísunem přírodních organických látek z lesů a mokřadů, jelikož tyto profily jsou spíše zatížené antropogenním znečištěním a zemědělskou činností. Vyšší absorbance byla u profilů v horní části povodí, pravděpodobně protože tyto profily se vyznačují vyšším zastoupením lesů a mokřadů (Broder a kol., 2017) a lidské osídlení či zemědělská činnost se tu příliš neprojevují (Tab. P1).

Podle Coble (1996) pík „a“ koreluje s huminovými látkami (hlavní část frakce VHA), což lze dobře dokumentovat například u profilu Vydra, který se nachází v zalesněné oblasti, která patří mezi významné zdroje těchto látek (Graf 11).



Graf 11: Vztah mezi koncentrací VHA + SHA a píkem „a“.

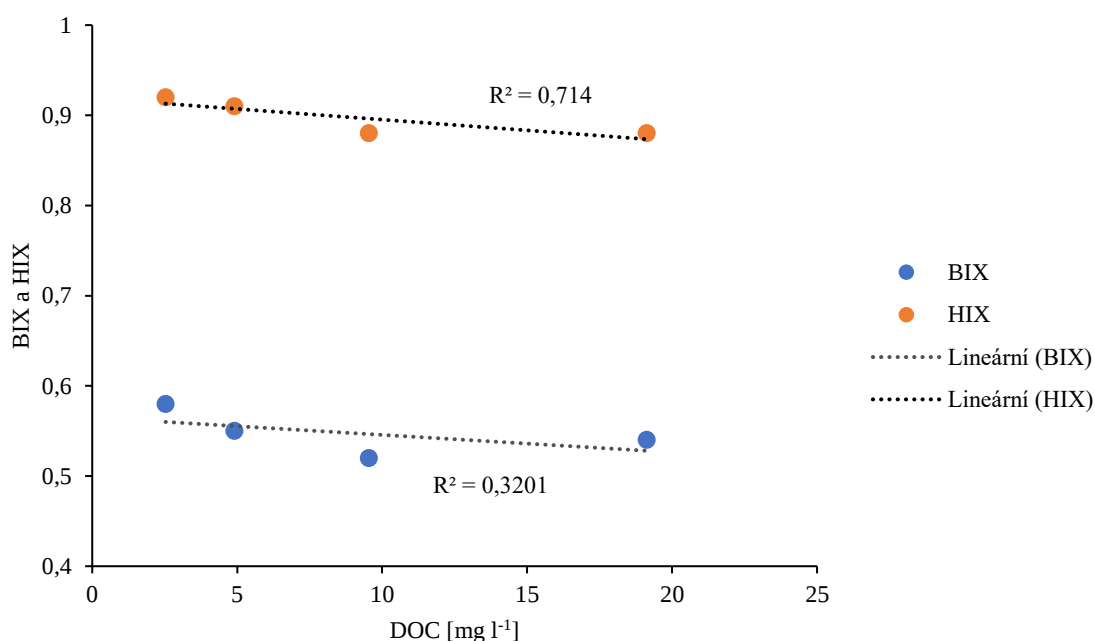
Podle Huguet a kol. (2009) a Hansen a kol. (2016) parametr BIX odpovídá autochtonnímu původu DOC, který je typický hlavně pro zemědělsky využívané plochy. Porovnání hodnot BIX se zemědělskou plochou ve sledovaném povodí řeky Otavy je v Grafu 12.



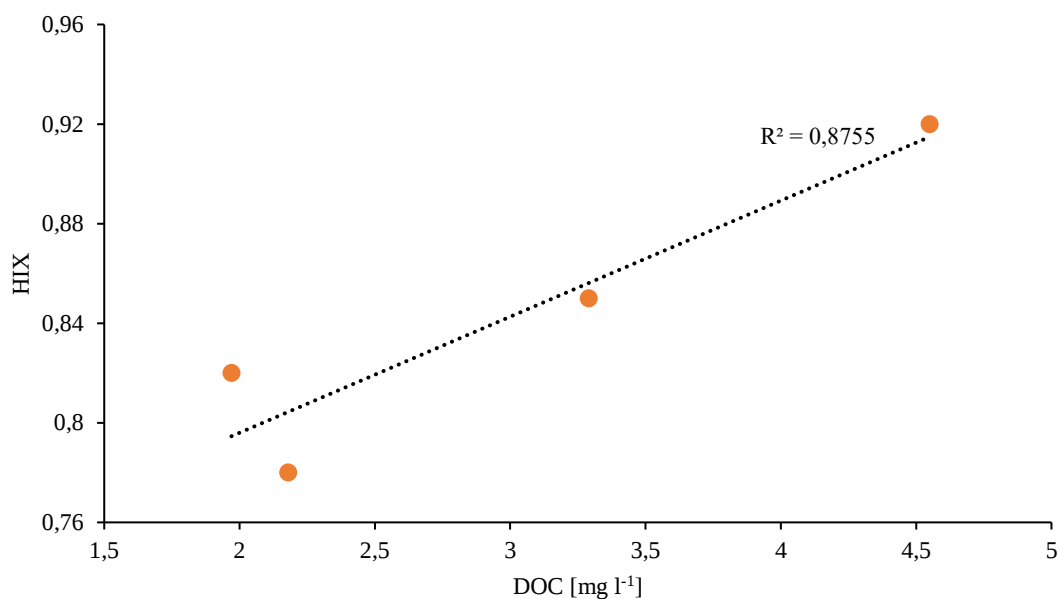
Graf 12: Porovnání parametru BIX se zemědělskou plochou.

