

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Sledování časového průběhu kvality podzemních vod

Bakalářská práce

Autor:	Tereza Ančincová
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Taťjana Nevěčná, CSc.
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Ekochemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2013

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Taťjany Nevěčné, CSc. Veškeré literární prameny, které jsem použila v této práci, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Tereza Ančincová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce doc. RNDr. Tat'janě Nevěčné, CSc. za její odborné vedení a cenné rady, které mi poskytla při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat všem zaměstnancům Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě (pracoviště Olomouc), kteří byli vždy velmi ochotní a laskaví. Ráda bych poděkovala RNDr. Martinu Halatovi, na kterého jsem se mohla obrátit vždy, když jsem potřebovala poradit a také za poskytnutí informací, které jsem využila v rámci praktické části bakalářské práce.

Bibliografické údaje:

Jméno a příjmení autora:	Tereza Ančincová
Název práce:	Sledování časového průběhu kvality podzemních vod
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Tat'jana Nevěčná CSc.
Rok obhajoby práce:	2013
Abstrakt:	Po dobu jednoho roku, od dubna 2012 do března 2013, byla sledována kvalita podzemních vod v lesních studánkách ze čtyř různě situovaných lokalit v oblasti CHKO Chřiby. V podzemních vodách byly stanoveny ukazatelé jakosti pitných vod a také byla sledována závislost těchto ukazatelů na změnách ročního období. Byly stanoveny koncentrace sodných (Na^+), draselných (K^+), vápenatých (Ca^{2+}) a hořečnatých (Mg^{2+}) kationtů, obsah dusičnanů (NO_3^-), dusitanů (NO_2^-), amonných iontů (NH_4^+), chloridů (Cl^-), síranů (SO_4^{2-}), a také stanovení celkové alkalinity (HCO_3^-), tvrdosti vody (T_{celk}) a chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Mn}). Z výsledků měření bylo prokázáno, že roční období nemá žádný výrazný vliv na kvalitu podzemních vod, až na výjimku chloridů u jedné ze studánek, kde koncentrace stoupla až o pětinasobnou hodnotu.
Klíčová slova:	Podzemní voda, lesní studánky, kvalita, časový průběh
Počet stran:	62
Počet příloh:	0
Jazyk:	česky

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Tereza Ančincová

Title: Observation of the groundwater duality in the time course

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Taťjana Nevěčná CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract: During one year (from April 2012 to March 2013) I was examining the quality of groundwater in forest wells in four different locations situated in the CHKO Chriby. The quality indicators of drinking water have been set and the observation also concerned the dependence of these indicators on changes in the season. Concentrations of sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) cations were set as well as nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonium (NH_4^+), chloride (Cl^-), sulphate (SO_4^{2-}) concentrations, and also the determination of total alkalinity (HCO_3^-), water hardness (T_{celk}) and chemical oxygen demand (CHSK_{Mn}). The measurement results proved that the seasons have no significant effect on the quality of groundwater. There was only one exception – chloride level in one of the wells, where chloride concentration increased up to five times the value in November.

Keywords: Underground water , forest spring , quality , timing

Number of pages: 62

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Voda a její oběh v přírodě.....	8
2.1.1	Charakteristika vody	8
2.1.2	Vznik a oběh vody v přírodě.....	8
2.2	Druhy vod	9
2.2.1	Druhy vod podle jejich výskytu.....	9
2.2.1.1	Atmosférické vody.....	9
2.2.1.2	Povrchové vody	10
2.2.1.3	Podzemní vody.....	11
2.3	Organoleptické a fyzikální vlastnosti vody.....	12
2.3.1	Teplota	12
2.3.2	Elektrolytická konduktivita.....	12
2.4	Anorganické látky ve vodách.....	13
2.4.1	Kovy a polokovy.....	13
2.4.1.1	Sodík a draslík.....	14
2.4.1.2	Vápník a hořčík.....	14
2.4.1.3	Železo.....	16
2.4.1.4	Mangan	17
2.4.1.5	Ostatní kovy.....	18
2.4.2	Nekovy ve vodách.....	18
2.4.2.1	Sloučeniny chloru	18
2.4.2.2	Sloučeniny síry.....	18
2.4.2.3	Sloučeniny dusíku.....	19
2.4.2.4	Oxid uhličitý a jeho iontové formy.....	23
2.5	Organické látky ve vodách.....	24
2.5.1	Chemická spotřeba kyslíku (CHSK).....	24
2.6	Stanovení různých anorganických látek	25
2.6.1	Spektrofotometrické stanovení dusitanů.....	25
2.6.2	Spektrofotometrické stanovení amonných iontů indofenolovou metodou	26
2.6.3	Stanovení celkové tvrdosti vody chelatometrickou titrací.....	27
2.6.4	Stanovení celkové alkality	28

2.6.5	Kapilární zónová elektroforéza.....	29
2.6.6	Hmotnostní spektrometrie s induktivně vázaným plazmatem.....	31
3	Experimentální část	32
3.1	Použité chemikálie	32
3.2	Použité přístroje	32
3.3	Příprava alternativních činidel	33
3.3.1	Alternativní činidla pro stanovení amonných iontů.....	33
3.3.2	Alternativní činidla pro přípravu dusitanových iontů.....	33
3.4	Odběr vzorků	34
3.5	Měření teploty.....	36
3.6	Stanovení pH.....	36
3.7	Stanovení konduktivity	36
3.8	Stanovení celkové alkality	36
3.9	Spektrofotometrické stanovení vybraných iontů	37
3.9.1	Spektrofotometrické stanovení amonných iontů	37
3.9.2	Spektrofotometrické stanovení dusitanových iontů.....	37
3.10	Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanovou metodou (CHSK _{Mn}) .	38
3.11	Stanovení celkové tvrdosti vody chelatometricky	38
3.12	Stanovení dusičnanů, chloridů a síranů kapilární zónovou elektroforézou	39
3.13	Stanovení Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ hmotnostní spektrometrií s induktivně vázaným plazmatem.....	41
4	Výsledky měření a jejich diskuze	42
4.1	Diskuze	53
5	Závěr	58
6	Summary.....	59
7	Literatura.....	60

1 Úvod

Voda, jeden ze základních čtyř živlů přírody, nepostradatelná složka nejen pro člověka, ale také pro celou faunu i floru, je nenahraditelná ale zároveň i nebezpečná. Již od počátku světa člověk věděl, jak je voda potřebná, a proto vyhledával místa, kde by jí měl dostatek. To byl důvod, proč se budovaly mnohé civilizace podél toků či v údolích řek. Postupem času se začala objevovat i snaha o jímání podzemních vod, které by měly zásobovat i celá města. Z počátku to byly pouze tajné podzemní chodby k pramenům, které postupem času našly uplatnění i při odběru vody v suchých oblastech. V této době si většina lidí myslela, že prameny jsou vytvářeny nadpřirozenými silami. [1]

Dnešní doba je zcela odlišná. Od počátku světa oběh vody závisel pouze na přírodních podmínkách. To se však změnilo, když do něj začal zasahovat člověk svou činností. Rozvojem průmyslu a zemědělství docházelo k porušování přírodní rovnováhy, a do vody se začaly dostávat škodlivé látky (například olovo, molybden, rtuť, arsen, radioaktivní látky, minerální hnojiva, pesticidy apod.). Tyto škodlivé látky negativně ovlivňují kvalitu podzemních vod, která v poslední době postupně klesá.

Cílem mé bakalářské práce bylo nashromáždit data, která by se uplatnila při sledování časového průběhu kvality podzemních vod lesních studánek v oblasti CHKO Chřibů. Odběry byly prováděny po dobu dvanácti měsíců. Pro sledování kvality podzemních vod byly vybrány čtyři lesní studánky, které se nachází v různých nadmořských výškách. Sledovanými ukazateli kvality podzemních vod byly anorganické formy dusíku (dusičnany, dusitany, amonné ionty), jejichž koncentrace bývá ovlivněna zemědělskou činností. Mezi další sledované ukazatele patřily sodné, vápenaté, hořečnaté a draselné kationty, obsah síranů a chloridů. Byly monitorovány také fyzikálně chemické vlastnosti vod, které zahrnovaly měření teploty, pH, a stanovení konduktivity. V neposlední řadě byla sledována i celková tvrdost vody, celková alkalita a koncentrace chemicky rozpuštěného kyslíku ($CHSK_{Mn}$).

2 Teoretická část

2.1 Voda a její oběh v přírodě

2.1.1 Charakteristika vody

Voda je základní a nezbytnou složkou podmiňující život na Zemi. Svým významem pro lidskou populaci i celou biosféru je tedy nenahraditelná. Voda, jakožto chemická sloučenina, skládající se z jednoho atomu kyslíku a ze dvou atomů vodíku, vytváří soubor molekul H_2O . Vyskytuje se jako jediná přírodní látka za standardního tlaku ve všech skupenstvích – kapalná (voda), pevná (led), plynná (pára). [1, 2]

Voda pokrývá asi dvě třetiny z celého povrchu Země. Větší část, asi 97 %, je tvořena slanou vodou z moří a oceánů a zbylá 3 % představuje sladká voda, která zaujímá z celkového objemu 1,38 miliard km^3 vody na Zemi pouze 36 milionů km^3 . [2, 3]

2.1.2 Vznik a oběh vody v přírodě

Při tvorbě zeměkoule docházelo k syntéze vodíku a kyslíku, která vedla k tvorbě vodních pár. Vodní páry při ochlazování zemského povrchu kondenzovaly a spolu s dešťovými spády přispívaly k základním fyzikálně-chemickým pochodům na povrchu Země. Začaly se objevovat oblasti podzemních vod, které vznikaly zaplavením prohlubenin a trhlin v půdě. Místy docházelo i ke spojení s povrchovými vodami. Krok za krokem se vytvářel vyrovnaný a stabilní systém. [5]

Neustálý oběh vody na Zemi je zapříčiněn souhrnem vnějších a vnitřních sil, převážně slunečním zářením a zemskou gravitací. Vlivem tepla dochází k odpařování vody z moří, oceánů a pevniny. Vzniklá vodní pára je unášena do vyšších vrstev atmosféry, kde se kondenzuje a v podobě srážek dopadá zpět na zem. Atmosférické srážky doplňují zásoby podzemních vod, vsakují se do půdy nebo vytváří stružky, ze kterých se formují vodní toky. Vodní toky a některé podzemní vody odtékají do moří.

Toto byl stručný popis velkého oběhu vody, při kterém dochází k výměně vody mezi pevninou a oceánem. Naopak malý oběh vody probíhá nad oceány a moři. [4, 5]

Mezi základní formy cirkulace vody tedy patří výpar, odtok a srážky, které se odehrávají v atmosféře či svrchní část zemské kůry. [4]

2.2 Druhy vod

Vodu můžeme rozdělit do několika kategorií, a to podle původu, výskytu a použití. Podle původu vody členíme na přírodní a odpadní. Odpadní vody můžeme dále dělit na vody splaškové a průmyslové, ale nesmíme opomenout ani průsakové vody z odkališť a skládek odpadů. Dle výskytu rozeznáváme vody atmosférické, povrchové a podzemní, a podle využití dělíme vody na pitné, užitkové, provozní a odpadní. [6]

2.2.1 Druhy vod podle jejich výskytu

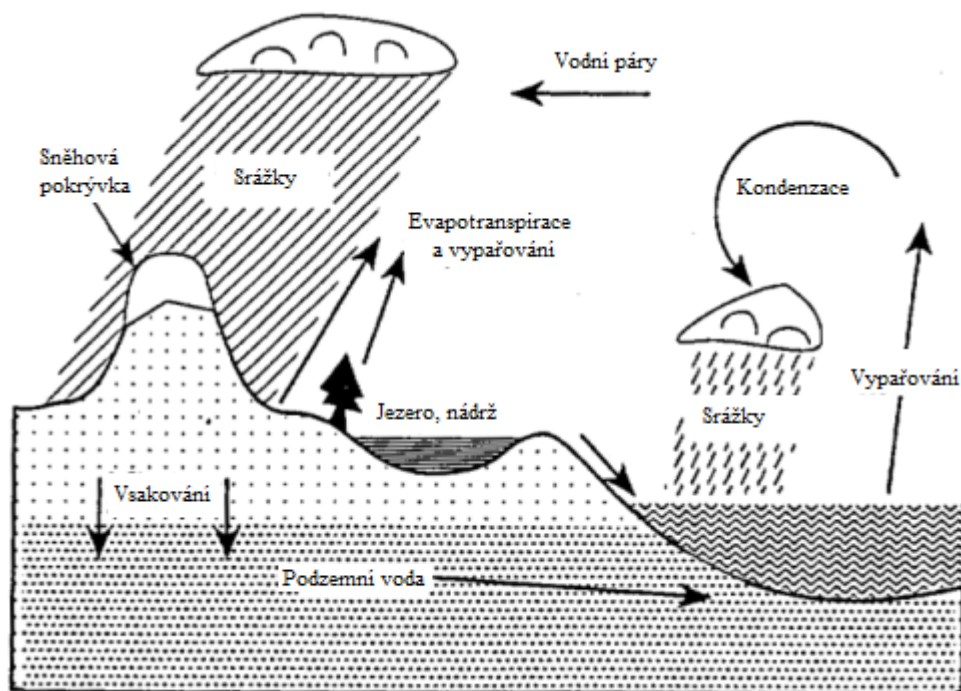
2.2.1.1 Atmosférické vody

Atmosférické vody jsou tvořeny veškerým obsahem vody v ovzduší v jakémkoli skupenství. Vznikají kondenzací vodních par v atmosféře, které se dostávají na zemský povrch v podobě srážek vertikálních (déšť, sníh, kroupy) i horizontálních (mlha, jinovatka, rosa, námraza).

Atmosférické vody jsou po chemické stránce totožné se složením atmosféry. Spodní vrstva atmosféry, která je nejméně znečištěna, obsahuje 78,09 % dusíku, 21 % kyslíku, 0,93 % argonu a 0,03 % oxidu uhličitého. Kromě těchto základních složek obsahuje atmosféra i malé množství neonu, helia, methanu, kryptonu, vodíku, ozonu a další složky. Nesmíme ovšem zapomenout ani na škodlivé látky, které se vyskytují ve formě kapalné, plynné i tuhé. Zdroje těchto látek mohou být přírodního i antropogenního původu. [4, 6]

V plynném skupenství se v ovzduší nachází oxid siřičitý, který vzniká spalováním paliv, dále jsou přítomny oxidy dusíku, vznikající při elektrických výbojích z atmosférického dusíku, z chemických výrob či výfukových plynů. V atmosféře se vyskytují i další plynné látky, například amoniak, těkavé organické sloučeniny a podobně.

Kapalné a tuhé látky, znečišťující atmosféru ve formě kapiček vody, mají rozmanité složení (prach, půda, mikroorganismy a podobně). V některých literaturách se uvádí, že obsah rozpuštěných anorganických látek, nacházejících se v atmosférických vodách, se pohybuje v rozmezí 10-100 mg/l a skládá se převážně ze sodíku, draslíku, vápníku, chloridu, síranů a hydrogenuhlíčanů. Hodnota pH bývá přibližně v rozmezí 5-6, ale v průmyslových oblastech je nižší. [5]



Obrázek 1: Koloběh vody na Zemi. [3]

2.2.1.2 Povrchové vody

Povrchové vody jsou definovány jako veškeré vody, které se vyskytují na zemském povrchu. Dělí se na vody kontinuální (tekoucí a stojaté vody) a mořskou vodu. Složení všech povrchových vod je ovlivněno skladbou geologického podloží, usazeninami na dně, teplotou, srážkami, zalesněním, druhem půd, průmyslem, zemědělstvím, odpady a podobně. [5, 6]

Atmosférické srážky nebo i podzemní vody jsou hlavním zdrojem kontinuálních vod. Pokud atmosférické vody převažují, obsah rozpuštěných látek klesá, naopak pokud je zdrojem podzemní voda, vzrůstá množství organicky i anorganicky rozpuštěných látek ve vodě. Celková koncentrace organicky i anorganicky rozpuštěných látek se u povrchových vod pohybuje v desítkách až stovkách mg/l, koncentrace nerozpuštěné látky v jednotkách mg/l (výjimečně v desítkách mg/l). Převažujícími prvky jsou vápník, hořčík, sodík, draslík, hydrogenuhličitan, chloridy, sírany a dusičnany. Množství rozpuštěného kyslíku závisí na intenzitě fotosyntézy, koncentraci odbouratelných organických látek, teplotě a podobně. [5]

Znečištění povrchových vod lze rozdělit do dvou skupin – primární a sekundární. Primární znečištění je způsobeno látkami v odpadních vodách, jako jsou inertní materiály, látky organické (splachy, huminové látky, pesticidy, fenoly, apod.), anorganické, bakteriální či radioaktivní.

Sekundárním znečištěním je myšleno neúměrné rozšíření organismů způsobené přísunem vhodné látky. Například při eutrofizaci vodních děl, která je vyvolána nadměrným přísunem dusičnanů a fosforečnanů, dochází k zarůstání nádrží řasami a rozsivkami. [3]

Povrchové vody jsou velmi důležité, mohou být zdrojem pitné a užitkové vody. Jejich využití spočívá také v rekreačních účelech, k chovu ryb aj. Při znečištění odpadními vodami dochází k biologickým, chemickým i estetickým změnám, které se mohou projevit i úhynem ryb. [6]

2.2.1.3 Podzemní vody

Podzemními vodami nazýváme všechny vody, které se nacházejí pod povrchem země. Jsou akumulovány v pórech, puklinách a dalších dutinách hornin. [6, 7]

Ke vzniku podzemních vod se pojí dvě teorie. První teorie říká, že podzemní voda vznikla vsakováním atmosférických a povrchových vod zemským povrchem, druhá hovoří o kondenzaci vodních par z atmosféry a z magmatu. [5]

Mezi nejvýznamnější faktory ovlivňující jak jakost, tak i množství vody řadíme srážky, výpar vody, morfologické a geologické poměry, vegetační pokryv, složení půdy a hydrogeologické vlastnosti území.

Klimatické, geologické, hydrogeologické a morfologické poměry patří mezi přírodní faktory, které nelze ovlivnit. Ostatní přírodní faktory jsou méně či více ovlivnitelné zásahem lidské činnosti (např. složení vegetačního pokryvu nebo rozmístění či akumulace vody ve formě nádrží, jezer apod.). [7]

Podzemní voda je daleko kvalitnější než povrchová, díky samočisticí schopnosti horninového prostředí a na rozdíl od povrchových vod jsou její fyzikálně chemické ukazatele méně proměnlivé. [6]

Podzemní vody můžeme hodnotit podle několika ukazatelů, a to například dle teploty, obsahu rozpuštěných látek, obsahu plynů a látek, které se u normálních vod nenalézají. Podle zmíněných ukazatelů rozlišujeme podzemní vody na prosté a minerální.