Větší zemědělská plocha obsahující převážně DOC mikrobiálního původu odpovídá vyšším hodnotám BIX, podobně jako tomu bylo v publikaci Huguet a kol. (2009) a Hansen a kol. (2016).

Podle Ohno (2002) je parametr HIX indikátorem huminových látek, které vznikají humifikací, což lze predikovat například na profilu Hamerský potok (Graf 13), kde není pozorována vysoká autotrofní produkce, a tudíž hodnoty parametru HIX jsou vyšší a zvyšují se se zvyšující se koncentrací VHA, podobně jako v publikaci Ohno (2002). Podobný trend platí pro celé povodí horní části toků (O9 – O14, Tab. P4). Opačný trend je například na profilu Volšovka (Graf 14) a ostatních profilech v dolní a střední části povodí (O1 – O8), kde hodnoty parametru HIX jsou nižší, ale zároveň platí trend, že se zvyšující se koncentrací DOC se zvyšují hodnoty parametru HIX.



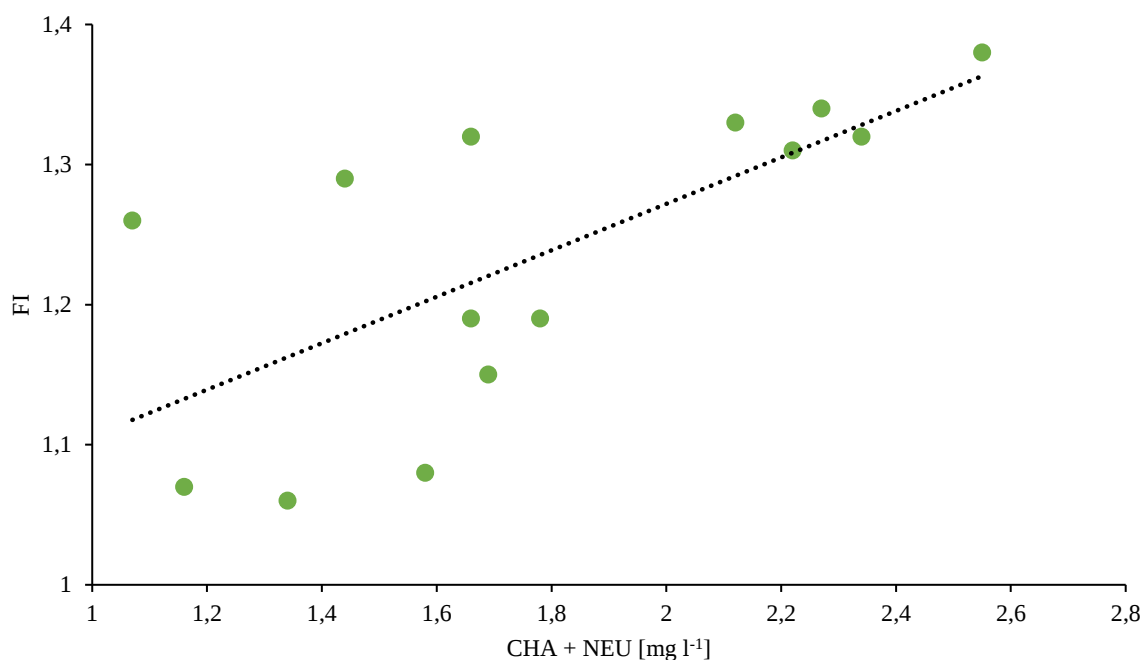
Graf: 13: Parametry BIX a HIX v závislosti na DOC na profilu Hamerský potok v každém odběru.



Graf 14: Porovnání parametru HIX a koncentrací DOC na profilu Volšovka.

Parametr BIX je tedy indikátorem autochtonního zdroje DOC, a naopak HIX je indikátorem alochtonního zdroje DOC, což dobře dokazují hodnoty BIX a HIX pro profil Hamerský potok, kde byl znatelný rozdíl v hodnotách mezi těmito dvěma parametry. Na základě těchto parametrů lze odvodit, že pro toky v horní části povodí je charakteristický DOC z mikrobiálního rozkladu mrtvých mikroorganismů, opadu, podkorunové depozice a dalších alochtonních zdrojů DOC. Zatímco pro profil Volšovka a ostatní profily v dolní a střední části povodí, DOC pochází především z nedávno vytvořeného DOC autochtonního původu.

Huguet a kol. (2009) a Nebbioso a Piccolo (2013) zavedli, že hodnota fluorescenčního indexu je asi 1,3 pro terestrické a půdní zdroje přírodních organických látek a asi 1,9 pro vodní a mikrobiální zdroje přírodních organických látek. Huguet a kol. (2009) ve svém výzkumu, ve kterém sledovali ústí Gironde, dospěli k hodnotám do 1,3 pro fluorescenční index. U mých sledovaných profilů byly BC AV ČR v.v.i zjištěny podobné výsledky, z čehož vyplývá, že DOC v části povodí Otavy je spíše alochtonního původu. Podle McKnight a kol. (2001) je FI vyšší u DOC s nižší aromaticitou, nebo-li FI je vyšší u frakce CHA a NEU (Graf 15).



Graf 15: Závislost koncentrace CHA + NEU na fluorescenčním indexu v měsíci srpnu.

V srpnu byly největší rozdíly mezi koncentracemi CHA + NEU a parametrem FI, což by se mohlo dát vysvětlit skutečností, že během léta je v povrchových vodách nejvyšší mikrobiální aktivita, zatímco v chladnějších ročních obdobích je mikrobiální aktivita nižší. Pro profily O1 – O8 (vyšší koncentrace CHA + NEU) byly hodnoty FI vyšší, protože v těchto částech toku by měl převažovat DOC autochtonního původu. Obdobně to platí i pro parametr BIX (Hansen a kol., 2016). Například pro profil Černíčský potok byly hodnoty FI i BIX nejvyšší ze všech ostatních profilů (Tab. P4), důvodem by mohlo být, že se jedná o malé povodí zatížené zemědělskou činností a také malým průtokem vody. V únoru je obecně minimální mikrobiální činnost, tedy by měly být hodnoty FI a BIX nejnižší, avšak v zájmovém roce zrovna přes zimu nebyly veliké mrazy a průměrná teplota byla cca 1 °C pod nulou, a tak stále mohla probíhat mikrobiální aktivita ve vodě.

Podle Coble (1996) pík „c“ a pík „m“ představují indikátory pro DOC pocházejícího z řas a fytoplanktonu, což souhlasí i s hodnotami těchto parametrů poskytnutých BC AV ČR v.v.i pro sledované povodí řeky Otavy, jelikož aktivita řas a fytoplanktonu je maximální během srpna a května, byly v těchto měsících hodnoty píku „c“ a píku „m“ nejvyšší (Tab. P4). Vyšší hodnoty byly i v únoru, pravděpodobně z důvodu slabých mrazů během sledovaného období.

6 Závěr

Cílem mojí diplomové práce bylo popsat složení přírodního organického uhlíku v povodí řeky Otavy a toto složení porovnat v rámci ročních období. Vzorky byly zpracovávány metodou rychlé frakcionace vyvinutou Chow a kol. (2004). Práce probíhala od srpna 2021 do jara 2022. Bylo zjištěno, že nejvyšší koncentrace DOC se v povodí nacházela v létě 2021, kdy byly zaznamenány nejvyšší teploty a úhrn srážek. Naproti tomu hodnoty zaznamenané v únoru 2022 patřily k nejnižším naměřeným ve sledovaném období. Množství DOM je závislé na ročním období. Nejvíce zastoupenou frakcí ve sledovaných profilech byla frakce velmi hydrofobních látek a její koncentrace i koncentrace ostatních frakcí DOM jsou porovnatelné s absorpčními a fluorescenčními charakteristikami DOM – $SUVA_{254}$, FI, HIX a BIX. Výskyt jednotlivých frakcí DOC v jednotlivých profilech je závislý na využití krajiny, např. v dílčích povodích s vysokým podílem lesů a mokřadů dominovala hlavně frakce VHA, zatímco v dílčích povodích využívaných spíše pro zemědělskou činnost byly významné i frakce SHA a CHA.

Budoucí využití této metody je vzhledem k její pracnosti a časové náročnosti limitované. Fluorescenční a absorbanční charakteristika DOM by mohla být vhodnou náhradou této metody pro svou snadnost a opakovatelnost.