Podzemní vody prosté jsou charakteristické koncentrací rozpuštěných látek nebo oxidu uhličitého, která je menší než 1000 mg/l. Obsahují zejména kationty vápníku, hořčíku a sodíku, z aniontů jsou nejvíce zastoupeny hydrogenuhličitany, chloridy a sírany. Hodnota pH se pohybuje v rozmezí od 6 do 7. Prosté podzemní vody se využívají zejména k zásobování obyvatelstva vodou, v průmyslu a zemědělství. [5]

Minerální vody obsahují více než 1000 mg/l rozpuštěných látek a oxidu uhličitého. Jejich využití spočívá zejména k léčebným účelům. Pro minerální vody byl vydán

zákon č. 164/2001 Sb., o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích přírodních minerálních vod, přírodních léčebných lázní a lázeňských místech (lázeňský zákon). Tento zákon je doprovázen vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 423/2001 Sb., kterou se stanoví způsob a rozsah hodnocení přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod. [5, 6]

2.3 Organoleptické a fyzikální vlastnosti vody

Organoleptické neboli senzorické vlastnosti vody jsou vlastnosti, které posuzujeme smyslovými orgány. Při rozborech vod se hodnotí pach, chuť, barva, zákal a teplota. Při stanovení teploty, barvy a zákalu můžeme využít také instrumentálních metod, kdežto u stanovení pachu a chuti nikoli. [2]

2.3.1 Teplota

Teplota patří mezi hlavní ukazatele, podle kterých se posuzují vlastnosti a kvalita vod. Z naměřené hodnoty lze například posuzovat agresivitu vody, rozpustnost tuhých látek a plynů. Neoptimálnější teplota vody se pohybuje v rozmezí 8-12 °C (pro lidský organismus platí, že voda teplejší než 15 °C neosvěží a pokud je teplota menší než 5 °C, může dojít při konzumaci k poškození zažívacího traktu). Teplota podzemních vod není závislá na ročním období a může se pohybovat v rozmezí od 0 °C do 100 °C. Oproti tomu teplota povrchových vod se neustále mění během roku dle počasí a ročního období. Podzemní vody jsou charakteristické svou konstantní teplotou. Změna teploty během dne se projeví pouze do hloubky 0,5 m až 1 m, což je charakteristické pouze pro mělké podzemní vody. [2, 6]

V hloubce od 20 m do 30 m se teplota podzemní vody stává téměř stálá a vzrůstá s hloubkou. Mělké vody a prameny podzemních vod se vyznačují teplotou kolem 10 °C. Pokud teplota při vývěru přesahuje 20 °C, řadíme tyto podzemní vody mezi minerální neboli termální. [6, 8]

2.3.2 Elektrolytická konduktivita

Elektrolytická konduktivita je v rozborech nejčastěji označována pod názvem konduktivita. Stanovení konduktivity řadíme mezi základní postupy chemické analýzy vody, pomocí kterých dokážeme odhadnout koncentraci iontově rozpuštěných látek a celkovou mineralizaci vody. Obvykle je označena symbolem κ a její jednotkou je S/m. Při analýze vody se hodnota konduktivity pohybuje v menších hodnotách, proto se udává v mS/m nebo μ S/m.

Konduktivita běžné destilované vody při 25 °C, tedy κ_{25} , se pohybuje od 0,05 mS/m do 0,5 mS/m. Průměrné hodnoty u povrchových a podzemních vod jsou v rozmezí 5 až 50 mS/m. V praxi se konduktivita používá k určení čistoty vody a k odhadu ředění vzorku u některých analýz (například celková tvrdost vody). Konduktivita závisí na koncentraci iontů, jejich nábojovém čísle, pohyblivosti i teplotě. [6]

2.4 Anorganické látky ve vodách

Každý prvek je přítomen ve vodách v různých podobách. O tom, v jaké formě se prvek vyskytuje, rozhoduje hodnota pH, oxidačně-redukční potenciál a komplexotvorné reakce. V přírodních a užitkových vodách jsou přítomny vápník, hořčík, draslík a amoniakální dusík jako kationty, kdežto hydrogenuhličitan, chloridy, sírany dusitany, dusičnany, fluoridy a fosforečnany se vyskytují jako anionty. V neiontové formě se ve vodách nachází bor a křemík.

Rozdělení anorganických látek do skupin kovů, polokovů a nekovů plyne z jejich elektronové konfigurace. [6]

2.4.1 Kovy a polokovy

Ve vodách můžeme stanovit téměř všechny kovy a polokovy z periodické tabulky prvků. Kovy jsou přítomny ve vodách ve formě kationtů nebo aniontů, komplexních aniontů nebo neutrálních molekul. Obě tyto skupiny prvků jsou přítomny ve vodách přinejmenším ve stopovém množství, jejich obsah je ovlivněn přírodními podmínkami, převážně kontaktem vody s horninami a půdou. [6, 8]

Při stanovení znečištění je vyčleněna jedna samostatná skupina, která se nazývá těžké kovy. K těžkým kovům řadíme látky, jejichž objemová hmotnost je větší než 5000 kg/m³. Název těžké kovy se používá k odlišení například od Na, K, Ca a Mg, které se liší biologickým a chemickým chováním.

Další důležitou skupinou jsou esenciální kovy, které jsou specifické svou biologickou funkcí a navíc jsou součástí biomasy organismů. Do této skupiny patří Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Co, Mo, Ni, Fe, W, Se.

Přírodním zdrojem kovů a polokovů jsou nejčastěji okolí rudných nalezišť, kde může být voda obohacena vysokými koncentracemi toxických kovů (Hg, Cd, Pb, As), a vulkanická činnost.

K antropogenním zdrojům řadíme odpadní vody z průmyslových podniků a agrochemikálie. Také atmosférické vody přispívají značnou mírou ke znečištění povrchových vod díky exhalaci ze spalování fosilních paliv a výfukových plynů z motorových vozidel. [6]

2.4.1.1 Sodík a draslík

Oba prvky řadíme mezi základní čtyři kationty pitných a užitkových vod. Patří mezi esenciální prvky, které jsou nezbytné pro lidský život. Lidský organismus rychle vstřebává sodík z pitné vody a vylučuje ho močí z těla ven. Od roku 1960 je sledován škodlivý vliv sodíku ve vodě, jehož koncentrace se neustále zvyšuje díky antropogenní činnosti a může nepříznivě působit na osoby trpící srdečními chorobami, cirhózou jater či hypertenzí. Dokonce byl zjištěn vztah mezi koncentrací sodných kationtů v pitné vodě a hladinou krevního tlaku. [6]

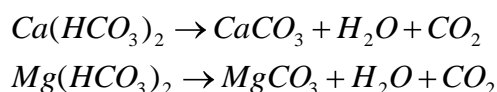
Sodík i draslík se vyskytují v zemské kůře téměř ve stejném množství, asi 2,5 %. Díky zvětrávání hlinitokřemičitanů se dostávají do vody, ve které se vyskytují ve formě Na^+ a K^+ iontů. Pokud se ve vodách nachází větší množství sodíku či draslíku, může to být způsobeno výluhem ze solných ložisek nebo z minerálů, jako je sylvín (KCl), sylvinit (směs NaCl (halit) a KCl (sylvín)) či z tzv. odklizových draselných solí, převrstvujících ložiska kamenné soli. Mezi další zdroje patří odpadní vody z průmyslových výroby, ale i živočišné výkaly. Chlorid sodný se značně využívá v zimním období k posypu komunikací, což způsobuje zvýšení koncentrace sodných kationtů v odpadních i povrchových vodách.

V podzemních vodách se koncentrace pohybuje v jednotkách až desítkách mg/l . Množství sodných iontů převažuje nad obsahem draselných iontů. Sodík i draslík slouží jako hlavní výživa rostlin [6]

2.4.1.2 Vápník a hořčík

Vápník spolu s hořčíkem se vyskytují ve vodách v podobě Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů. Křemičitan a karbonátové horniny obsahující vápník jsou nejčastějším zdrojem vápníku. Koncentrace vápenatých a hořečnatých solí, které mohou být vázány jako hydrogenuhličitan, sírany nebo chloridy, způsobuje tvrdost vody.

Tvrdość karbonátová neboli přechodná je způsobena hydrogeunhličitanem vápenatým nebo hořečnatým. Přechodnou tvrdość lze odstranit zahřátím (převařením), při kterém dochází k rozkladu:

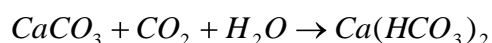


Tvrdość nekarbonátová neboli trvalá je naopak způsobena síranem hořečnatým a vápenatým a jejich chloridy.

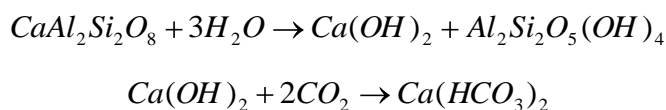
Celková tvrdość vody je dána celkovou koncentrací Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů, tedy součtem obou tvrdośćí. Celková tvrdość se zjišťuje u pitných, podzemních i povrchových vod. [2] Stanovuje se chelatometrickou titrací, jejíž princip bude popsána v kapitole 2.6.3.

Vápník

Vápník v čisté formě se do půd uvolňuje chemickou reakcí kyseliny uhličité s vápencem (resp. CO_2 a H_2O) dle rovnice:



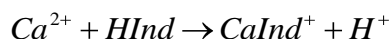
Druhým způsobem uvolňování je rozpouštění sádrovce a extrakce zvětralých hlinitokřemičitanů:



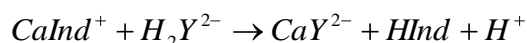
Obsah vápníku v prostých podzemních vodách se pohybuje v desítkách až stovkách mg/l, kdežto u minerálních vod nepřekračuje 1000 mg/l. Obsah vápníku v pitných vodách je kolem 50 mg/l.

Pro určení obsahu samotného vápníku ve vodách se používá atomová absorpční spektrometrie nebo komplexometrická titrace chelatonem 3, která probíhá v alkalickém prostředí o pH 12-13. Alkalické prostředí je nutnou podmínkou vzniku bezbarvého komplexu hydroxidu hořečnatého, který je více stabilní než komplex, který vytváří vápenaté kationty s metalochromním indikátorem. [5, 8]

Nejprve dochází k vytvoření komplexu vápenatých kationů s indikátorem:



Poté reaguje EDTA s volnými Ca^{2+} a následně nastává vytěsnění vápenatých kationtů vázaných v komplexu s indikátorem:



Hořčík

Jednou z nejvýznamnějších vlastností hořčíku je, že se podílí na tvorbě chlorofylu. Do podzemních vod se dostává z magnésitu (MgCO_3), dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) či rozkladem hořečnatých hlinitokřemičitanů. [5, 8]

Průměrná koncentrace Mg^{2+} v podzemních vodách je od jednotek až do několika desítek mg/l, obecně v pitných vodách se obsah hořčíku pohybuje kolem 10 mg/l. Pokud je ve vodě obsaženo vysoké množství Mg^{2+} , jedná se o minerální vody, například Šaratice, u které hodnota koncentrace překračuje 2000 mg/l. Takto vysoký obsah Mg^{2+} způsobuje nahořklou chuť vody.

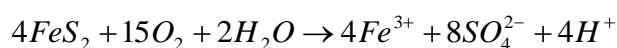
Podíl hořčíku ve vodách bývá o něco menší než podíl vápníku, ovšem existují i vody, kde koncentrace hořčíku překračuje obsah vápníku.

Nejčastější metodou používanou ke stanovení koncentrace hořečnatých iontů bývá atomová absorpční spektrometrie nebo výpočet obsahu z rozdílu hmotnostní koncentrace celkové tvrdosti vody a koncentrace vápníku stanovené komplexometrickou titrací. Další možností je chelatometrické stanovení hořčíku, v prostředí tlumivého roztoku o pH 10, za přítomnosti indikátoru eriochromová čern T, ale nejprve musí být odstraněn vápník šťavelanem. [8]

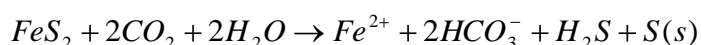
2.4.1.3 Železo

Mezi nejběžnější železné rudy patří pyrit (FeS_2), krevet (Fe_2O_3), magnetovec (Fe_3O_4), siderit (FeCO_3) a limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). V malých koncentracích je železo přítomno u hlinitokřemičitanů. Rozpuštěním uvedených látek, aniž by došlo k chemickým reakcím, se do vody dostává velmi malé množství železa. Proto je nutná přítomnost CO_2 a huminových látek, které napomáhají rozpouštění.

Oxidace pyritu probíhá podle níže uvedené rovnice:



Rozkladu FeS_2 můžeme docílit i vodami, ve kterých je přítomna vyšší koncentrace CO_2 :



Železo se nachází ve vodách v rozpuštěné i nerozpuštěné podobě. Jeho výskyt závisí na pH, oxidačně redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách ve vodě. Pomocí analýz můžeme určit koncentrace celkového železa, jeho rozpuštěných a nerozpuštěných forem a koncentrace železa organicky vázané. Nejčastěji se ve vodách vyskytuje železo jako Fe^{2+} nebo Fe^{3+} . U podzemních a povrchových vod se nachází železo na dně nádrží a jezer v oxidačním stupni II, ale nutnou podmínkou je anoxické neboli bezkyslíkaté prostředí.

Oproti tomu, ve vodách s dostatkem rozpuštěného kyslíku je nejstabilnější formou železa oxidační číslo III. [6]

Železo se nachází ve velmi nízkých koncentracích v přírodních a užitkových vodách. Značně ovlivňuje jejich chuť, barvu a zákal. V podzemních vodách dosahuje koncentrace železa i desítek mg/l. U povrchových vod se běžně pohybuje jeho koncentrace kolem 0,5 mg/l. [5, 6]

K určení koncentrace železa ve vzorku můžeme použít některou z těchto metod: atomovou absorpční spektrometrii, OES-ICP (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), molekulovou absorpční spektrometrii. [8]

2.4.1.4 Mangan

Mangan zpravidla doprovází železné rudy. Manganové rudy se vyskytují v přírodě zejména ve formě burelu (MnO_2), braunitu (Mn_2O_3), hausmanitu (Mn_3O_4), aj. Ve vodách můžeme mangan najít v rozpuštěné i nerozpuštěné podobě. Nejčastěji se vyskytuje v oxidačních stupních II, III, IV, VII a organicky vázaný. Pokud je nepřítomen rozpuštěný kyslík a jiná oxidační činidla, pak je nejstabilnější formou manganu oxidační číslo II. Kdežto v přítomnosti rozpuštěného kyslíku se stává Mn^{II} nestabilní a snadno podléhá oxidaci, hydrolyze a vznikají vyšší oxidy manganu.

Mangan je esenciální prvek, který je důležitý pro rostliny i živočichy. [6] Nedostatek manganu se u rostlin začíná projevovat tvorbou malých tmavých skvrn či chlorózou mezi žilnatinou listu. U některých rostlin se nedostatek projevuje nejprve na mladých listech, ale může tomu být i naopak. První příznaky jsou patrné na poškození tylakoidů, které lze pozorovat elektronovým mikroskopem. [9]

Ve vodách doprovází mangan železo, ale obvykle v menším množství. Vyšší koncentrace manganu než 0,3 mg/l ovlivňují značně chuť vody. Materiál, který přichází do styku s touto vodou, obsahující nerozpuštěné vyšší oxidační stupně manganu, se zbarvuje dohněda. [6]

Mangan se v laboratořích stanovuje oxidací na manganistan nebo také atomovou absorpční spektrometrií. Oxidace na manganistan probíhá v kyselém prostředí za přítomnosti katalyzátoru Ag^+ při vyšších teplotách. Dle intenzity zbarvení roztoku určujeme koncentraci manganu ve vzorku. [8]

2.4.1.5 Ostatní kovy

Ostatní kovy jsou obsaženy ve vodách pouze v nízkých koncentracích, ale i tyto množství jsou velmi důležité pro fungování životních pochodů organismů. Při vyšších koncentracích se tyto kovy stávají toxickými, což se může projevit například v játrech a ledvinách. Mezi tyto kovy řadíme Ag, As, Be, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V. [5]

2.4.2 Nekovy ve vodách

2.4.2.1 Sloučeniny chloru

Obvykle se ve vodách stanovují nejčastější formy chloru, jako je elementární chlor, chloridy, chlornany, kyselina chlorná a chloraminy. Chloridy jsou nejrozšířenější formou sloučenin chloru ve vodách a navíc jsou velmi biologicky a chemicky stabilní. [8]

Chloridy

Chloridy patří mezi základní anionty obsažené v přírodních a užitkových vodách. Ve vodách se vyskytují jako jednoduchý ion Cl^- . Průměrná koncentrace v podzemních vodách se pohybuje v jednotkách až desítkách mg/l, pitná voda podzemního původu má 24 mg/l a povrchového původu pouze 10 mg/l. Pokud se v přírodní vodě nachází větší množství chloridů, poukazuje to na případné znečištění splaškovými a odpadními vodami. Chloridy obsažené ve vodách nejsou pro člověka škodlivé, ale ovlivňují jakost vody.

Ke stanovení obsahu chloridů ve vodách se nejčastěji používá argentometrická titrace podle Mohra nebo merkurimetrická metoda. [6, 8]

Koncentraci chloridů lze stanovit i kapilární elektroforézou, která bude popsána v kapitole 2.6.5.

2.4.2.2 Sloučeniny síry

Síra se ve vodách vyskytuje buď ve formě organických či anorganických sloučenin. K nejčastějším anorganickým sloučeninám síry řadíme sulfan, sulfidy, thiokyanatany, thiosírany, siřičitany a sírany. Nejvýznamnějšími sloučeninami síry jsou sírany a sulfidy (včetně sulfanu). Nejčastějšími organickými sloučeninami obsahujícími síru jsou bílkoviny, thioly či sulfosloučeniny obsahující organicky vázanou síru. [6]

Sírany

Sírany patří spolu s hydrogenuhličitanu, chloridy a popřípadě dusičnany mezi hlavní anionty přírodních vod. Ve vodách se vyskytuje převážně v rozpuštěné formě v podobě síranového aniontu.

Mezi zdroje síranů řadíme minerály jako sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a anhydrit (CaSO_4). Dalším přírodním zdrojem síry jsou důlní vody, které obsahují velké množství síranů, díky oxidaci sulfidických rud (hlavně pyritu).