7 Seznam použité literatury

- Aiken, G. R., 1985. Humic substances in soils, sediments and water: geochemistry, isolation and characteristics. J. Wiley and Sons, New York, s. 363-385.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Thorn, K. A., Thurman, E. M. 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry* 18 (4), s. 567-573.
- Barille-Boyer, A. L., Barillé, L., Massé, H., Razet, D., Heral, M. 2003. Correction for particulate organic matter as estimated by loss on ignition in estuarine ecosystems. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58(1), s. 147-153.
- Broder, T., Biester, H. 2015. Hydrologic controls on DOC, As and Pb export from a polluted peatland—the importance of heavy rain events, antecedent moisture conditions and hydrological connectivity. *Biogeosciences*, 12(15), s. 4651-4664.
- Broder, T., Knorr, K. H., Biester, H. 2017. Changes in dissolved organic matter quality in a peatland and forest headwater stream as a function of seasonality and hydrologic conditions. *Hydrology and Earth System Sciences*, 21(4), s. 2035-2051.
- Caillon, F., Schelker, J., 2020. Dynamic transfer of soil bacteria and dissolved organic carbon into small streams during hydrological events. *Aquatic sciences*, 82(2), s. 1-11.
- Coble, P., G. 1996. “Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy.” *Marine Chemistry* 51 (4), s. 325–46.
- Chin, Y. P., Aiken, G., O’Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental science & technology*, 28 (11), s. 1853-1858.
- Chow, Ch. W. K., Fabris, R., Drikas, M., 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 53,2, s. 85-92.
- Chow, A. T., 2006. Comparison of DAX-8 and XAD-8 resins for isolating disinfection byproduct precursors. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 55,1, s. 45-55.

- Croue, J. P., Korshin, G. V., Benjamin, M., 2000. Characterization of natural organic matter in drinking water. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, s. 7-16.
- Eikebrokk, B., Thorvaldsen, G., 2010. NOM-fraksjonering og BDOC-analyser: Effektive verktøy for diagnose av vannbehandlingsprosesser og vurdering av optimaliseringstiltak. VANN, 2, s. 201-212.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. Organic Geochemistry, 40, s. 706– 719.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y., H., 2001. Fractination and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. Water Research, 35, s. 4019-4028.
- Gafney, J., S., Marley, N. A., Clark, S. B., 1996. Humic/fulvic acids and organic colloidal materials in the environment. American Chemical Society, s. 2-16.
- Ghabbour, E., Davies, G., 2004. Humic substances: Nature's most versatile materials. Taylor & Francis, New York, s. 2-6.
- Hansen, A. M., Kraus, T. E., Pellerin, B. A., Fleck, J. A., Downing, B. D., Bergamaschi, B. A., 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. Limnology and Oceanography, 61 (3), s. 1015-1032.
- Hejzlar, J., Dubrovský, M., Buchtele, J., Růžička, M. 2003. The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malše River, South Bohemia). Science of the Total Environment, 310 (1-3), s. 143-152.
- Hoffmann, T. O., Baulig, Y., Fischer, H., Blöthe, J. 2020. Scale breaks of suspended sediment rating in large rivers in Germany induced by organic matter. Earth Surface Dynamics, 8(3), s. 661-678.
- Howard, A., G., 1998. Aquatic environmental chemistry. Oxford University Press, New York, s. 15 – 17.
- Kocum, J., 2012. Tvorba odtoku a jeho dynamika v pramenné oblasti Otavy. Univerzita Karlova v Praze, s. 55-63.

- Kopáček, J., Evans, C. D., Hejzlar, J., Kaňa, J., Porcal, P., Šantrůčková, H., 2018. Factors affecting the leaching of dissolved organic carbon after tree dieback in an unmanaged european mountain forest. *Environmental science & technology*, 52(11), s. 6291-6299.
- Kopáček, J., Hejzlar, J., Rulík, M., 2020. *Voda na Zemi*. Nakladatelství Jihočeské Univerzity, s. 167-176.
- Kritzberg, E. S., Hasselquist, E. M., Škerlep, M., Löfgren, S., Olsson, O., Stadmark, J., Valinia, S., Hansson, L. A., Laudon, H., 2020. Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *Ambio* 49(2), s. 375-390.
- Laudon, H., Tetzlaff, D., Soulsby, C., Carey, S., Seibert, J., Buttle, J., Shanley, J., McDonnell J. J., McGuire, K. 2013. Change in winter climate will affect dissolved organic carbon and water fluxes in mid-to-high latitude catchments. *Hydrological Processes*, 27(5), s. 700-709.
- Leenheer, J. A., Huffman, E. W. D., 1979. Analytical method for dissolved-organic carbon fractionation. *Water-Resources Investigations*, 79-4, s. 4-11.
- Leenheer, J. A., Croué, J.-P., 2003. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 37, s. 18A-26A.
- Malcolm, R. L., MacCarthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International*, 18 (6), s. 597-607.
- McKnight, D. M., Aiken, G. R., 1998. *Sources and age of aquatic humus*. Springer, Berlin, Heidelberg, 133, s. 9-39.
- McKnight, D. M., Boyer, 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(1), s. 38-48.
- Mikkelsen, K. M., Dickenson, E. R. V., Maxwell, R. M., McCray, J. E., Sharp, J. O., 2013. Water-quality impacts from climate-induced forest die-off. *Nature Climate Change*, 3, s. 218-222.

- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal Bioanal Chem*, 405, s. 109-124.
- Nkambule, T., I., Krause, R., W., M., Haarhoff, J., Mamba, B., B., 2012. Natural organic matter (NOM) in South African waters: NOM characterisation using combined assesment techniques. University of Johannesburg (South Africa), s. 697-706.
- Ohno, T., 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 36(4), s. 742-746.
- Owen, D., M., Amy, G., L., Chowdhury, Z., K., Paode, R., McCoy, G., Viscosil, K., 1995. NOM characterization and treatability. *Journal-American Water Works Association*, 87,1, s. 46-63.
- Philibert, M., Luo, S., Moussanas, L., Yuan, Q., Filloux, E., Zraick, F., Murphy, K. R., 2022. Drinking water aromaticity and treatability is predicted by dissolved organic matter fluorescence. *Water Research*, 220, 118592.
- Porcal, P., Hejzlar, J., Kopáček, J., 2004. Seasonal and photochemical changes of DOM in an acidified forest lake and its tributaries. *Aquatic Sciences*, 66, s. 211-222.
- Porcal, P., Koprivnjak, J. F., Molot, L. A., Dillon, P. J., 2009. Humic substances—part 7: the biogeochemistry of dissolved organic carbon and its interactions with climate change. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(6), s. 714-726.
- Qu, B., Sillanpää, M., Li, C., Kang, S., Stubbins, A., Yan, F., Raymond, P. A., 2017. Aged dissolved organic carbon exported from rivers of the Tibetan Plateau. *PLoS One*, 12(5), e0178166.
- Royer, T., V., David, M., B., 2005. Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA. *Aquatic Sciences*, 67 (4), s. 456-471.
- Sharp, E. L., Jarvis, O., Parsons, S. A., Jefferson, B., 2006. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids Surf. A* 286, s. 104-111.
- Strååt, K. D., Mörtz, C. M., Undeman, E. 2018. Future export of particulate and dissolved organic carbon from land to coastal zones of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, 177, s. 8-20.

- Thurman, E. M., Malcolm, R. L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. American Chemical Society, 15, s. 463-466.
- Thurman, E., M., 1985. Organic geochemistry of natural waters. United States Geological Survey, s. 7-110.
- Urbanowska, A., Kabsch-Kortbutowicz, M., 2016. Characteristics of natural organic matter removed from water along with its treatment. Environment Protection Engineering, 42, s. 183-195.
- Urbanowska, A., Kabsch-Kortbutowicz, M., 2018. Ion Exchange with macroporous polystyrene resins for the removal of natural organic matter. Water Quality Research Journal, 53,4, s. 191-204.
- Vlasák, T., 2008. Návrh databanky povodní Otavy a její využití v protipovodňové ochraně. Univerzita Karlova v Praze, s. 7-16.
- 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(20), s. 4702-4708.
- www.chmi.cz [online]. [cit. 5.12.2022]. Dostupné na WWW: <https://www.chmi.cz/>.
- www.land.copernicus.eu [online]. [cit. 19.3.2022]. Dostupné na WWW: <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/clc2018>.
- www.lentech.com [online]. [cit. 4.6.2022]. Dostupné na WWW: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IRA-958-Cl-L.pdf>.
- www.sigmaaldrich.com [online]. [cit. 4.6.2022]. Dostupné na WWW: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/287/103/xad4pis.pdf>.
- www.shimadzu.cz [online]. [cit. 25.7.2022]. Dostupné na WWW: <https://www.shimadzu.cz/toc-history-03>.
- Xu, J., Zhao, Y., Gao, B., Han, S., Zhao, Q., Liu, X., 2018. The influence of algal organic matter produced by *Microcystis aeruginosa* on coagulation-ultrafiltration treatment of natural organic matter. Chemosphere, 196, s. 418-428.