Obsah síranů v podzemních a povrchových vodách se pohybuje od 10 mg/l do 100 mg/l, na rozdíl od minerálních vod, jejichž koncentrace může přesahovat i tisíce mg/l. Voda obsahující vysokou koncentraci síranů a zároveň i vyšší koncentraci sodíku a hořčíku může působit na lidský organismus jako laxativum (projímadlo). Sírany jsou charakteristické tím, že urychlují korozi materiálu a ovlivňují organoleptické vlastnosti vody. [6]

Ke stanovení síranu se používají analytické metody jako je chromatografie, gravimetrie, odměrná analýza a kapilární elektroforéza. Méně často se využívá spektrofotometrie, polarografie či nefelometrická metoda. [2] Princip kapilární zónové elektroforézy bude vysvětlen v kapitole 2.6.5.

2.4.2.3 Sloučeniny dusíku

Dusík řadíme mezi nejvýznamnější makrobiogenní prvek, který patří do skupiny nutrientů, které jsou nedílnou součástí vývoje mikroorganismů. Díky svým vlastnostem se uplatňuje při biologických procesech odehrávajících se v podzemních, povrchových i odpadních vodách a hlavně v biologickém čištění a úpravě vod. [6]

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Ve vodách se objevují dusíkaté látky jako dusičnany, dusitany, amoniakální dusík (ve formě NH_3 a NH_4^+) a sloučeniny, které mají organicky vázaný dusík. Pomocí chemických reakcí se koncentrace dusíku stanovuje jako celkový dusík, který je tvořen součtem anorganicky vázaného a organicky vázaného dusíku. [2, 6]

Dusičnany

Nitrifikací amoniakálního dusíku vznikají sekundárně dusičnany, které jsou posledním stupněm rozpadu dusíkatých organických látek. Druhým zdrojem dusičnanů jsou zemědělská hnojiva, která se používají k obhospodařování půd. Dusičnany řadíme mezi čtyři hlavní anionty nacházející se téměř u všech druhů vod. Vyskytují se ve vodách v podobě NO_3^-

a jejich koncentrace ve srážkových vodách se pohybuje od několika desetin až do jednotek mg/l NO_3^- , v podzemních vodách jednotek až stovek mg/l NO_3^- a povrchové vody až do stovek mg/l NO_3^- (odpadní průmyslové vody). [6, 8]

V podzemních vodách je koncentrace dusičnanů ovlivněna genezí. V některých oblastech ČR se vyskytují podzemní vody obsahující vysoké koncentrace dusičnanů. Do těchto oblastí se řadí jihomoravský region (kolem Znojma), kde se koncentrace dusičnanů pohybuje okolo 66 mg/l. Kdežto v Českých Budějovicích obsah dusičnanů překračuje sotva 45 mg/l. Koncentrace dusičnanů v podzemních vodách je nejvíce ovlivněna klimatickým a půdním charakterem oblasti, ve které se vyskytuje.

Oblasti s borovými lesy, s písčitou a dobře provzdušněnou půdou obsahují v podzemních vodách velké množství dusičnanů a dusitanů. To je způsobeno nitrifikačními bakteriemi a bakteriemi, které fixují elementární dusík ve svrchních vrstvách půdy.

V přírodních vodách se koncentrace mění v závislosti se změnou vegetačních období. Maximální koncentrace dusičnanů, kdy dochází k vyluhování dusičnanů z půd, nastává v mimo vegetačním neboli zimním období. Naopak v letním období se obsah snižuje na minimum, což je způsobeno odčerpáváním dusíku vegetací. [6]

Koncentrace dusičnanů v pitné vodě je limitována a řadí se mezi základní stanovení jakosti vody. Stanovení může být prováděno potenciometricky s použitím iontově selektivní elektrody, iontovou chromatografií, fotometrií v UV oblasti, měřením absorpce při několika vlnových délkách v UV oblasti, polarograficky, kapilární elektroforézou nebo izotachoforézou. [2, 8] Princip kapilární elektroforézy je popsán v kapitole 2.6.5.

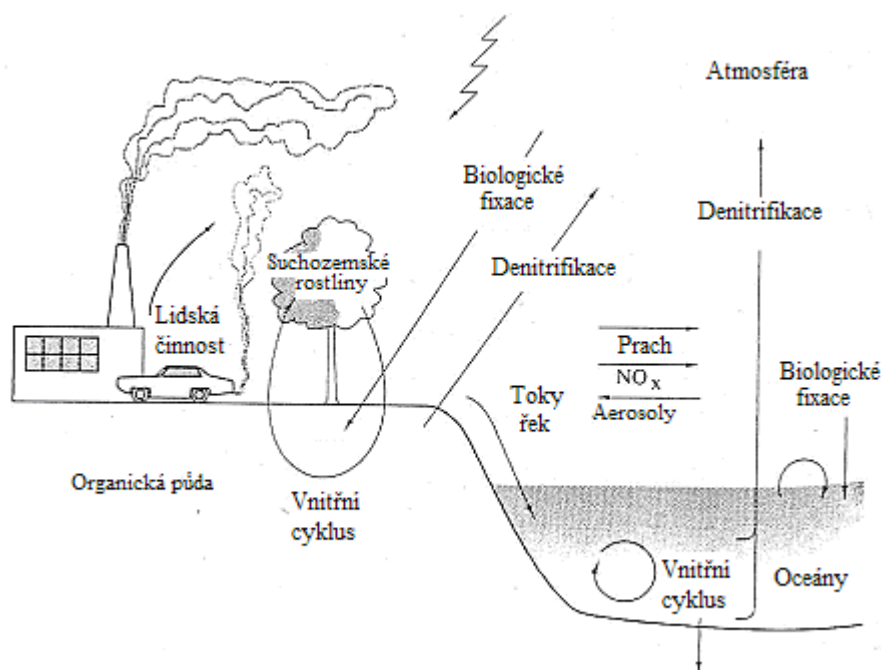
Dusitany

Vznikají redukcí dusičnanů či biologickou oxidací amoniakálního dusíku v cyklu dusíku. Dusitany nejsou obsaženy v čistých vodách nebo jsou jen v nepatrném množství. Pokud koncentrace dusitanů dosahuje několika jednotek mg/l, jedná se o silně znečištěné vody. Dusitany slouží jako indikátory fekálního znečištění u podzemních i u pitných vod. Mohou vznikat chemickou redukcí dusičnanů kovy (Fe^{II} , Mn^{II}) nebo ve vodách stagnujících v kovovém potrubí. Vyšší koncentrace dusitanů se objevují ve vodách, kde probíhá intenzivně chov ryb. Dusitany jsou však pro ryby toxické a mohou být důvodem masového úhynu ryb. Předpokládalo se, že toxicky působí pouze nedisociovaná molekula HNO_2 , nikoli dusitanový anion, ale toto tvrzení se nepotvrdilo. [6]

Dusitany vznikají redukcí dusičnanů při dezinfekci vody UV-zářením, objevují se také v odpadních vodách průmyslových podniků, například z výroby barviv, obrábění kovů, při popouštění oceli a podobně. [2, 6, 8]

Ve vodách jsou dusitany nestálé. Nejvyšší mezní hodnota dusitanů v pitných vodách je dána vyhláškou MZd č. 252/2004 Sb., která ji stanovuje na 0,50 mg/l. Při vyšších koncentracích jsou dusitany toxické pro lidský organismus, neboť způsobují methemoglobinémii. Methemoglobinémie je fyziologická porucha zapříčiněná vysokou koncentrací methemoglobinu v krvi. Methemoglobin vzniká reakcí krevního barviva hemoglobinu s vyšší koncentrací dusitanů v zažívacím traktu, za přítomnosti bakterií s nitrátreduktasovou aktivitou, což způsobuje oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} . Vzniklý methemoglobin, není schopný na sebe vázat kyslík, tudíž dochází ke snížení obsahu kyslíku. [2, 3, 6, 8]

Dusitany se stanovují pomocí kyseliny dusité, která diazotuje aromatické aminolátky. Vzniklé diazoniové soli jsou následně kopulovány s arylaminem za tvorby azobarviva. Ke stanovení obsahu dusitanů v analyzovaném vzorku se v laboratořích používá nejčastěji metoda s N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamin-dihydrochloridem (NED-dihydrochloridem), která je popsána v následující kapitole 2.6.1. [2, 8]



Obrázek 2: Globální cyklus dusíku. [3]

Amoniakální dusík

Vyskytuje se ve všech druzích vod, a to ve formě disociované NH_4^+ (neboli amonium) nebo nedisociované $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. To, která forma převažuje, závisí na hodnotách pH a teplotě vody. [2, 8]

Při stanovení koncentrace se používá tzv. celkový obsah dusíku N_{amon} , který udává součet koncentrací obou forem, disociované i nedisociované dohromady. Výsledek se udává ve hmotnostní koncentraci, tedy v mg/l. [6, 8]

Koncentrace u přírodních vod bývá velmi malá, jen pár desetin mg/l, u splaškových vod se pohybuje kolem desítek mg/l a u odpadních vod, z průmyslových a zemědělských podniků se pohybuje ve stovkách mg/l až jednotkách g/l. Pitná voda může obsahovat dle zákona č. 252/2004 Sb. maximální množství 0,50 mg/l. [2, 8]

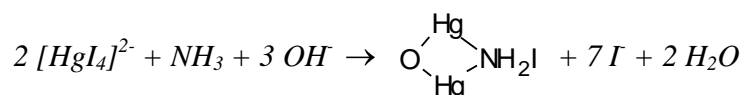
Amoniakální dusík vzniká jako primární produkt rozkladu organických dusíkatých látek jak rostlinného, tak i živočišného původu, proto se nachází především v kalové, splaškové odpadní vodě a v odpadních vodách ze zemědělských podniků. Naproti tomu mezi zdroje anorganického původu řadíme hlavně dusíkatá hnojiva, která podmiňují výskyt amoniakálního dusíku jak v podzemních, tak i v povrchových vodách.

Amoniakální sloučeniny řadíme mezi indikátory fekálního znečištění, zejména v podzemních vodách, které je způsobeno živočišným odpadem. [6]

Předpokládá se, že ve větších hloubkách u podzemních vod se vytváří sekundární amonné sloučeniny díky redukci dusičnanů, které jsou v kontaktu s vodou a minerály obsahujícími železnatý a manganatý ion. Amonné sloučeniny nacházejí využití při chloraminaci vody. [6]

Ke stanovení obsahu amoniakálního dusíku se používají spektrofotometrické, odměrné nebo potenciometrické metody. [2]

Mezi spektrofotometrické metody používané ke stanovení amoniakálního dusíku řadíme Nesslerovu metodu, která se využívala více jak sto let. Princip této metody byl založen na reakci amoniaku v alkalickém prostředí tetrajodortu'natanu sodného, při kterém se vytvářel oxidimerkuriaminjodidu. [2, 8]



Stanovení indofenolovou metodou bude popsáno v kapitole 2.6.2.

2.4.2.4 Oxid uhličitý a jeho iontové formy

Uhličitanový systém (CO_2 , HCO_3^- a CO_3^{2-}) je jedním z nejdůležitějších protolytických systémů odehrávajících se v přírodních vodách. Ovlivňuje složení vody, její vlastnosti (hodnotu pH, neutralizační a tlumivou kapacitu), ale také všechny procesy úpravy vod (například odmanganování). [6] Neutralizační kapacita bude popsána v kapitole 2.6.4.

Oxid uhličitý

V přírodních vodách může být oxid uhličitý původu biogenního, atmosférického či hlubinného. V půdě se jeho koncentrace může vyskytovat až ve stonásobném množství v porovnání s ovzduším, kde se nachází pouhá 3 %. Oxid uhličitý v půdním vzduchu je jak biogenního charakteru tak i hlubinného. Hlubinný oxid uhličitý vzniká z plyných výronů magmatu jeho ochlazováním. [6]

Ve vodách se vyskytuje rozpuštěný v molekulární formě jako volně hydratovaná molekula. V povrchových vodách se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí několika desítek až jednotek mg/l. V podzemních vodách se nachází v daleko vyšších koncentracích, však nejbohatší na oxid uhličitý jsou minerální vody, u kterých koncentrace může dosahovat až několik tisíc mg/l, které pak nazýváme kyselky. [6]

Hydrogenuhličitaný

Hydrogenuhličitaný jsou běžně přítomny v přírodních vodách, kde vznikají působením CO_2 a H_2O při chemickém zvětrávání hlinitokřemičitanů, nebo reakcí CO_2 s uhličitanovými minerály.

V málo mineralizovaných vodách většinou převládají nad ostatními anionty, a proto tyto vody bývají nazývány hydrogenuhličitanové. Koncentrace hydrogenuhličitanů v prostých podzemních vodách a povrchových se pohybuje v desítkách až stovkách mg/l, v minerálních vodách dokonce až v tisících mg/l. Hydrogenuhličitaný i s oxidem uhličitým značně ovlivňují chuť vody a mnohdy i zakrývají nežádoucí chuť, které byly způsobeny jinými prvky. [5, 6]

Uhličitaný

Uhličitaný se vyskytují zejména u užitkových a provozních vod, které byly upraveny odkyselováním či změkčováním. V podzemních a povrchových vodách se zpravidla nevyskytují. [5]

2.5 Organické látky ve vodách

Organické látky jsou přítomny ve všech vodách a můžeme je rozdělit na přírodní a antropogenní. Přírodní organické látky v podzemních a povrchových vodách bývají označovány pod zkratkou NOM (Natural occurring organic matter), nebo jako DOM (dissolved organic matter). Jde o látky obsahující větší množství huminových kyselin, fulvokyselin, sacharidů a podobně.

Organické látky antropogenního charakteru se dostávají do odpadních vod z průmyslu, zemědělství a skládek odpadu.

Všeobecně organické látky ovlivňují chuť, pach, barvu, pěnivost vody a některé mohou mít na organismy teratogenní (způsobující vznik vrozených vývojových vad), karcinogenní, mutagenní a jiné účinky. [6]

V podzemních a pramenitých vodách se vyskytují organické látky pouze v nízkých koncentracích, vyšší koncentrace se nacházejí v bažinných oblastech. [5]

2.5.1 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Chemická spotřeba kyslíku udává hmotnostní koncentraci kyslíku, která je přímo úměrná spotřebě oxidačního činidla, kterého je třeba na oxidaci látek. Klíčovou skupinu těchto látek tvoří organické sloučeniny. CHSK se udává v mg/l, ale u odpadních vod se pohybujeme až v g/l.

CHSK se stanovuje při rozbořech pitné vody, slouží ke kontrole a hodnocení jakosti povrchových vod a také je ukazatelem kyslíkového režimu u odpadních vod. V dnešní době se používají ke stanovení chemické spotřeby kyslíku dvě oxidační činidla, manganistan draselný (CHSK_{Mn}) nebo dichroman draselný (CHSK_{Cr}). Zmíněné metody probíhají v kyselém prostředí, ale liší se dobou oxidace a teplotou při oxidaci. Dichromanová metoda je účinnější než manganistanová. [2, 8]

V laboratořích se ke stanovení CHSK v přírodních a pitných vodách používá manganistanová metoda, která je jednoduchá na provedení, nedochází při ní k velké spotřebě titračního činidla a není časově náročná jako dichromanová. Nevýhodou je pouze nízký stupeň oxidace.

U pramenitých vod CHSK_{Mn} nepřekračuje 1 mg/l, ale běžně obsahuje jen desetiny mg/l kyslíku. [5]

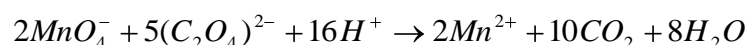
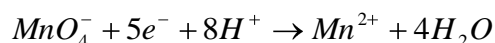
Chemická spotřeba kyslíku manganistanovou metodou (CHSK_{Mn})

Původní název této metody zněl Kubelova metoda. CHSK_{Mn} můžeme uplatnit pouze pro analýzu pitných a podzemních vod, nikoli pro odpadní vody.

Stanovení spočívá v oxidaci látek manganistanem draselným v kyselém prostředí kyseliny sírové. Oxidace probíhá zahřátí vzorku, po dobu 10 minut, na vodní lázni, při teplotě 96 °C až 98 °C. Množství manganistanu, které bylo spotřebováno na oxidaci, zjistíme manganometrickým stanovením. To znamená, že k reakčnímu roztoku přidáme známé množství šťavelanu sodného, jehož přebytek určíme titrací roztokem manganistanu.

Výhodou manganistanové metody je schopnost stanovit i koncentrace, které se pohybují pod 1 mg/l. [6, 8]

Stanovení CHSK_{Mn}, lze zapsat následujícími rovnicemi:

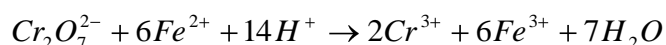
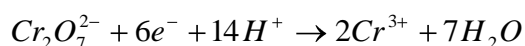


Chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou (CHSK_{Cr})

Principem CHSK_{Cr} je oxidace organických látek dichromanem draselným za přítomnosti dusičnanu stříbrného, který působí jako katalyzátor, v kyselém prostředí kyseliny sírové, po dobu dvou hodin, při teplotě 150 °C. Chloridy, které jsou oxidovány při reakci na Cl₂, způsobují pozitivní chybu při CHSK_{Cr}. Tuto chybu lze odstranit maskováním chloridů pomocí síranu rtuťnatého.

Nezreagovaný dichroman se stanovuje síranem diamonno-železnatým na indikátor ferroin., nebo také lze použít spektrofotometrického stanovení. Při CHSK_{Cr} dochází k oxidaci více než 90 % organických látek. [6, 8]

Při oxidaci dochází k redukci dichromanových iontů na chromité ionty. [8] Celou metodu lze shrnout do následujících rovnic:



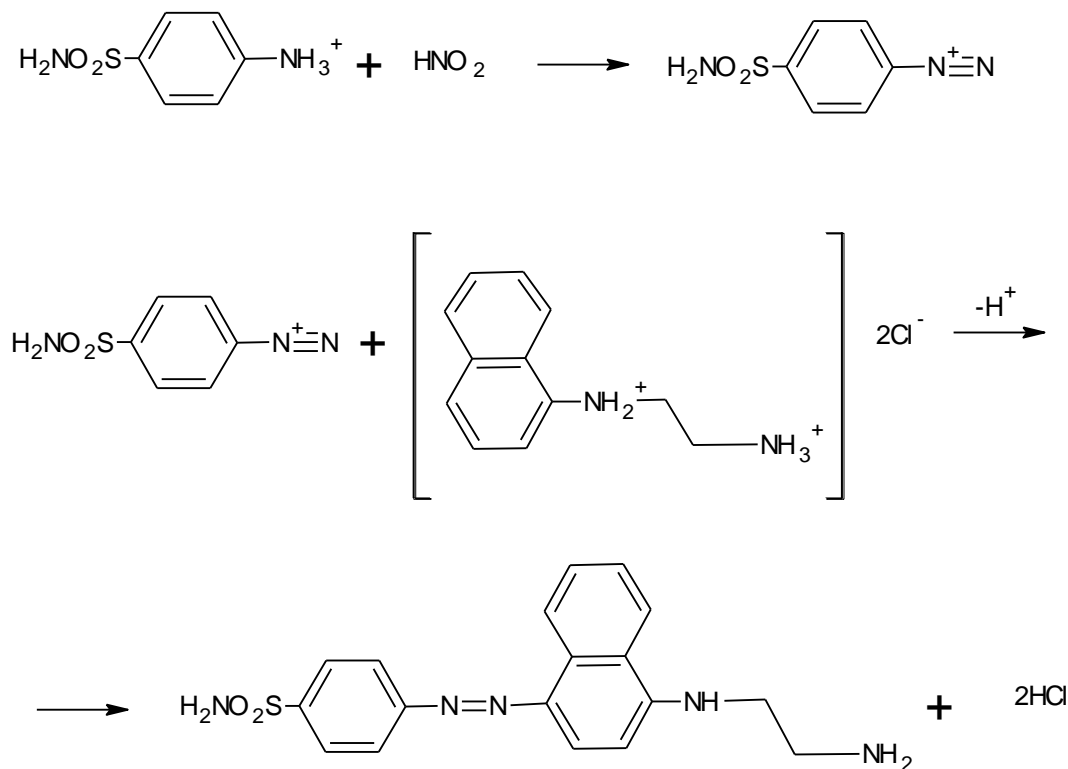
2.6 Stanovení různých anorganických látek

2.6.1 Spektrofotometrické stanovení dusitanů

Dle ČSN EN 26777 (stanovení dusitanů) se k diazotaci používá amid kyseliny sulfanilové a ke kopulaci NED-dihydrochlorid. Princip metody spočívá v převedení amidu kyseliny

sulfanilové (4-aminobenzen-sulfanylamid) kyselinou dusitou na diazoniovou sůl v prostředí kyseliny fosforečné. Vzniklá diazonová sůl je následně kopulována s NED-dihydrochloridem neboli N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamin-dihydrochloridem na červené azobarvivo. Spektrofotometrické stanovení se provádí při vlnové délce 540 nm. [2, 8]

Schéma reakce:

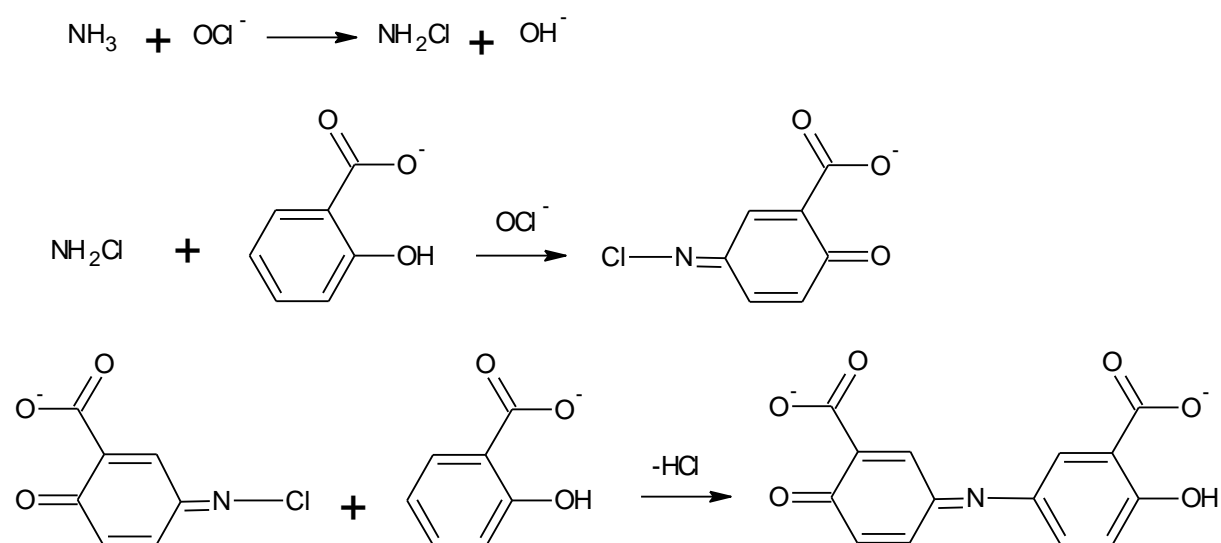


Obrázek 3: Spektrofotometrické stanovení dusitanových iontů. [8]

2.6.2 Spektrofotometrické stanovení amonných iontů indofenolovou metodou

Metoda je založena na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu, při které vznikají sloučeniny indofenolového charakteru. V alkalickém prostředí dochází k disociaci na indofenolové barvivo, které se vyznačuje intenzivně modrým zbarvením. Reakce probíhá za přítomnosti katalyzátoru nitroprusidu sodného. Aby se předešlo rušivým vlivům některých látek, hlavně vápníku a hořčíku, přidává se citronan sodný, který je zamaskuje. Vzniklou sloučeninu lze stanovit spektrofotometricky, při 655 nm. [2, 8]

Reakce probíhá dle rovnice:



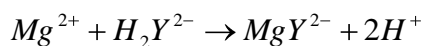
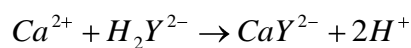
Obrázek 4: Spektrofotometrické stanovení amoniakálních iontů. [8]

2.6.3 Stanovení celkové tvrdosti vody chelatometrickou titrací

Celková tvrdost vody se stanovuje komplexometrickou titrací, při které se používá jako titrační činidlo chelaton 3 neboli EDTA (dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové). Konec titrace určujeme pomocí metalochromního indikátoru eriochromová čern T. Tento indikátor vytváří s vápenatými a hořečnatými ionty vínově červený komplex v prostředí amoniakálního pufru (pH 10).

Chelaton 3 nejprve reaguje s vápenatými a hořečnatými ionty, které se vyskytují volně v roztoku. Poté dochází k „vytěsnění“ nejprve vápenatých, a poté hořečnatých iontů vázaných indikátorem. [2, 8]

Bod ekvivalence je charakterizován barevným přechodem z vínově červené do stabilně modrého zbarvení roztoku. Barevný přechod lze znázornit následujícími rovnicemi:



2.6.4 Stanovení celkové alkality

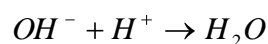
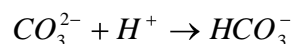
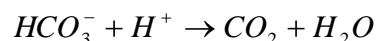
Alkalita

Alkalita je definována jako schopnost vázat na sebe ekvivalentní množství kyseliny. Tuto schopnost mají některé složky ve vodách, zejména kationty a anionty slabých kyselin. Mezi ně lze zařadit například hydrogenuhlíčitany, uhličitany a podobně. V podstatě je alkalita množství silné kyseliny, které je třeba k náhradě zmiňovaných aniontů.

Celková alkalita je pak dána spotřebou kyseliny, která je přímo úměrná celkovému obsahu ve vodě. V přírodních vodách je tvořena převážně hydrogenuhlíčitany kovů alkalických zemin. Prakticky odpovídá koncentraci hydrogeunličitanových iontů ve vodě a její hodnota bývá přibližně identická s přechodnou tvrdostí. [5]

Zjevná alkalita je podíl celkové alkality, který odpovídá množství kyseliny, jenž je třeba pro snížení pH na 8,3. Zvýšená hodnota pH je způsobena přítomností uhličitánů a hydroxidů. [5]

Alkalita je tvořena zejména anionty jako HCO_3^- , CO_3^{2-} a OH^- , které se stanovují titrací do pH 4,5. [3] Při titraci se odehrávají následující reakce:

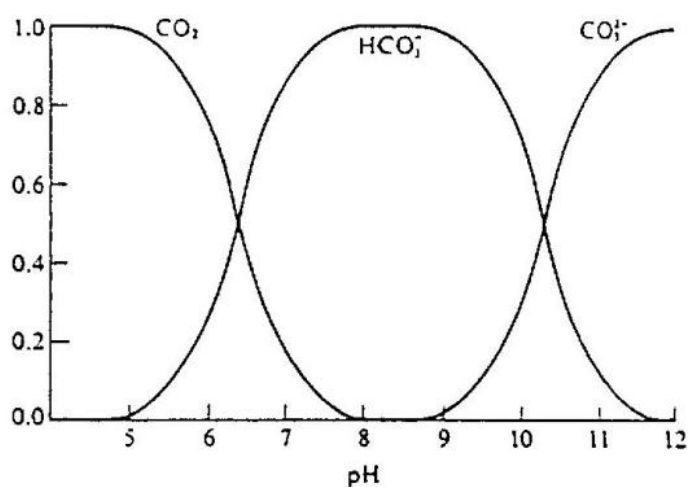


Neutralizační kapacita

Neutralizační kapacita je definována jako látkové množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady v mmol, které je třeba na 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH. Podle hodnoty pH, která se může zvyšovat nebo snižovat, rozeznáváme neutralizační kapacitu kyselinovou (KNK) a zásadovou (ZNK). [6, 7] Vybranou hodnotu pH udává u neutralizační kapacity index, například $KNK_{8,3}$. Hodnotu pH zvolíme dle účelu využití vod. Například u odpadních vod je důležitá neutralizační kapacita do pH 7, na kterou jsou navrhovány parametry neutralizačních procesů. Neutralizační kapacita je tedy schopnost vody na sebe vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty.

U pitných, podzemních a užitkových vod je tlumivým systémem oxid uhličitý, hydrogenuhlíčitany a uhličitany. Přechody mezi těmito formami jsou funkcí pH. U přírodních a užitkových vod je nejdůležitější uhličitánový systém, kde se bod ekvivalence obvykle nachází při pH 4,5 a 8,3. Při pH 4,5 se všechen oxid uhličitý bude vyskytovat ve formě volného oxidu uhličitého, kdežto při pH 8,3 bude veškerý oxid uhličitý přeměněn

na hydrogenuhličitany. Podle hodnoty pH se posuzuje, jestli bude titrace prováděna kyselinou nebo zásadou. [6, 8]



Graf 1: Distribuční diagram systému CO_2 , HCO_3^- a CO_3^{2-} ve vodě. [3]

Stanovení $\text{KNK}_{4,5}$

Hodnota pH u přírodních a užitkových vod se pohybuje od 4,5 až do 8,3, proto se obvykle stanovuje kyselinová kapacita $\text{KNK}_{4,5}$.

KNK stanovujeme titrací roztokem kyseliny chlorovodíkové do pH 8,3 nebo 4,5. Bod ekvivalence můžeme určit pomocí pH-metru nebo barevného indikátoru. Potenciometrická titrace se používá u vzorků, které jsou zakalené či nějak zbarvené. Při určování bodu ekvivalence vizuálními indikátory se při $\text{KNK}_{4,5}$ používá indikátor bromkrezolová zeleň. Konec titrace je indikován barevným přechodem ze zelenomodrého zbarvení na žluté. [8]

2.6.5 Kapilární zónová elektroforéza

Kapilární elektroforéza je separační metoda, která je založená na rozdílné pohyblivosti iontů v roztoku elektrolytu ve stejnosměrném elektrickém poli. Základní části instrumentální techniky pro elektroforézu tvoří zdroj vysokého napětí, zásobník se základním elektrolytem a detekční systém. Princip metody spočívá v elektroforetickém dělení, které probíhá v kapiláře, a následné detekci aniontů při patřičných vlnových délkách. [10, 11]

Kapilára je vyrobena z taveného křemene, její průměr se pohybuje v desítkách až stovkách mikrometrů a délka bývá 10 cm až 1 m. Kapilára je místem, kde dochází k transportu analytu a separaci iontů. Její význam také spočívá v propojení dvou nádobek.

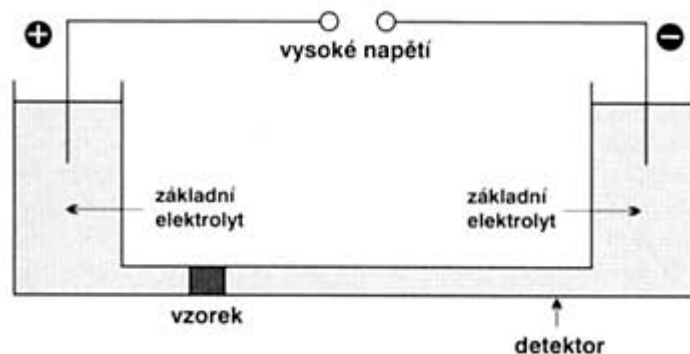
V roztoku elektrolytu, jehož složení je konstantní po celé délce migrační dráhy, jsou umístěny elektrody, které přivádí elektrické napětí. Kapilára, která je naplněna elektrolytem, vnese roztok analyzovaného vzorku z jedné nádoby (pouze menší sloupeček). Poté se vrací do nádoby s elektrolytem a zapne se zdroj vysokého napětí. Dle pohyblivosti částic dochází k separaci. Na opačném konci kapiláry je umístěn detektor, který zaznamenává průchod částic. K detekci může být využívána například absorpce tenkého svazku monochromatického světla procházejícího kapilárou. Při průchodu iontů dochází ke změně signálu a na časové ose se objeví píky. Čím je tyto píky vyšší a užší, tím se účinnost separace zvyšuje. [10]

Doprovodným jevem je osmotický tok neboli elektroosmóza, která vzniká díky nabíjení povrchu kapiláry. Povrch křemenných kapilár je tvořen silanovými skupinami, které se nabíjejí záporně v alkalickém prostředí.

Nejvhodnější detektory pro kapilární elektroforézu jsou optické detektory (UV-VIS, fluorescenční, hmotnostní a elektrochemický).

Kapilární elektroforézu lze použít ke stanovení biomolekul, farmaceutických materiálů, agrochemikálií, v soudní lékařství, a podobně. Největší využití nachází ve stanovení anorganických aniontů v pitných a povrchových vodách. Obvykle se stanovují převážně dusičnany, chloridy, fluoridy, sírany a popřípadě i fosforečnany.

Výhodou této metody je, že je rychlejší a levnější než iontová chromatografie, má vyšší rozlišení, vystačí si s minimálním množstvím vzorku a spotřebujeme menší množství činidla. Největší výhodou je odolnost křemenné kapiláry, kterou můžeme promýt po každé analýze. [11]



Obrázek 5: Schéma kapilární zónové elektroforézy. [10]

2.6.6 Hmotnostní spektrometrie s induktivně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s induktivně vázaným plazmatem je známa pod zkratkou ICP-MS, která vyplývá z anglického překladu Inductively Coupled Plasma-Mass Spektrometry. [12]

ICP-MS se skládá z několika konstrukčních prvků, mezi nejvýznamnější části patří systém zmlžování vzorků, hlavice ICP, které zajišťují transport vzorku a jeho ionizaci, dále odběr iontů z plazmatu, iontový filtr a iontový detektor. [13]

Princip této metody je založen na detekci a kvantitativním hodnocení kladně nabitých iontů jednotlivých prvků. Před vstupem do detektoru musí být atomy prvků převedeny do iontové formy M^+ . Toho dosáhneme v prostředí vysokofrekvenční plazmy při teplotách pohybující se v rozmezí 6000 až 8000 K. Vytvořené ionty, částice bez náboje a fotony jsou pomocí štěrbin přiváděny do vysokého vakua, kde dochází k oddělení fotonů a nenabitých částic. Systém, který obsahuje reakční a kolizní celu, je schopen oddělit různé druhy asociátů. Tyto asociáty mohou způsobit izobarickou interferenci neboli výskyt částic se stejným poměrem hmotnosti ku náboji. Svazek kladně nabitých iontů je poté přiváděn do kvadrupólového detektoru. Význam kvadrupólu spočívá v dělení částic podle relativní atomové hmotnosti a velikosti náboje. Kvadrupólový detektor se skládá ze čtyř paralelních kovových tyčí o průměru 10 mm a délce přibližně 30-40 cm, na které se přivádí elektrické napětí obsahující stejnosměrné a vysokofrekvenční střídavé složky. Cílem je, aby protilehlé tyče měly stejnou polaritu. Ionty vstupující do kvadrupólu se rozkmitají působením elektromagnetického pole. Poté, co částice proletí kvadrupólem dopadnou na detektor, kterým bývá nejčastěji elektronásobič. Počet dopadajících iontů je zaznamenán počítačem. [12]

Hmotnostní spektrometrie má řadu výhod, jimiž jsou jednoduchá a jednoznačná spektra, nízká mez detekce či dostačující rozlišovací schopnost. Iontový zdroj, indukčně vázané plazma, zabezpečuje celkovou disociaci vzorku za atmosférického tlaku.

ICP-MS se v současnosti využívá k prvkovým analýzám, které se používají při rozborech vod, analýze vzorků životního prostředí, v geologii, metalurgii a medicíně. [13]

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Tabulka 1: Chemikálie, které byly použity k analýzám.

Látka	Výrobce + stát	Čistota
Salicylan sodný	SIGMA-ALDRICH [®] , Čína	p. a.
Dihydrát citronanu trisodného	SIGMA-ALDRICH [®] , Čína	p. a.
Nitroprusid sodný	SIGMA-ALDRICH [®] , Čína	p. a.
Hydroxid sodný	LACH-NER, ČR	p. a.
Dihydrát dichlorisokyanuratanu sodného	SIGMA-ALDRICH [®] , USA	p. a.
Kyselina fosforečná	LACHEMA, ČR	p. a.
4-aminobenzen-sulfonamid	FLUKA, Čína	p. a.
NED dichlorid	MERCK, Německo	p. a.
Kyselina chlorovodíková	LACH-NER, ČR	p. a.
Kyselina sírová	MERCK, Německo	p. a.
Manganistan draselný	LACH-NER, ČR	p. a.
Šťavelan sodný	MERCK, Německo	p. a.
Eriochromová čern T	FLUKA, Švýcarsko	p. a.
Amoniak	LACH-NER, ČR	p. a.
Chlorid amonný	LACHEMA, ČR	p. a.
EDTA	FLUKA, Švýcarsko	p. a.
Calcium ion standard solution	FLUKA, Švýcarsko	p. a.
Kyselina dusičná	MERCK, Německo	p. a.

3.2 Použité přístroje

- pH-kombinována elektroda s externím teplotním čidlem SENTIX 41 (WTW, Německo)
- pH 540 GLP (WTW, Německo)
- Standardní vodivostní cela TETRACON 325 (WTW, Německo)
- LF 538 (WTW, Německo)

- Hmotnostní spektrometr s induktivně vázaným plazmatem Agilent 7500 (Agilent, Japonsko)
- Kapilární elektroforéza Agilent G1602A (Agilent, Německo)

3.3 Příprava alternativních činidel

3.3.1 Alternativní činidla pro stanovení amonných iontů

Následující činidla byla připravena odbornými pracovníky dle normy ČSN ISO 7150-1. Vždy první stanovení jsem pro srovnání prováděla mnou připravenými činidly. K dalším jsem využila nejen z ekonomických důvodů činidla připravena pracovníky laboratoře.