Yen, T. F., 2005. Environmental chemistry: Chemistry of major environmental cycles.
Imperial Coll. Press, London, s. 219-232.

zákon č. 114/1992 Sb., o ochraně krajiny a přírody

8 Přílohy

Tab. P1: Charakteristika povodí Otavy pro rok 2018 (data BC AV ČR, v.v.i z webu www.land.copernicus.eu).

Označení profilu	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14
Název profilu	Otava – Písek	Blanice – Putim	Volyňka – Strakonice	Peklov	Černíčský potok	Nezdický potok	Ostružná	Volšovka	Otava nad Volšovkou	Losenice	Hamerský potok	Vydra	Volyňka – Vimperk	Blanice – Podedvory
Celková plocha [km²]	2884,4	858,7	425,6	80,2	61,3	75,0	167,2	70,6	439,2	53,7	20,6	89,7	48,8	202,1
Zastavěná plocha [%]	2,6	2,7	3,4	2,5	2,4	2,0	1,8	1,3	0,5	1,4	0,2	0,1	0,7	0,7
Lesy [%]	46,0	45,0	48,8	36,0	31,2	49,4	46,2	58,9	73,9	83,2	77,4	57,3	82,6	69,9
Mokřady [%]	1,8	1,1	0,2	0,01	0,2	0,1	0,6	0,2	7,1	1,0	9,8	22,4	0,8	1,4
Vody [%]	0,8	1,2	0,1	0,1	1,2	0,3	0,4	0,02	0,03	0,01	0,03	0,05	0,01	0,5
Pastviny, louky [%]	21,0	20,9	28,1	35,2	30,9	24,5	26,9	26,8	5,4	6,8	12,6	20,1	9,1	18,4
Zemědělská plocha [%]	27,8	29,1	19,5	26,3	34,2	23,6	24,1	12,9	13,0	7,6	0,0	0,0	6,9	9,2

Tab. P2: Parametry odebraných bodových vzorků vody (data BC AV ČR, v.v.i).

Období	Parametry	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14
		Otava – Písek	Blanice – Putim	Volyňka – Strakonice	Peklov	Černíčský potok	Nezdický potok	Ostružná	Volšovka	Otava nad Volšovkou	Losenice	Hamerský potok	Vydra	Volyňka – Vimperk	Blanice – Podedvory
Srpen	Teplota [°C]	16,4	17,0	14,9	14,3	15,5	14,0	13,8	12,5	12,3	11,6	10,0	10,0	11,5	13,2
	pH	7,6	7,5	7,6	7,8	7,9	7,8	7,7	7,7	6,8	7,2	6,2	5,1	7,2	7,4
	Vodivost [μS cm ⁻¹]	203	269	231	273	381	272	188	152	35	76	23	19	89	95
	NL [mg l ⁻¹]	16,8	29,6	8,8	16,2	12,9	14,2	31,4	8,1	5,0	20,3	7,5	1,6	5,4	17,8
	ZZ [%]	32,0	27,0	29,0	28,0	47,0	33,0	36,0	44,0	51,0	40,0	51,0	72,0	41,0	42,0
Říjen	Teplota [°C]	9,6	10,2	8,6	8,1	8,6	8,7	8,0	8,3	7,4	8,1	6,5	7,0	7,6	8,5
	pH	7,6	7,7	7,7	7,8	7,9	7,8	7,7	7,7	7,1	7,3	6,8	6,5	7,3	7,5
	Vodivost [μS cm ⁻¹]	240	323	242	312	359	301	190	167	40	88	27	20	96	96
	NL [mg l ⁻¹]	13,6	16,8	1,6	2,6	15,4	8,9	4,1	1,3	1,2	3,1	1,6	1,4	0,7	2,2
	ZZ [%]	46,0	47,0	49,0	61,0	52,0	33,0	42,0	67,0	65,0	54,0	55,0	84,0	100,0	70,0
Únor	Teplota [°C]	2,0	1,7	1,0	1,6	1,0	2,0	2,1	1,8	1,3	2,0	1,0	0,0	1,50	1,0
	pH	7,6	7,6	7,6	7,7	7,9	7,8	7,5	7,6	7,0	7,3	6,7	6,6	7,3	7,2
	Vodivost [μS cm ⁻¹]	213	274	257	285	382	297	178	179	52	99	28	22	105	107
	NL [mg l ⁻¹]	4,3	6,9	6,1	2,8	4,6	28,2	51,0	19,2	2,6	3,4	2,0	0,8	7,0	32,7
	ZZ [%]	35,0	35,0	34,0	9,0	63,0	37,0	34,0	30,0	44,0	44,0	67,0	59,0	33,0	44,0
Květen	Teplota [°C]	15,0	17,0	10,5	12,0	12,0	13,0	10,5	10,0	10,2	10,0	8,5	8,5	9,5	12,5
	pH	7,5	7,6	7,6	7,9	8,0	8,0	7,7	7,8	7,1	7,4	6,7	6,3	7,3	7,7
	Vodivost [μS cm ⁻¹]	137	224	173	277	380	291	178	160	38	77	23	17	89	103
	NL [mg l ⁻¹]	9,2	33,9	8,6	14,6	38,4	12,3	9,3	7,5	1,4	4,5	3,7	1,2	6,5	4,1
	ZZ [%]	35,0	27,0	45,0	38,0	29,0	32,0	38,0	42,0	58,0	50,0	54,0	59,0	43,0	44,0

Tab. P3: Koncentrace frakcí DOC.