Vybarvovací činidlo

V odměrné baňce o objemu 1000 ml bylo rozpuštěno 130 g salicylanu sodného ($C_7H_5O_3Na$) a 130 g dihydrátu citronanu trisodného ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) v destilované vodě. Odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou na objem asi 950 ml a poté bylo přidáno asi 0,950 g dihydrátu nitrosopentakynoželezitanu sodného (nitroprusid sodný, $[Fe(CN)_5NO] Na_2 \cdot 2H_2O$). Nakonec byla odměrná baňka doplněna až po rysku destilovanou vodou. Zásobní roztok byl uchován v lahvi z hnědého skla. [14]

Dichlorisokyanuratan sodný (DIK)

Navážka 32 g hydroxidu sodného byla rozpuštěna v 500ml destilované vody. Roztok byl ponechán ke zchlazení na laboratorní teplotu a pak byly přidány 2 g dihydrátu dichlorisokyanuratanu sodného ($C_3N_3O_3Cl_2 \cdot Na \cdot 2H_2O$). Roztok byl po rozpuštění kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 1000 ml a doplněn destilovanou vodou až po rysku. Zásobní roztok dichlorisokyanuratanu byl uchován v láhvi z hnědého skla. [14]

3.3.2 Alternativní činidla pro přípravu dusitanových iontů

Činidla ke spektrofotometrickému stanovení dusitanů byla připravena odbornými pracovníky zdravotního ústavu dle normy ČSN EN 26777.

Vybarvovací činidlo

Do kádinky, ve které byla připravena směs 100 ml 85% kyseliny fosforečné o koncentraci 15 mol/l a 500 ml destilované vody, bylo rozpuštěno 40 g 4-aminobenzen-sulfonamidu ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$). V takto připraveném roztoku byly rozpuštěny 2 g NED dichloridu

a následně byl roztok kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 1000 ml a doplněn po rysku destilovanou vodou. [15]

3.4 Odběr vzorků

Odběry vzorků probíhaly na čtyřech různě situovaných místech, vždy jednou měsíčně, po dobu jednoho roku a to v termínu od 15. 4. 2012 do 25. 3. 2013. Odebrané vzorky sloužily k prvkové analýze sodných, draselných, vápenatých a hořečnatých kationtů, ke stanovení obsahu dusičnanů, dusitanů, amonných iontů, chloridů, síranů, a také ke stanovení celkové alkality, tvrdosti vody a CHSK_{Mn} . Přímou při odběru byla změřena teplota vody rtuťovým teploměrem. Zbýlá stanovení byla provedena do 24hodin od odběru vzorku v laboratoři Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě na pracovišti v Olomouci. Vzorky byly odebrány do PE vzorkovnice s minimálním volným prostorem a udržovány v chladu v lednici při teplotě maximálně 5 °C.

První odběrové místo, **Kubitova studánka** (bod A viz obr. 6) se nachází asi 4,3 km jihozápadním směrem od obce Kostelany (u Kroměříže) v CHKO Chřiby. Studánka je umístěna v úžlabině pod lesní cestou, v nadmořské výšce 470 m.n.m., asi 200 m od Lesního penzionu Bunč, souřadnice 49°10'47.034"N; 17°20'43.219"E. [16] Pramen byl objeven roku 1957 Františkem Kubitou, podle kterého je studánka pojmenována.

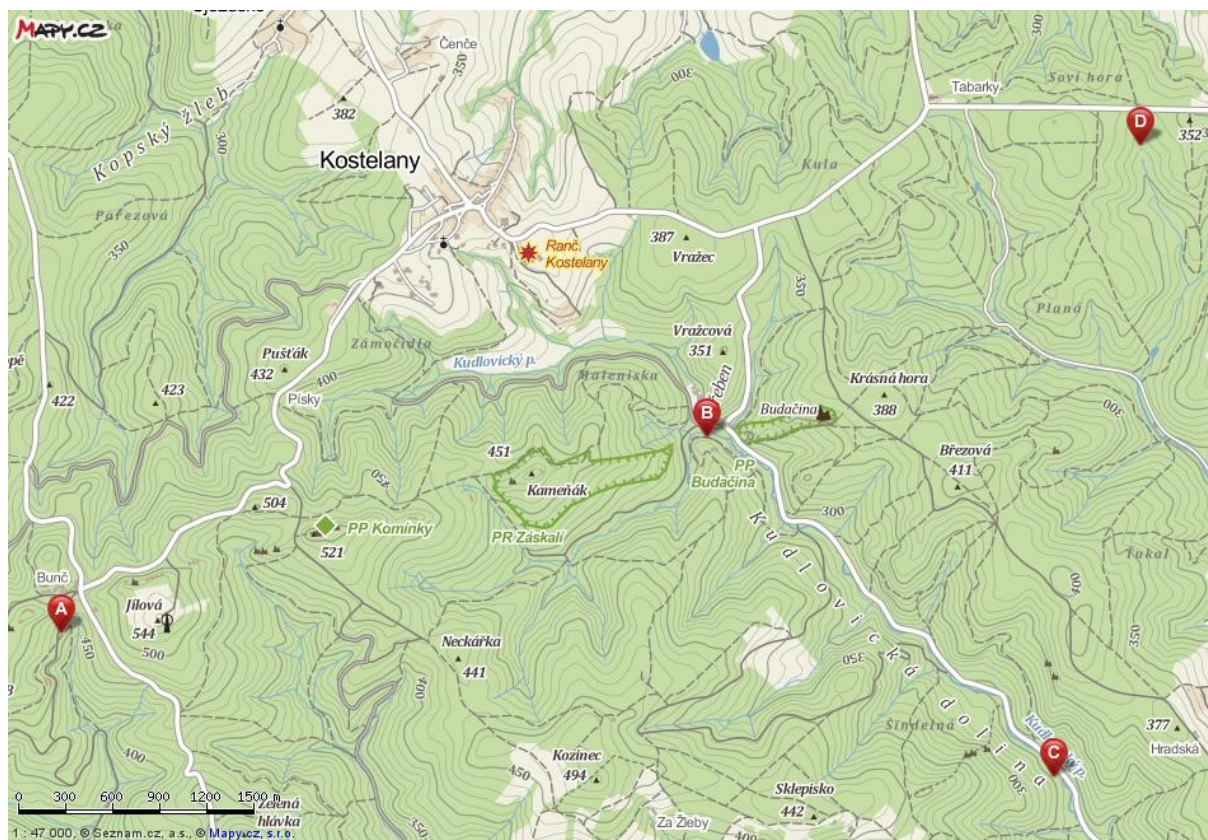
Druhým odběrovým místem byla **Mariánská studánka** (bod B viz obr. 6) nacházející se v nadmořské výšce asi 299 m.n.m. nedaleko areálu Rozsypalovy lesní osady asi 4 km jihovýchodním směrem od obce Kostelany (u Kroměříže). Lesní studánka je situována pod skalnatým kopcem, asi 10 m od potoka, v oblasti CHKO Chřiby na souřadnicích 49°11'22.524"N; 17°24'5.119"E. [16]

Třetí odběrové místo **Kudlovská Dolina** (bod C viz obr. 6), kde se nachází studánka, která nemá žádné oficiální označení. Studánka se rozkládá 6,5 km jihovýchodním směrem od obce Kostelany v CHKO Chřiby. Je vzdálená asi 20 m od středně frekventované silniční komunikace v nadmořské výšce přibližně 250 m.n.m., na souřadnicích 49°10'11.731"N; 17°25'50.061"E. [16]

Čtvrtým odběrovým místem byla **Mazulíkova studánka** (bod D viz obr. 6), která se rozkládá přibližně 1,2 km jihozápadním směrem od obce Nová Dědina, v nadmořské výšce 346 m.n.m. Studánka je umístěna asi 100 m od silniční komunikace, na souřadnicích 49°12'21.23"N 17°26'20.76"E. [16]

Z hlediska geologického podloží se oblast Chřibů nachází ve flyšovém pásmu, což je geologická jednotka, pro které je charakteristické střídání písčitých a jílových

sedimentů. Mohou se zde vyskytovat i neflyšové horniny, například vápence. Chemické složení podzemních vod nacházejících se v tomto pásmu je velmi rozmanité. Dominantním typem vyskytujícím se v tomto pásmu podzemní vody je Ca-HCO_3 a v menším množství se zde vyskytují i vody typu Ca-SO_4 , které obvykle vyvěrají v pramenech nebo jsou zachyceny ve vrtech do hloubek několik desítek metrů. Ve větších hloubkách pak tyto vody přecházejí do vody typu Na-HCO_3 , které se nachází v hloubkách až do mnoha set metrů. V podloží s převahou Na-HCO_3 vod, se ještě hlouběji nacházejí Na-Cl solanky. [17]



Obrázek 6: Odběrová místa. [16]

- A** Kubitova studánka
- B** Mariánská studánka
- C** Kudlovská Dolina
- D** Mazulíkova studánka

3.5 Měření teploty

Teplota byla měřena pomocí rtuťového teploměru ihned po odběru vzorku. Před měřením byl teploměr opláchnut vzorkem vody a poté ponořen do polyethylenové vzorkovnice o objemu nejméně 1 l. Výsledná teplota byla zaznamenána ve stupních Celsia [°C].

3.6 Stanovení pH

K potenciometrickému stanovení pH byla použita pH-kombinovaná elektroda s externím teplotním čidlem SENTIX 41 přístroje WTW pH 540 GLP , které automaticky provádí korekci na teplotu měření. Než bylo započato měření, došlo ke kalibraci pH metru. Kalibrace byla provedena odbornými pracovníky pomocí tlumivých roztoků o pH 4 a pH 7, které jsou používány jako týdenní standardy. Kromě těchto tlumivých roztoků byl proměřován i takzvaný denní standard, jehož hodnota pH by se měla pohybovat v rozmezí hodnot od 6,83 do 6,93. Před každým měřením byla elektroda řádně opláchnuta destilovanou vodou a osušena buničinou. V období, kdy nedocházelo k měření, se elektroda uchovávala v roztoku denního standardu.

3.7 Stanovení konduktivity

Konduktivita byla změřena co nejdříve po odběru vzorku, tudíž následující den. Stanovení bylo prováděno vodivostní celou TETRACON 325 přístroje WTW LF 538. Před měřením byla zkontrolována kalibrace přístroje. Kontrola byla prováděna odbornými pracovníky laboratoře jednou za měsíc, roztokem o elektrické konduktivitě 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a také jednou týdně roztokem o elektrické konduktivitě 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$. K denní kontrole bylo použito slepé stanovení destilované vody. Vodivostní cela, která byla ponořena do roztoku vzorku, byla před každým měřením řádně opláchnuta a osušena buničinou.

3.8 Stanovení celkové alkality

Do 250ml odměrné baňky bylo odměrným válcem nalito 100 ml vzorku, ke kterému byly přidány asi 3 kapky indikátoru bromkrezolová zeleň. Roztok byl ihned titrován za stálého míchání odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1 mol/l do té doby, dokud nedošlo k barevnému přechodu z namodralého do žlutého zbarvení. Spolu se vzorky byla titrace prováděna i na slepém stanovení destilované vody. Použité chemikálie byly připraveny odbornými pracovníky dle normy ČSN ISO 9963-1. [18]

Výpočet celkové alkality ($KNK_{4,5}$) dle normy ČSN ISO 9963-1:

$$KNK_{4,5} = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 10^3}{V_{vz}}$$

$KNK_{4,5}$	schopnost vody reagovat s vodíkovými ionty do pH 4,5 v mmol/l
c_{HCl}	koncentrace roztoku kyseliny chlorovodíkové v mol/l
V_{HCl}	spotřeba roztoku kyseliny chlorovodíkové při titraci do pH 4,5 v ml
V_{vz}	objem analyzovaného vzorku v ml

Hmotnostní koncentrace HCO_3^- v mg/l byla získána tak, že výsledek $KNK_{4,5}$ v mmol/l byl roznásoben relativní molekulovou hmotností HCO_3^- ($M_r = 61,02$).

3.9 Spektrofotometrické stanovení vybraných iontů

3.9.1 Spektrofotometrické stanovení amonných iontů

Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odpipetováno 25 ml analyzovaného vzorku a následně byly přidány 4 ml vybarvovacího činidla a 4 ml dichlorisokyanuratanu sodného. Nakonec byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou až po rysku a důkladně protřepána. Vzorky byly uloženy do skříňky, aby nebyly vystaveny dennímu světlu, po dobu jedné hodiny. Po uplynutí této doby nedošlo k dostatečnému zabarvení roztoku dozelená, tudíž koncentrace amonných iontů se nacházela pod mezí detekce. Z čehož vyplynulo, že koncentrace amonných iontů ve vzorcích byla menší než 0,05 mg/l. [14]

3.9.2 Spektrofotometrické stanovení dusitanových iontů

Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odpipetováno 25 ml zkoumaného vzorku a přidán 1 ml vybarvovacího činidla. Roztok byl promíchán a poté byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou až po rysku a opět řádně promíchána. Ze zabarvení zkoumaného roztoku, který byl velmi slabě narůžovělý, spíše čirý, bylo patrné, že obsahuje velmi nízkou koncentraci dusitanových iontů, kterou by nebyl schopen spektrofotometr detekovat. Koncentrace se nacházela pod mezí detekce přístroje, z čehož plyne, že byla menší než 0,02 mg/l. [15]

3.10 Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanovou metodou (CHSK_{Mn})

Do zkoumavky bylo odpipetováno 25 ml analyzovaného vzorku, ke kterému bylo přidáno 5 ml kyseliny sírové o koncentraci 2 mol/l a vše bylo promícháno. Zkoumavka byla umístěna do vodní lázně, předem rozehřáté na 100 °C, po dobu deseti minut. Po částečném odpaření bylo přidáno 5 ml odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci 2 mmol/l a opět byla zkoumavka vložena do vodní lázně na 10 minut. Po uplynutí 10 minut bylo do zkoumavky přidáno 5 ml odměrného roztoku šřavelanu sodného o koncentraci 0,005 mol/l. Mělo by dojít k odbarvení roztoku, což se však nestalo. Koncentrace rozpuštěného kyslíku byla tak nízká, že se nacházela pod mezí detekce, byla tedy menší než 0,5 mg/l.

Souběžně se vzorky bylo stejným způsobem zpracováno i slepé stanovení, s 25 ml destilované vody, místo zkoumaného objemu vzorku. [19]

3.11 Stanovení celkové tvrdosti vody chelatometricky

Do titrační baňky o objemu 250 ml bylo odpipetováno, dle hodnoty konduktivity 50 ml nebo 25 ml vzorku. U vzorků, jejichž konduktivita byla menší než 500 μS/cm, bylo odpipetováno 50 ml a u těch, kde hodnota konduktivity překračovala 500 μS/cm, bylo odebráno pouze 25 ml vzorku a doplněno destilovanou vodou do 50 ml. Souběžně se zkoumanými vzorky bylo prováděno slepé stanovení, s 50 ml destilované vody, a také takzvané QC (= quality control). Roztok QC byl připraven z 50 ml destilované vody a 1 ml vápenatého standardu (Calcium ion standard solution). Poté byly přidány 4 ml tlumivého roztoku (amoniakálního pufru) a asi 2 kapky indikátoru eriochromová čern T. Směs byla ihned titrována odměrným roztokem Chelatonu 3 o koncentraci 10 mmol/l, za stálého míchání. Titrace byla ukončena po dosažení bodu ekvivalence, který byl indikován barevným přechodem z vínově červené do stabilně modrého zbarvení. Spotřeba EDTA na vzorek QC by měla být kolem 10 ml.

Všechny použité chemikálie byly připraveny odbornými pracovníky dle normy ČSN ISO 6059. Tlumivý roztok byl připraven tak, že v amoniaku (25 % (m/m)) byl rozpuštěn chlorid amonný (NH₄Cl) a byla přidána přesná navážka disodnohořečnaté soli EDTA. [20]

Výpočet celkové látkové koncentrace vápenatých a hořečnatých iontů (celkové tvrdosti vody) dle normy ČSN ISO 6059:

$$c_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})} = \frac{c_{(EDTA)} \cdot V_{EDTA}}{V_v}$$

$c_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})}$	celková látková koncentrace vápenatých a hořečnatých iontů v mmol/l
$c_{(EDTA)}$	látková koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 v mmol/l
V_{EDTA}	spotřebovaný objem roztoku Chelatonu 3 při titraci vzorku v ml
V_v	objem vzorku, který byl použit k analýze v ml

3.12 Stanovení dusičnanů, chloridů a síranů kapilární zónovou elektroforézou

Příprava přístroje a roztoků sloužících ke kalibraci a kontrole přístroje, byla prováděna odbornými pracovníky dle norem ČSN a jejich dodatků pro Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, pobočka Olomouc.

Přístroj byl zapnut a spuštěn *Instrument 1 (online): Metod & Run Control*, byla provedena iniciace přístroje funkcí *Systém INIT* v nabídce *Instrument*. Tímto způsobem byla automaticky nahrána poslední použitá metoda a provedena kalibrace lampy DAD detektoru (= Diode Array Detector). Následně byla kapilára nakondiciována, tedy propláchnuta 0,1 mol/l NaOH, demineralizovanou vodou a nakonec elektrolytem (Waters IonSelect High Mobility Anion Elektrolyte). Každé promytí trvalo asi 10 minut. Změny signálu detektoru, které byly způsobeny průchodem různých roztoků detekčním okénkem, byly sledovány, aby bylo zjištěno případné ucpání kapiláry. [21]

Také byly připraveny čtyři kalibrační roztoky o různých koncentracích zkoumaných aniontů a dále roztoky QC2 (= 2 mg/l chloridů, síranů, dusičnanů) a QC20 (= 20 mg/l chloridů, síranů, dusičnanů). [21]

Tabulka 2: Koncentrace aniontů v kalibračních roztocích. [21]

Kalibrační roztok č.	Koncentrace Cl ⁻ (mg/l)	Koncentrace NO ₃ ⁻ (mg/l)	Koncentrace SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Koncentrace F ⁻ (mg/l)
1	2,0	2,0	2,0	0,1
2	4,0	4,0	4,0	0,2
3	10,0	10,0	10,0	0,5
4	25,0	25,0	25,0	1,25

Všechny zmiňované roztoky byly převedeny do plastových vialek a umístěny do zásobníku přístroje na přesně danou pozici.

Tabulka 3: Pozice v zásobníku přístroje. [21]

Pozice vialky	Jméno vialky
1	NaOH
2	Destilovaná voda
3	Destilovaná voda
4	Odpad
5	kal 1
6	kal 2
7	kal 3
8	kal 4
9	QC 2
10	QC 20

Vzorky určené k analýze byly nejprve dvakrát zředěny. Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odpipetováno 25 ml zkoumaného vzorku a následně byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou až po rysku. Roztok byl řádně promíchán a převeden do plastové vialky. Vialky se vzorky k analýze byly postupně vsazovány do zásobníku přístroje od pozice č. 14. Do počítače byly zapsány údaje o vzorku, jako jeho identifikační číslo, kolikrát byl zředěn, datum a linie.

3.13 Stanovení Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} hmotnostní spektrometrií s induktivně vázaným plazmatem

Příprava kalibračních roztoků a obsluha přístroje byla prováděna odbornými pracovníky laboratoře dle normy ČSN EN ISO 17294-1 a ČSN EN ISO 17294-2.

Zkoumaný vzorek byl odlit do polyethylenové nádoby o objemu 100 ml, do které byl přidán 1 ml kyseliny dusičné (HNO_3) sloužící ke konzervaci vzorku, pokud by nebyla analýza prováděna tentýž den. Nádobka byla uzavřena a řádně promíchána.

Nádobka k dávkovači byla naplněna zkoumaným vzorkem a vložena na podnos dávkovače do určené pozice. Kalibrační standardy a vzorky byly umístěny do dávkovače a do identifikačního seznamu (okno Samples) byly zapsány informace o pořadí vzorku, názvu, metodě měření či ředění. Poté byla aspirována plasma. Dávkovací systém byl mezi jednotlivými měřeními promýván blankem nebo destilovanou vodou. [12]

Výsledky byly automaticky vyhodnoceny podle změřené kalibrační křivky softwarem.

4 Výsledky měření a jejich diskuze

V následujících tabulkách byly shrnuty naměřené údaje, které byly poté zpracovány do grafů, kde byla znázorněna závislost vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod na změnách ročního období, a také srovnání s ostatními studánkami.

Tabulka 4: Naměřené hodnoty vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod v závislosti na ročním období. Kubitova studánka.

	Teplota [°C]	pH	Kond. [mS/m]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	T _{celk.} [mmol/l]	K ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]
16. 4.	6	6,80	44,4	164,7	10,8	76,9	10,2	<0,5	<0,05	<0,02	6,1	70,0	2,13	2,7	8,3
23. 5.	7	7,17	44,7	165,3	13,5	70,4	9,3	<0,5	<0,05	<0,02	5,7	71,2	2,15	2,5	8,2
19. 6.	8	7,20	42,9	170,0	10,4	71,7	7,8	<0,5	<0,05	<0,02	6,0	64,2	1,85	2,6	7,9
24. 7.	8	7,07	44,4	160,0	11,3	70,2	8,8	<0,5	<0,05	<0,02	5,6	67,9	2,07	2,6	7,7
23. 8.	9	7,26	44,6	163,5	11,9	71,4	9,1	<0,5	<0,05	<0,02	5,7	69,0	2,08	2,5	7,8
25. 9.	8	7,18	44,8	162,3	9,5	65,3	7,1	<0,5	<0,05	<0,02	6,1	69,8	2,23	2,9	9,0
16. 10.	8	7,15	45,3	159,8	11,0	73,5	10,1	<0,5	<0,05	<0,02	6,8	78,3	2,04	2,6	8,4
6. 11.	7	6,99	44,5	159,8	10,3	78,0	8,4	<0,5	<0,05	<0,02	5,7	71,4	2,04	2,6	8,0
10. 12.	6	7,15	45,2	161,1	13,6	76,9	7,6	<0,5	<0,05	<0,02	5,7	69,1	2,10	2,6	7,9
21. 1.	5	6,98	44,2	156,8	14,7	81,1	9,4	<0,5	<0,05	<0,02	5,3	65,0	2,05	2,5	7,5
22. 2.	5	7,03	41,8	141,0	9,3	76,5	7,3	<0,5	<0,05	<0,02	5,4	60,8	1,95	2,5	7,4
26. 3.	4	6,92	32,6	90,3	14,0	59,8	4,6	<0,5	<0,05	<0,02	5,5	49,0	1,45	2,6	6,9

Tabulka 5: Naměřené hodnoty vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod v závislosti na ročním období. Mariánská studánka.

	Teplota [°C]	pH	Kond. [mS/m]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	T _{celk.} [mmol/l]	K ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]
16. 4.	5	7,78	50,1	231,8	2,5	54,1	7,0	<0,5	<0,05	<0,02	7,1	74,6	2,25	1,6	12,7
23. 5.	6	7,71	49,9	225,4	1,4	53,9	4,6	<0,5	<0,05	<0,02	7,0	76,4	2,34	1,6	13,4
19. 6.	6	7,80	46,6	220,0	2,6	68,2	6,6	<0,5	<0,05	<0,02	6,9	70,1	2,03	1,6	12,0
24. 7.	8	7,61	48,9	230,0	1,5	55,2	7,1	<0,5	<0,05	<0,02	7,1	71,1	2,33	1,7	13,0
23. 8.	9	7,66	49,3	233,1	2,1	57,2	7,6	<0,5	<0,05	<0,02	7,2	75,5	2,28	1,7	13,5
25. 9.	8	7,74	49,5	228,1	1,8	58,6	6,5	<0,5	<0,05	<0,02	7,6	76,2	2,29	1,8	14,6
16. 10.	8	7,57	50,0	233,6	1,3	60,8	6,2	<0,5	<0,05	<0,02	7,7	77,4	2,30	1,7	14,0
6. 11.	8	7,70	49,0	229,4	1,2	67,4	5,8	<0,5	<0,05	<0,02	7,1	79,2	2,27	1,7	13,3
10. 12.	6	7,87	49,6	228,8	2,3	63,7	6,6	<0,5	<0,05	<0,02	7,2	75,5	2,26	1,7	13,3
21. 1.	5	7,31	49,6	231,9	2,0	61,2	6,0	<0,5	<0,05	<0,02	6,7	70,9	2,27	1,6	12,4
22. 2.	5	7,52	49,3	223,9	0,0	68,3	5,2	<0,5	<0,05	<0,02	7,1	72,0	2,35	1,6	12,2
26. 3.	4	7,73	47,9	213,6	1,5	64,0	6,2	<0,5	<0,05	<0,02	7,7	75,8	2,34	1,7	14,5

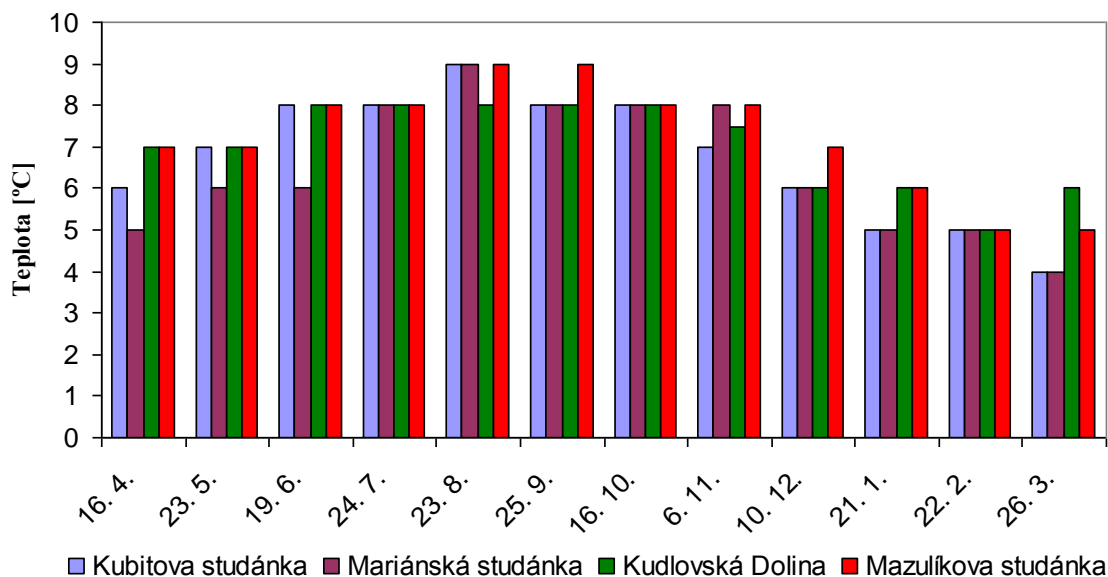
Tabulka 6: Naměřené hodnoty vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod v závislosti na ročním období. Kudlovská Dolina.

	Teplota [°C]	pH	Kond. [mS/m]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	T _{celk.} [mmol/l]	K ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]
16. 4.	7	6,96	88,8	486,2	3,6	67,6	11,2	<0,5	<0,05	<0,02	21,0	156,0	4,98	2,3	7,0
23. 5.	7	7,09	88,6	490,6	4,5	54,6	8,5	<0,5	<0,05	<0,02	19,3	146,0	4,89	2,1	6,5
19. 6.	8	7,30	88,2	520,0	3,6	68,0	9,5	<0,5	<0,05	<0,02	20,3	150,0	4,58	2,2	6,7
24. 7.	8	7,00	87,1	510,0	5,4	61,8	12,4	<0,5	<0,05	<0,02	20,0	141,4	4,89	2,2	6,5
23. 8.	8	7,26	87,3	505,2	6,9	59,2	11,2	<0,5	<0,05	<0,02	20,4	155,0	4,86	2,2	6,5
25. 9.	8	7,14	87,4	506,9	6,4	56,6	12,4	<0,5	<0,05	<0,02	21,4	154,0	4,78	2,4	7,4
16. 10.	8	6,98	88,7	496,5	5,7	69,2	14,0	<0,5	<0,05	<0,02	20,5	148,0	4,89	2,2	6,9
6. 11.	7,5	7,04	88,4	505,7	4,4	67,9	10,5	<0,5	<0,05	<0,02	19,6	159,0	4,81	2,2	6,6
10. 12.	6	7,07	88,7	502,0	4,1	67,7	12,5	<0,5	<0,05	<0,02	20,8	153,0	4,79	2,2	6,9
21. 1.	6	7,13	88,0	501,6	4,4	72,8	12,0	<0,5	<0,05	<0,02	18,5	137,0	4,75	1,9	6,3
22. 2.	5	7,10	88,6	502,8	1,2	65,8	9,5	<0,5	<0,05	<0,02	19,8	143,0	4,95	2,1	6,6
26. 3.	6	7,14	87,2	507,7	3,6	67,6	10,0	<0,5	<0,05	<0,02	24,2	158,0	5,42	2,3	8,0

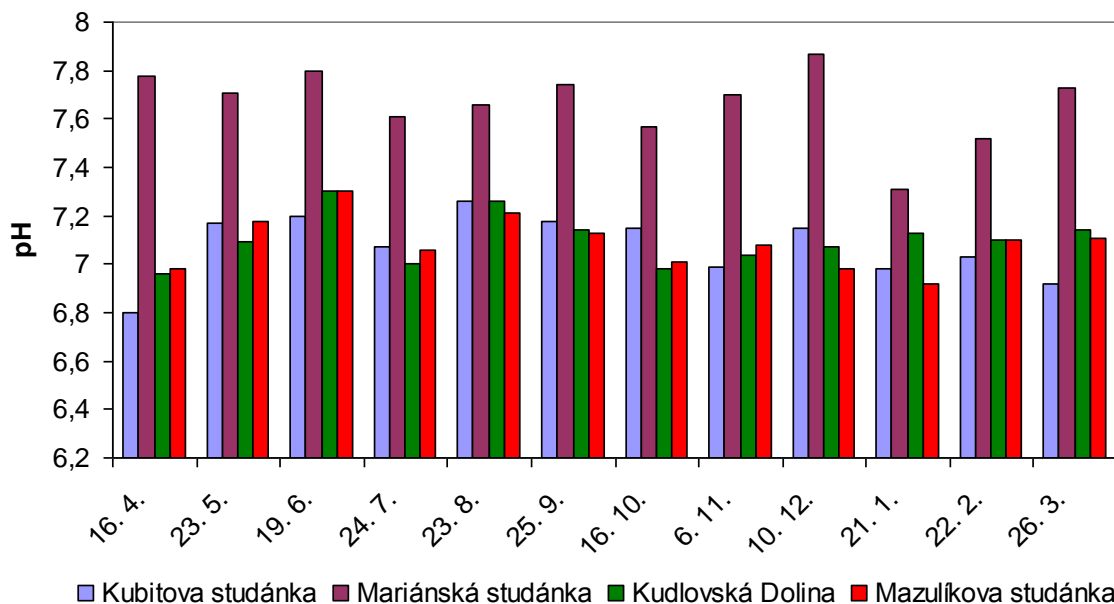
Tabulka 7: Naměřené hodnoty vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod v závislosti na ročním období. Mazulíkova studánka.

	Teplota [°C]	pH	Kond. [mS/m]	HCO₃⁻ [mg/l]	NO₃⁻ [mg/l]	SO₄²⁻ [mg/l]	Cl⁻ [mg/l]	CHSK_{Mn} [mg/l]	NH₄⁺ [mg/l]	NO₂⁻ [mg/l]	Mg²⁺ [mg/l]	Ca²⁺ [mg/l]	T_{celk.} [mmol/l]	K⁺ [mg/l]	Na⁺ [mg/l]
16. 4.	7	6,98	66,3	323,9	6,4	39,1	20,2	<0,5	<0,05	<0,02	7,2	119,0	3,38	1,2	11,1
23. 5.	7	7,18	66,8	340,1	11,8	40,8	18,4	<0,5	<0,05	<0,02	6,7	116,0	3,38	1,1	10,9
19. 6.	8	7,30	66,5	360,0	7,4	43,5	20,5	<0,5	<0,05	<0,02	7,0	115,0	3,16	1,1	10,7
24. 7.	8	7,06	67,1	350,0	9,0	41,5	21,1	<0,5	<0,05	<0,02	6,8	110,0	3,38	1,1	10,8
23. 8.	9	7,21	67,8	350,8	10,2	37,2	18,9	<0,5	<0,05	<0,02	6,9	119,0	3,37	1,1	10,8
25. 9.	9	7,13	67,4	345,3	9,8	40,3	19,6	<0,5	<0,05	<0,02	8,2	133,0	3,52	1,4	13,7
16. 10.	8	7,01	67,8	337,9	10,9	40,1	21,0	<0,5	<0,05	<0,02	6,9	112,0	3,33	1,1	11,4
6. 11.	8	7,08	65,3	333,7	8,8	43,2	90,2	<0,5	<0,05	<0,02	6,2	112,0	3,18	1,0	9,9
10. 12.	7	6,98	66,7	340,4	9,5	42,9	23,1	<0,5	<0,05	<0,02	8,0	134,0	3,31	1,1	12,4
21. 1.	6	6,92	66,7	338,7	9,5	42,3	20,9	<0,5	<0,05	<0,02	6,4	110,0	3,27	1,0	10,0
22. 2.	5	7,10	66,6	331,3	5,8	40,7	19,7	<0,5	<0,05	<0,02	6,6	110,0	3,41	1,0	9,79
26. 3.	5	7,11	63,6	306,9	13,5	43,0	18,0	<0,5	<0,05	<0,02	7,5	116,0	3,53	1,1	12,3

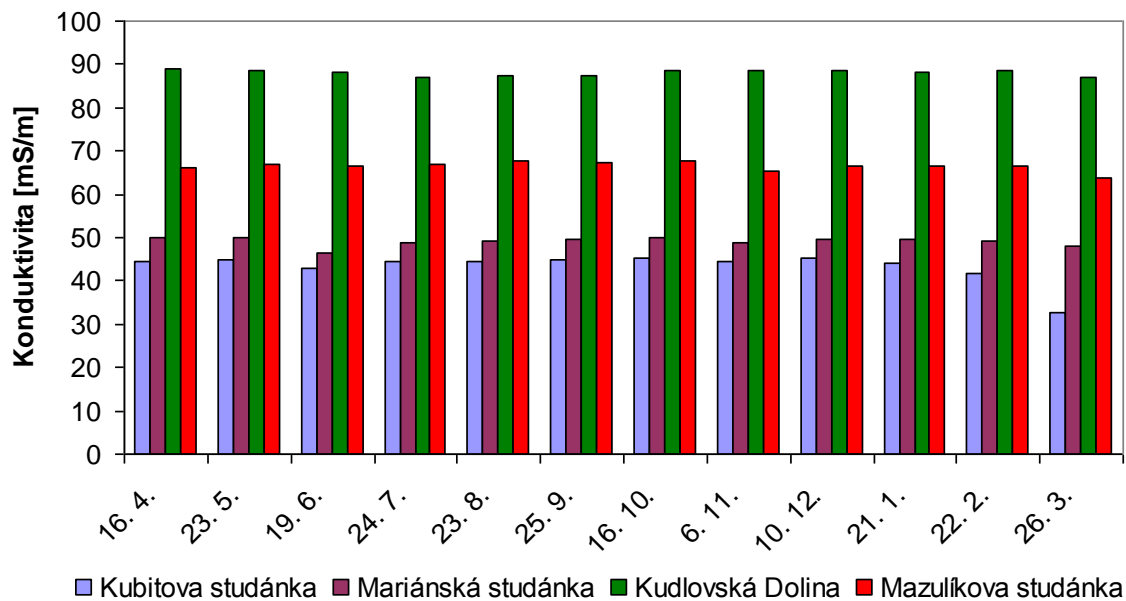
Vzhledem k tomu, že stanovované hodnoty koncentrací NO_2^- , NH_4^+ a CHSK_{Mn} se nacházely pod mezí detekce, nebyly konstatovány grafy daných závislostí.



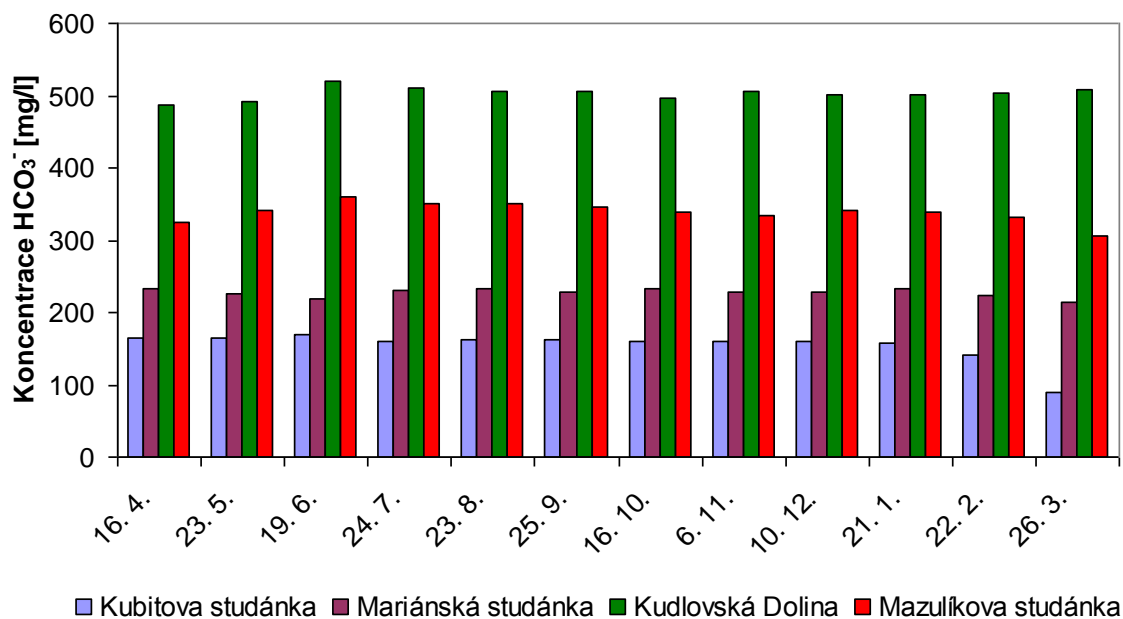
Graf 2: Naměřené hodnoty teploty pro dané lokality v daném v závislosti na ročním období.