Označení vzorku	Název profilu	Srpen 2021				Říjen 2021				Únor 2022				Květen 2022			
		Koncentrace DOC [mg l ⁻¹]				Koncentrace DOC [mg l ⁻¹]				Koncentrace DOC [mg l ⁻¹]				Koncentrace DOC [mg l ⁻¹]			
		VHA	SHA	CHA	NEU	VHA	SHA	CHA	NEU	VHA	SHA	CHA	NEU	VHA	SHA	CHA	NEU
O1	Otava – Písek	5,30	<0,04	<0,04	2,34	5,11	0,54	0,72	1,65	2,68	<0,04	<0,04	1,03	3,03	0,16	0,36	0,29
O2	Blanice – Putim	7,54	1,07	<0,04	2,27	6,82	1,10	1,21	1,99	3,39	<0,04	<0,04	1,25	4,89	0,59	0,55	0,58
O3	Volyňka – Strakonice	5,16	<0,04	<0,04	2,22	2,77	<0,04	<0,04	1,02	2,77	<0,04	<0,04	1,31	3,08	0,74	0,15	0,75
O4	Peklov	7,16	<0,04	<0,04	2,12	4,81	0,05	0,71	1,13	3,14	0,25	0,40	1,39	4,31	0,97	0,33	0,75
O5	Černíčský potok	6,90	2,40	0,74	1,81	6,57	1,56	1,32	2,13	3,54	1,13	0,27	1,52	5,03	1,10	0,96	0,87
O6	Nezdický potok	3,58	1,26	0,37	1,29	2,44	<0,04	<0,04	1,49	2,72	0,56	<0,04	1,30	2,68	0,58	0,43	0,41
O7	Ostružná	3,88	1,01	0,12	1,32	1,76	<0,04	<0,04	1,06	2,27	0,43	<0,04	0,89	2,02	0,52	0,06	0,46
O8	Volšovka	1,50	0,72	<0,04	1,07	1,07	<0,04	<0,04	1,11	2,95	0,55	<0,04	1,05	1,11	0,39	<0,04	0,47
O9	Otava nad Volšovkou	10,32	0,35	<0,04	1,58	5,13	<0,04	<0,04	1,2	2,48	0,32	<0,04	0,74	2,69	0,34	0,16	0,34
O10	Losenice	6,58	<0,04	<0,04	1,69	1,47	<0,04	<0,04	1,03	1,34	0,11	<0,04	0,95	2,15	0,24	0,14	0,28
O11	Hamerský potok	16,58	1,21	0,18	1,16	3,88	0,03	0,06	0,94	1,68	0,15	<0,04	0,70	8,46	0,50	0,07	0,51
O12	Vydra	24,27	2,60	<0,04	1,16	7,51	0,67	0,34	1,02	2,95	0,08	<0,04	0,97	9,50	0,82	0,31	0,28
O13	Volyňka – Vimperk	4,56	0,51	<0,04	1,66	1,55	<0,04	<0,04	0,99	4,40	0,63	<0,04	1,40	4,05	0,54	0,37	0,17
O14	Blanice – Podedvory	5,34	0,11	<0,04	1,78	3,82	0,41	0,41	1,17	3,87	0,88	<0,04	1,10	2,58	0,64	0,21	0,27

Tab. P4: Absorpční a fluorescenční optické vlastnosti bodových vzorků vody (BC AV ČR, v.v.i).

Období	Parametry	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14
		Otava – Písek	Blanice – Putim	Volyňka – Strakonice	Peklov	Černíčský potok	Nezdický potok	Ostružná	Volšovka	Otava nad Volšovkou	Losenice	Hamerský potok	Vydra	Volyňka – Vimperk	Blanice – Podedvory
Srpen	SUVA ₂₅₄ [m ⁻¹ mg ⁻¹ l]	54,99	76,61	58,13	66,99	74,27	49,17	48,71	27,41	138,33	84,70	214,02	307,82	66,93	71,96
	a [R.U]	1,88	2,97	2,14	2,95	3,35	1,78	1,72	0,84	2,00	1,61	2,63	3,51	1,61	1,96
	c [R.U]	0,48	0,76	0,57	0,79	0,85	0,48	0,45	0,23	0,54	0,44	0,71	0,92	0,43	0,51
	m [R.U]	0,63	0,98	0,71	0,97	1,13	0,59	0,57	0,28	0,57	0,49	0,73	0,91	0,51	0,61
	FI	1,32	1,34	1,31	1,33	1,38	1,32	1,29	1,26	1,08	1,15	1,06	1,07	1,19	1,19
	HIX	0,85	0,84	0,87	0,89	0,84	0,88	0,87	0,85	0,92	0,90	0,88	0,88	0,90	0,90
	BIX	0,82	0,83	0,81	0,83	0,89	0,80	0,79	0,78	0,55	0,63	0,54	0,55	0,65	0,68
Říjen	SUVA ₂₅₄ [m ⁻¹ mg ⁻¹ l]	51,76	60,92	28,01	37,55	59,39	29,18	24,96	14,59	73,30	22,69	57,58	107,21	23,17	55,29
	a [R.U]	1,30	1,82	0,91	1,37	2,16	0,92	0,73	0,42	0,89	0,42	0,71	1,13	0,57	1,28
	c [R.U]	0,32	0,45	0,24	0,37	0,50	0,24	0,20	0,11	0,24	0,12	0,19	0,31	0,15	0,32
	m [R.U]	0,44	0,63	0,30	0,47	0,73	0,30	0,24	0,13	0,25	0,14	0,20	0,32	0,18	0,39
	FI	1,31	1,38	1,34	1,39	1,37	1,31	1,33	1,34	1,10	1,21	1,08	1,07	1,24	1,22
	HIX	0,83	0,79	0,86	0,86	0,82	0,86	0,84	0,78	0,89	0,87	0,91	0,91	0,87	0,89
	BIX	0,90	0,97	0,86	0,90	0,95	0,87	0,85	0,84	0,56	0,73	0,55	0,52	0,73	0,72

Tab. P4: Pokračování.

Období	Parametry	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14
		Otava – Písek	Blanice – Putim	Volyňka – Strakonice	Peklov	Černíčský potok	Nezdický potok	Ostružná	Volšovka	Otava – nad Volšovkou	Losenice	Hamerský potok	Vydra	Volyňka – Vimperk	Blanice – Podedvory
Únor	SUVA ₂₅₄ [m ⁻¹ mg ⁻¹ l]	30,78	38,76	29,21	30,75	36,07	29,07	26,33	35,07	36,34	19,58	29,84	47,72	54,46	49,04
	a [R.U]	1,03	1,39	1,19	1,42	1,72	1,18	1,01	1,16	0,77	0,56	0,52	0,69	1,56	1,36
	c [R.U]	0,27	0,38	0,33	0,40	0,45	0,32	0,28	0,32	0,21	0,16	0,15	0,19	0,42	0,37
	m [R.U]	0,34	0,48	0,41	0,49	0,60	0,40	0,34	0,37	0,24	0,19	0,16	0,20	0,49	0,43
	FI	1,35	1,35	1,35	1,38	1,42	1,34	1,31	1,34	1,17	1,27	1,10	1,10	1,25	1,26
	HIX	0,92	0,89	0,92	0,93	0,90	0,89	0,92	0,92	0,93	0,93	0,92	0,93	0,94	0,95
	BIX	0,83	0,86	0,86	0,88	0,93	0,84	0,80	0,78	0,62	0,75	0,58	0,55	0,71	0,69
Květen	SUVA ₂₅₄ [m ⁻¹ mg ⁻¹ l]	37,31	51,82	31,32	41,18	47,18	27,80	22,51	13,80	39,95	27,53	113,72	129,61	51,01	50,96
	a [R.U]	1,00	1,85	1,38	2,03	2,38	1,24	0,95	0,62	0,86	0,73	1,86	1,98	1,50	1,40
	c [R.U]	0,25	0,48	0,35	0,53	0,59	0,33	0,26	0,16	0,23	0,19	0,51	0,54	0,38	0,38
	m [R.U]	0,32	0,64	0,46	0,67	0,79	0,42	0,32	0,20	0,26	0,23	0,55	0,55	0,45	0,45
	FI	1,22	1,32	1,33	1,34	1,37	1,31	1,32	1,29	1,10	1,16	1,08	1,04	1,21	1,18
	HIX	0,83	0,81	0,84	0,87	0,83	0,84	0,82	0,82	0,85	0,85	0,88	0,90	0,89	0,87
	BIX	0,73	0,83	0,88	0,87	0,92	0,89	0,85	0,84	0,66	0,75	0,52	0,52	0,67	0,69