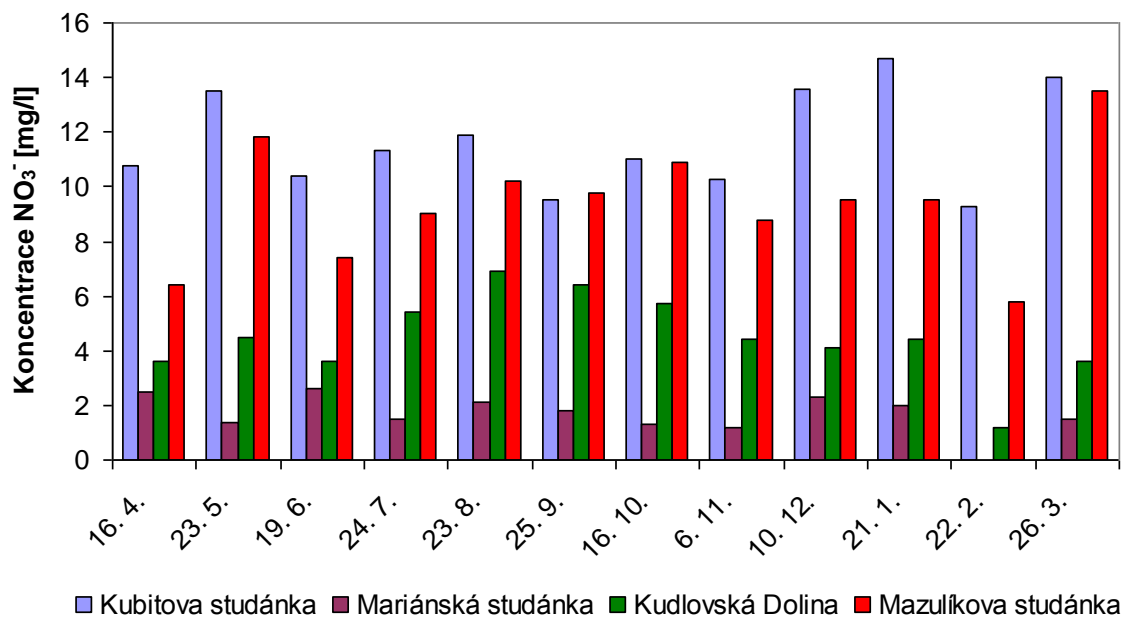
Graf 3: Naměřené hodnoty pH pro dané lokality v závislosti na ročním období.



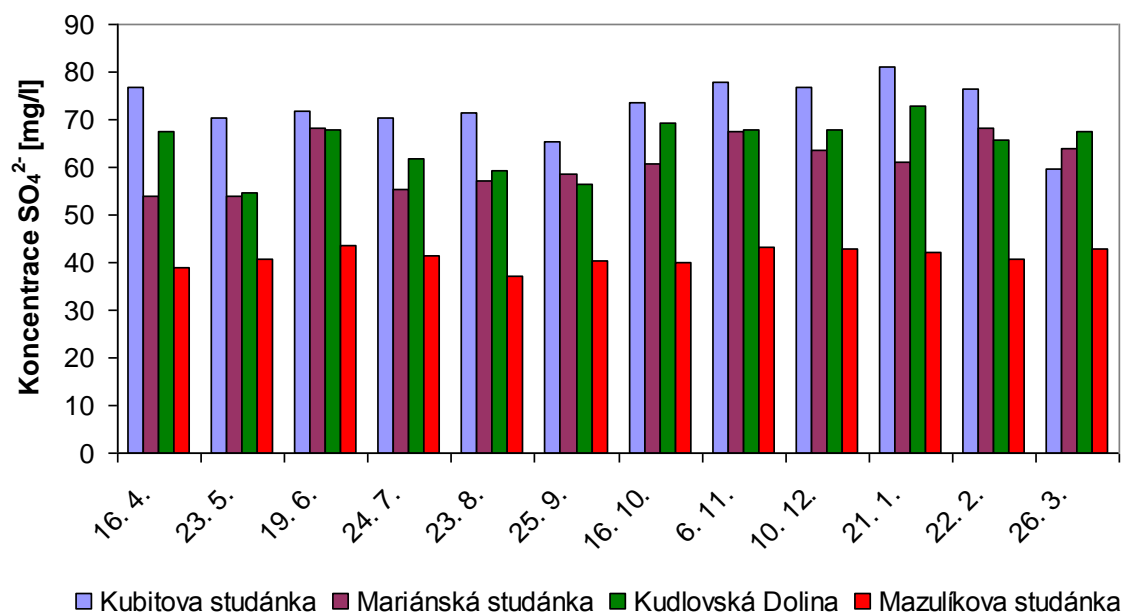
Graf 4: Naměřené hodnoty konduktivity pro dané lokality v závislosti na ročním období.



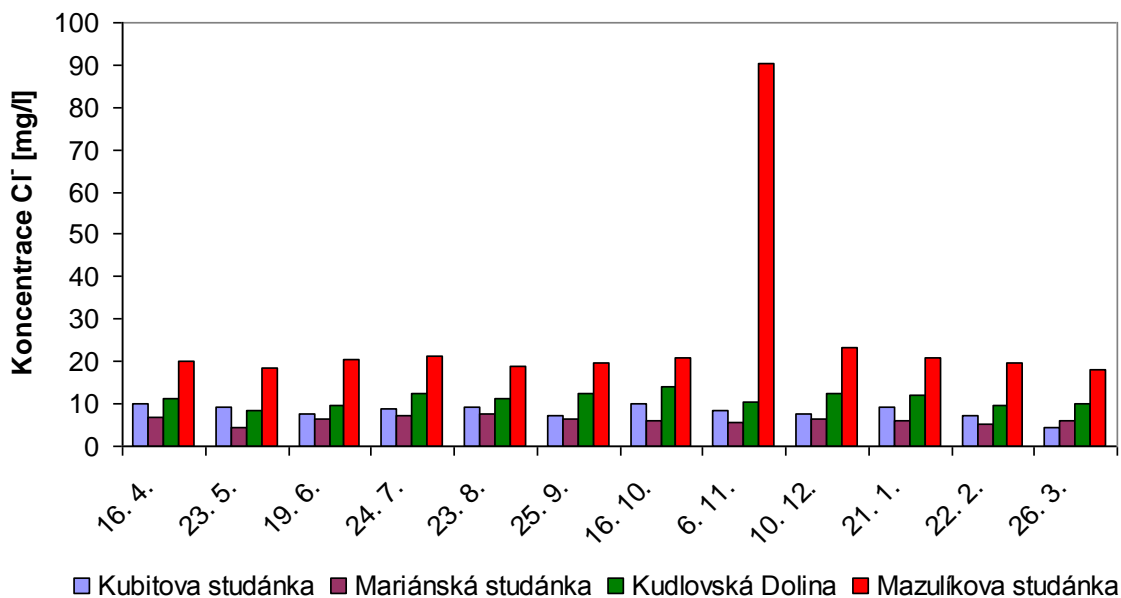
Graf 5: Naměřené hodnoty koncentrací HCO_3^- pro dané lokality v závislosti na ročním období.



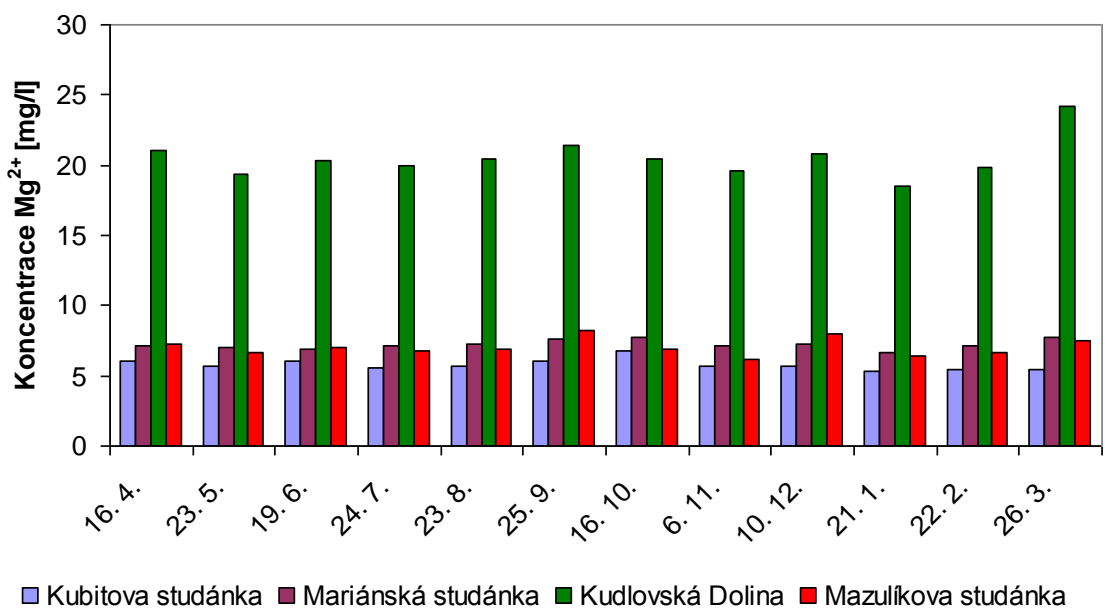
Graf 6: Naměřené hodnoty koncentrací NO_3^- pro dané lokality v závislosti na ročním období.



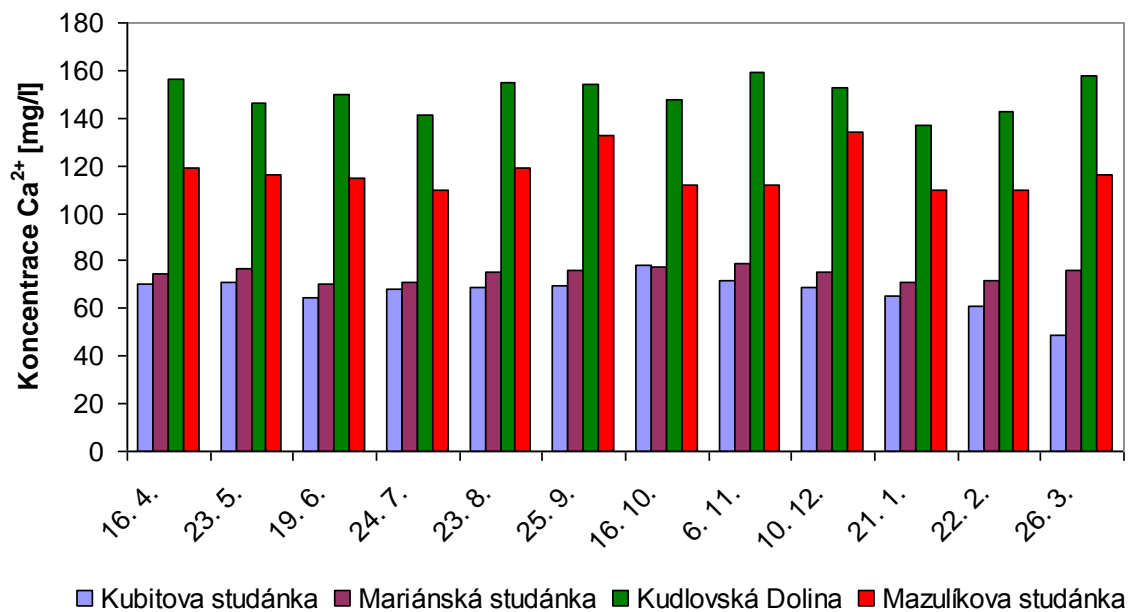
Graf 7: Naměřené hodnoty koncentrací SO_4^{2-} pro dané lokality v závislosti na ročním období.



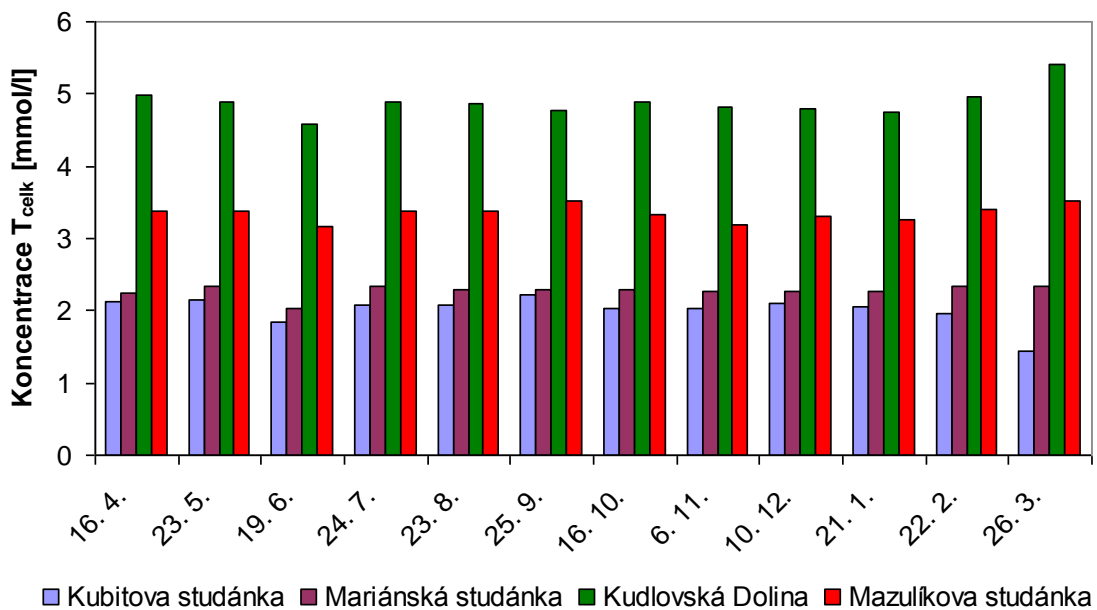
Graf 8: Naměřené hodnoty koncentrací Cl⁻ pro dané lokality v závislosti na ročním období.



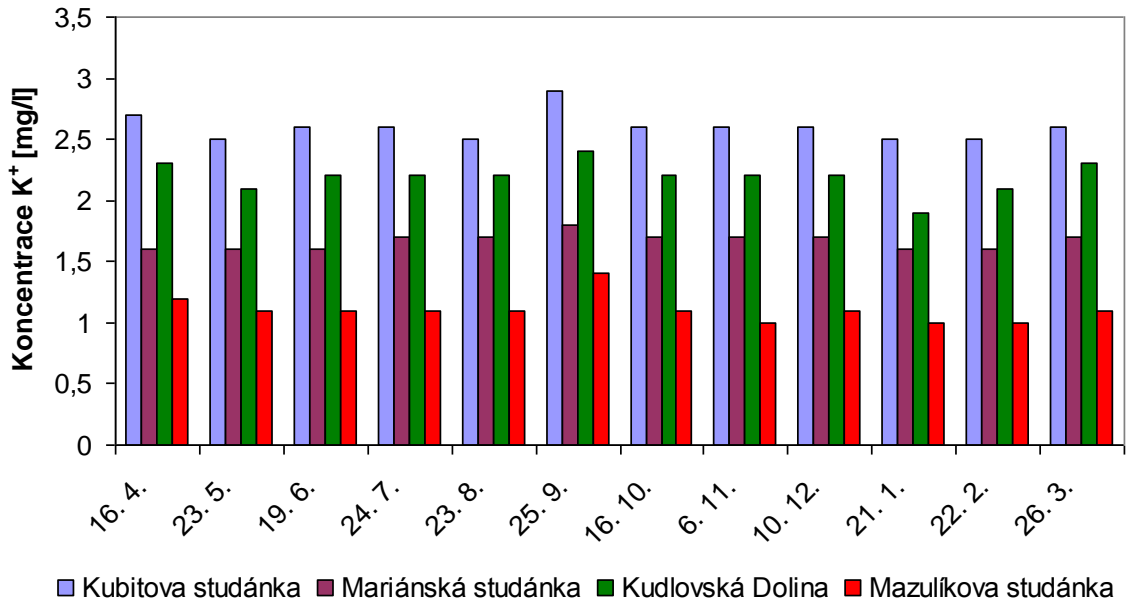
Graf 9: Naměřené hodnoty koncentrací Mg²⁺ pro dané lokality v závislosti na ročním období.



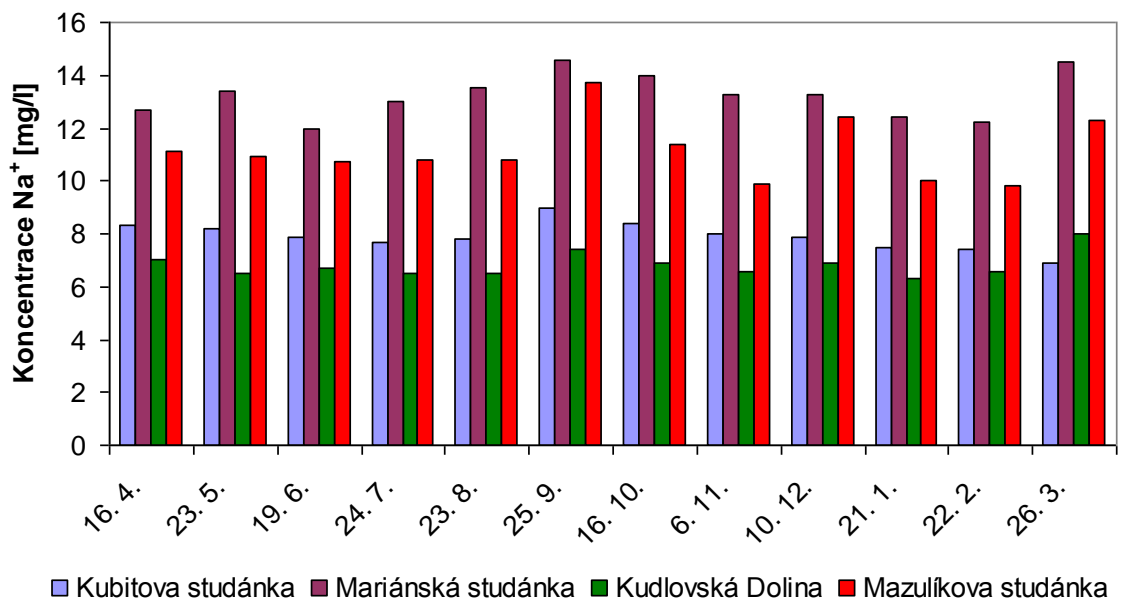
Graf 10: Naměřené hodnoty koncentrací Ca²⁺ pro dané lokality v závislosti na ročním období.



Graf 11: Naměřené hodnoty koncentrací T_{celk} pro dané lokality v závislosti na ročním období.



Graf 12: Naměřené hodnoty koncentrací K⁺ pro dané lokality v závislosti na ročním období.



Graf 13: Naměřené hodnoty koncentrací Na⁺ pro dané lokality v závislosti na ročním období.

4.1 Diskuze

Naměřené hodnoty vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod byly uvedeny v tabulkách 4-7, které se vztahovaly k jednotlivým studánkám. Dále byly vypracovány grafy č. 2-13, které znázorňují jak závislost vybraných ukazatelů znečištění podzemních vod na ročním období, tak i srovnání mezi jednotlivými studánkami.

Výsledky měření ukázaly, že složení vody ve studánkách není roční dobou výrazněji ovlivňováno. Výjimkou byla pouze naměřená hodnota koncentrace chloridů v listopadu 2012 u Mazulíkovy studánky, která prudce stoupla až na pětinasobnou hodnotu od minulých téměř konstantních hodnot. Závislost chloridových aniontů na ročním období je znázorněna grafem č. 8. Tento nárůst koncentrace chloridových aniontů mohl být způsoben zásahem lidské činnosti nebo přidáním chloridu sodného do nedalekého slaniska určeného pro zvěř. Jelikož v minulých letech Lesy České republiky vybudovaly u studánky přístřešek a také kopanou či vrtanou studnu, je pravděpodobné, že se pomocí chlorování snaží někdo tuto studánku chemicky přechistit.

Hygienické požadavky a ukazatelé jakosti pitné vody jsou stanoveny vyhláškou č. 252/2004 Sb., která také stanovuje četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Tabulka 8: Hygienické limity dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. pro vybrané ukazatele jakosti pitné vody. [23]

Ukazatel	Jednotka	Limit	Typ limitu
Amonné ionty	mg/l	0,50	MH
Dusičnany	mg/l	50	NMH
Dusitany	mg/l	0,50	NMH
Hořčík	mg/l	10	MH
	mg/l	20 - 30	DH
CHSK _{Mn}	mg/l	3,0	MH
Chloridy	mg/l	100	MH
Konduktivita	mS/m	125	MH
pH		6,5 - 9,5	MH
Sírany	mg/l	250	MH
Sodík	mg/l	200	MH
Vápník	mg/l	30	MH
	mg/l	40 - 80	DH
Vápník a hořčík	mmol/l	2 - 3,5	DH

NMH Nejvyšší mezní hodnota

MH Mezní hodnota

DH Doporučená hodnota

Tabulka 9: Průměrné hodnoty naměřených ukazatelů jakosti pitných vod a informace o splnění hygienického limitu.

	Amonné ionty [mg/l]		Dusičnany [mg/l]		Dusitany [mg/l]		Hořčík [mg/l]	
Kubitova studánka	<0,05	Splňuje	11,7	Splňuje	<0,02	Splňuje	5,8	Splňuje
Mariánská studánka	<0,05	Splňuje	1,7	Splňuje	<0,02	Splňuje	7,2	Splňuje
Kudlovská Dolina	<0,05	Splňuje	4,5	Splňuje	<0,02	Splňuje	20,5	Splňuje
Mazulíkova studánka	<0,05	Splňuje	9,4	Splňuje	<0,02	Splňuje	7,0	Splňuje

Tabulka 10: Průměrné hodnoty naměřených ukazatelů jakosti pitných vod a informace o splnění hygienického limitu.

	CHSK _{Mn} [mg/l]		Chloridy [mg/l]		Konduktivita [ms/m]		pH	
Kubitova studánka	<0,5	Splňuje	8,3	Splňuje	43,3	Splňuje	7,08	Splňuje
Mariánská studánka	<0,5	Splňuje	6,3	Splňuje	49,1	Splňuje	7,67	Splňuje
Kudlovská Dolina	<0,5	Splňuje	11,1	Splňuje	88,1	Splňuje	7,10	Splňuje
Mazulíkova studánka	<0,5	Splňuje	26,0	Splňuje	66,6	Splňuje	7,09	Splňuje

Tabulka 11: Průměrné hodnoty naměřených ukazatelů jakosti pitných vod a informace o splnění hygienického limitu.

	Sířany [mg/l]		Sodík [mg/l]		Vápník [mg/l]		Vápník a hořčík [mmol/l]	
Kubitova studánka	72,6	Splňuje	7,9	Splňuje	67,1	Splňuje	2,01	Splňuje
Mariánská studánka	61,1	Splňuje	13,2	Splňuje	74,6	Splňuje	2,28	Splňuje
Kudlovská Dolina	64,9	Splňuje	6,8	Splňuje	150,0	Nesplňuje	4,88	Nesplňuje
Mazulíkova studánka	41,2	Splňuje	11,2	Splňuje	117,2	Nesplňuje	3,35	Splňuje

Z výše uvedených tabulek je patrné že studánky Kubitova a Mariánská po celé roční období splňovaly všechny hygienické limity dané vyhláškou č. 252/2004 Sb., tudíž je lze využívat jako pitnou vodu. Oproti tomu studánka na Kudlovské Dolině viditelně překračovala limit koncentrace vápníku a hořčíku, tedy celkové tvrdosti vody i hygienické limity pro koncentrace vápenatých iontů ve vodách. Celková koncentrace hořečnatých a vápenatých iontů má vliv také na konduktivitu, která dle grafu č. 3 vykazovala taktéž zvýšené hodnoty oproti ostatním studánkám.

Zvýšená tvrdost vody je ovlivněna geologickým podložím, kterým podzemní voda protéká. Jak již bylo dříve řečeno, oblast CHKO Chřibů se nalézá ve flyšovém pásmu. V tomto typu pásma se nacházejí podzemní vody typu Ca-HCO₃ (málo mineralizované), které mnohdy přecházejí v nižších nadmořských výškách do podzemních vod obsahující značné množství síranů a s vyšší mineralizací. Pro oblast Chřibů je typická podzemní voda typu Mg-SO₄ a Ca-SO₄. Síranové vody s převahou hořečnatých kationtů se místy mohou střídát s vodami typu Mg-HCO₃, které se vyznačují mineralizací mezi 1-2 g/l. Kromě těchto typů vod, ve kterých převládají sírany a hydrogenuhličtiny v kombinaci s alkalickými zeminami, se zde vyskytují i podzemní vody typu Na-SO₄ a Na-HCO₃. Vody typu Na-SO₄ jsou charakteristické vysokou celkovou mineralizací, která může dosahovat hodnot až 11g/l. [17]

Na základě informací o geologickém podloží lze odvodit, jaký typ podzemní vody převažuje u zkoumaných lesních studánek. Studánka na Kudlovské Dolině je zřejmě podzemní vodou typu Ca-HCO₃. Její koncentrace síranů a také hydrogenuhličitanů dosahují poměrně vysokých koncentrací na rozdíl od ostatních studánek. Druhou možností by mohly být podzemní vody typu Mg-SO₄ či Ca-SO₄, jelikož z naměřených údajů je patrné, že voda z této studánka obsahuje až nadlimitní hodnoty, jak u hořečnatých tak i u vápenatých iontů. Třetí možností by mohla být kombinace obou typů podzemních vod, a to jak typu Mg-HCO₃, tak i typu Mg-SO₄.

Mazulíkova studánka by mohla pravděpodobně nejvíce odpovídat podzemním vodám typu Na-HCO₃. Naznačuje to nejen koncentrace hydrogenuhličitanového aniontu, ale též i vyšší koncentrace sodných kationtů. Naměřené koncentrace sodných kationtů jsou znázorněny grafem č. 13 a koncentrace hydrogenuhličitanových aniontů grafem č. 5.

Oproti tomu, Mariánská studánka obsahuje nejvyšší koncentrace sodných kationtů ze všech zkoumaných studánek. Dalším nejvíce zastoupeným iontem v této podzemní vodě jsou sírany, což může poukazovat na skutečnost, že se jedná o podzemní vody typu Na-SO₄.

Kubitova studánka, nacházející se v nejvýše položené nadmořské výšce, obsahuje naprosto nejvyšší koncentrace síranových aniontů ze všech čtyř studánek. Naměřené hodnoty síranů ve vzorcích vod z Kubitovy studánky se pohybují v rozmezí 59,8 mg/l až 81,1 mg/l. V této podzemní vodě je také hojně zastoupen draslík a dusičnanový anion. Z hlediska geologického podloží by nejspíše mělo jít o vody síranového typu.

Dalšími zkoumanými parametry kvality podzemních vod byla konduktivita, která byla graficky znázorněna grafem č. 4. Podle elektrické konduktivity lze posuzovat čistotu vody. Čistá voda, která obsahuje jen malé množství elektrolytů a rozpuštěných plynů je špatným vodičem elektrického proudu, z čehož vyplývá, že čím je voda čistější, tím je její hodnota konduktivity menší. Z naměřených hodnot elektrické konduktivity je patrné, že v Kubitově studánce je voda daleko čistější (tedy obsahuje nejméně iontů) než v ostatních. Její konduktivita se pohybuje v rozmezí od 32,6 mS/m do 45,3 mS/m. Během roku si udržovala celkem stabilní hodnoty kolem 44 mS/m bez žádného většího kolísání, ale v březnu 2013 se její konduktivita snížila až na 32,6 mS/m. Oproti tomu, nejvyšší naměřené hodnoty elektrické konduktivity, až kolem 88 mS/m, byly zaznamenány u studánky na Kudlovské Dolině.

Mezi další zkoumané ukazatele patřila i teplota podzemní vody. Závislost teploty na ročním období je znázorněna grafem č. 2, ze kterého je patrné, že nejvyšších teplot studánky dosáhly v srpnu roku 2012. Teploty podzemních vod se v průběhu roku pohybovaly v rozmezí 4-9 °C.

Naměřené hodnoty pH a jejich závislost se změnami ročního období byla popsána grafem č. 3. Nejvyšší hodnoty vykazuje studánka Mariánská, u které se pH pohybuje v rozmezí 7,31-7,87. Hodnota pH je důležitá veličina, díky které lze posuzovat kyselost či zásaditost vody a také obsah látek, které ji mohou způsobovat. Z grafu je také patrné, že hodnoty u všeho studánek v závislosti na ročním období neustále klesají či stoupají, což mohlo být způsobeno kolísáním obsahu huminových látek či koncentrací uhličitánů.

Graf č. 6 popisuje průběh změn koncentrací NO_3^- v průběhu roku. Z grafu vyplývá, že největší koncentrace dusičnanů jsou obsaženy v podzemní vodě Kubitovy studánky. Jelikož se tato studánka nachází nedaleko chatařské oblasti, nárůst koncentrace v květnu by mohl být způsoben hnojením zahrad. Nejvyšší koncentrace dusičnanů u Kubitovy studánky ovšem byly zaznamenány v podzimních měsících, a to v prosinci a lednu. Lze předpokládat, že příčinou mohlo být masivní zatápění domácností

v chladných měsících, kdy se polulanty z ovzduší dostávaly na zemský povrch ve formě srážek a vsakovaly se do půdy.

Z naměřených hodnot dusitanů, amonných iontů a také CHSK_{Mn} , které se nacházely pod mezí detekce je zřejmé, že jde o velmi čisté vody z hlediska koncentrací těchto ukazatelů.

Ze shromážděných výsledků lze konstatovat, že dvě studánky (Kubitova a Mariánská studánka) ze čtyř by po chemické stránce vyhovovaly hygienickým limitům, tudíž by byly považovány za pitné vody. U zbylých dvou studánek (Kudlovská Dolina a Mazulíkova) byly překročeny převážně mezní hodnoty pro koncentrace vápenatých iontů ve vodách a u jedné z nich (Kudlovská Dolina) i hygienické limity vztahující se k celkové tvrdosti vody.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sledování časového průběhu kvality podzemních vod, které bylo uskutečněno u lesních studánek nacházejících se v oblasti CHKO Chřiby. Vzorky určené k odběru byly odebrány ze čtyř lesních studánek, které byly situovány v různých nadmořských výškách a v různých lokalitách. Odběry vzorků a následná analýza byly prováděny vždy jednou měsíčně po dobu jednoho roku, a to od dubna 2012 do března 2013. Ihned po odběru byla změřena teplota rtuťovým teploměrem a vzorky byly uchovány v lednici do doby, než byla provedena analýza. Rozbor vod byl realizován do 24 hodin po odběru ve Zdravotním ústavu se sídlem v Ostravě, na pobočce Olomouc. Zde bylo prováděno měření pH, konduktivity, stanovení koncentrace sodných (Na^+), draselných (K^+), vápenatých (Ca^{2+}) a hořečnatých (Mg^{2+}) kationtů, obsah dusičnanů (NO_3^-), dusitanů (NO_2^-), amonných iontů (NH_4^+), chloridů (Cl^-), síranů (SO_4^{2-}), a také stanovení celkové alkality (HCO_3^-), tvrdosti vody (T_{celk}) a chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Mn}). Použitá činidla byla připravována odbornými pracovníky laboratoře dle platných norem ČSN.

Naměřené hodnoty byly zpracovány do grafů a tabulek. Výsledky měření ukázaly, že složení vody ve studánkách není roční dobou výrazněji ovlivňováno. Výjimkou byla pouze naměřená hodnota koncentrace chloridů v listopadu 2012 u jedné ze studánek, která prudce stoupla, což mohlo být způsobeno zásahem lidské činnosti nebo přidáním chloridu sodného do nedalekého slaniska určeného pro zvěř.

V mé bakalářské práci jsem se zaměřila na sledování kvality podzemních vod, po jejich chemické stránce nikoli po mikrobiální. Myslím si, že by bylo prospěšné a zároveň i zajímavé analyzovat tyto vody i po mikrobiální stránce, která by nám mohla objasnit, jaké typy bakterií a v jakých koncentracích se mohou nalézat ve volně se nacházejících zdrojích podzemních vod.

6 Summary

The aim of this work was to study the time course of groundwater quality. This was carried out in forest wells located in the CHKO Chriby. Samples intended for sampling were taken from four forest wells, located at different altitudes and different locations. Sampling and following analysis was happening on a monthly basis for one year starting from April 2012 to March 2013. The temperature of the samples was measured by a mercury thermometer immediately after the sampling and the samples were stored in a refrigerator until analysis was carried out. Water analysis was carried out within 24 hours after collection in the Health Institute in Ostrava, in the local branch in Olomouc. The indicators measured included pH, conductivity, the concentration of sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) cations, nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonium (NH_4^+) chloride (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}) concentrations, and also the determination of total alkalinity (HCO_3^-), water hardness (T_{celk}) and chemical oxygen demand (CHSK_{Mn}). Reagents used were prepared by professional laboratories according to applicable safety standards.

The measured values of the chloride are summarized in graphs and tables. The measurement results showed that the composition of the water in the wells is not significantly affected by the time of year. The only exception was the measured value of the chloride concentration in November in one of the wells, which have soared, which might be caused by a human activity or by adding sodium chloride to the nearby salt marshes for wild animals.

In my thesis I focused on monitoring of the quality of groundwater from the chemical point of view rather than microbial. I think it would be beneficial and also interesting to analyze these waters from the microbial point of view because it might enable us to clarify what types of bacteria and in what concentrations may be found in free-located groundwater resources.

7 Literatura

1. PELIKÁN, Vladimír. *Ochrana podzemních vod*. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1983, 321 s.
2. KALIČINSKÁ, Jitka. *Monitorování životního prostředí*. 1. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2006, 88 s. ISBN 80-863-6913-7.
3. KALÁČ, Pavel. *Chemie životního prostředí*. 2., dopl. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2010, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8.
4. PLAINER, Jaroslav. *Využívání a ochrana vodních zdrojů*. 1. vyd. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1983. 211 s.
5. MRKVA, Miroslav, MAYER, Vilém. *Vlastnosti a analýza vod*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1982.
6. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
7. STRNADOVÁ, Nina. *Technologie vody I*. 2. přepr. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 226 s. ISBN 80-708-0348-7.
8. HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, 283 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
9. ŠETLÍK, Ivan, Frideta SEIDLOVÁ a Jiří ŠANTRŮČEK. *Fyziologie rostlin: Minerální a organická výživa rostlin* [online]. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: http://kebr.prf.jcu.cz/download/lectures/KFR220/KFR220_S10.pdf.
10. Gaš, Bohuslav. *Kapilární elektroforéza*. [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanek/kapilarni-elektroforezaVesmir.cz>.
11. PAVONIČ, Michal. *Možnosti využití metod kapilární elektroforézy pro analýzu malých iontů ve vodách*. 1. vyd. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, 2002. 80 s. Výzkum pro praxi; sv. 47. ISBN 80-85900-45-9.
12. SOP OV 201-ICP-MS (201,201.3,201.4,201.5,201.10)-R03 (ČSN EN ISO 17294-1, ČSN EN ISO 17294-2), *Jakost vod - Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)*. Praha: Český normalizační institut. V aktuálním znění.
13. MESTEK, Oto. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem* [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf.
14. ČSN ISO 7150-1 (757451) *Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda*, 1994-06-01.

15. ČSN EN 26777 (75 7452) – Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda, 1995-09-01.
16. Tourmapy.cz. [online]. [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: <http://www.tourmapy.cz>.
17. KRÁSNÝ, Jiří. *regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod*. Vyd. 1. Praha: Česká geologická služba, 2012, 1143 s. ISBN 978-80-7075-797-0.
18. ČSN EN ISO 9963-1 (75 7371) Jakost vod. Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) – Část 1: Stanovení KNK_{4,5} a KNK_{8,3}. Prosinec 1996.
19. ČSN EN ISO 8467 (757519) Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSKMn) 2006-11-01.
20. ČSN ISO 6059 (75 7384). Jakost vod. Stanovení sumy vápníku a hořčíku. Odměrná metoda s EDTA. Leden 1996.
21. SOP OV 073. Jakost vod - Stanovení iontů metodou kapilární elektroforézy. Praha: Český normalizační institut. V aktuálním znění.
22. KRÁLOVÁ, Marie. Bakalářská práce: *Sledování kvality podzemních vod na Hranicku*. Olomouc: Přírodovědecká fakulta UP, 2012
23. Vyhláška č. 252/2004 Sb. – Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.