

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra ekologie a životního prostředí



**Rozdíly ve vybraných chemických ukazatelích kvality
vod v závislosti na využívání nádrží po těžbě
štěrkopísku na Mohelnicku**

Bc. Zuzana Hubáčková

Diplomová práce
předložená
na Katedře ekologie a životního prostředí Přírodovědecké fakulty
Univerzity Palackého v Olomouci

jako součást požadavků na získání titulu Mgr. v oboru Ekologie a ochrana
životního prostředí

Vedoucí práce: RNDr. Petr Hekera Ph.D.

Olomouc 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci Rozdíly ve vybraných chemických ukazatelích kvality vod v závislosti na využívání nádrží po těžbě šterkopísku na Mohelnicku vypracovala samostatně, s využitím citované literatury pod vedením RNDr. Petra Hekery Ph.D.

V Olomouci, dne 10. května 2023

.....

podpis

Hubáčková, Z. (2023): Rozdíly ve vybraných chemických ukazatelích kvality vod v závislosti na využívání nádrží po těžbě štěrkopísku na Mohelnicku. Diplomová práce, Katedra ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 49 pp., 18 příloh, v češtině.

Abstrakt

V této práci bylo sledováno, jak se antropogenní vlivy projevují na chemismu vod ve třech štěrkopískovnách na Mohelnicku. Byly zvažovány tyto vlivy: stáří štěrkopískoven, těžba a s ní spojené zpracování surovin, rekreační aktivity (koupání, vodní sporty a rekreační rybolov), zemědělství a posypy silnic.

Po dobu jednoho roku (2022) byly měsíčně na iontovém chromatografu analyzovány koncentrace aniontů (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ve třech štěrkopískovnách (3 odběrná místa) a v řece Moravě (3 odběrná místa).

Byl prokázán statisticky významný rozdíl jednak v obsahu Cl^- mezi všemi třemi štěrkopískovkami, a jednak v obsahu SO_4^{2-} mezi severní a prostřední štěrkopískovnou. Statisticky významný rozdíl v obsahu NO_3^- mezi štěrkopískovkami nebyl potvrzen. Dále byla zjištěna korelace mezi koncentracemi Cl^- a SO_4^{2-} ve štěrkopískovnách. V jednotlivých měsících byl zaznamenán rozdíl v koncentracích NO_3^- a Cl^- mezi štěrkopískovkami. Ukázalo se, že na koncentrace Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve štěrkopískovnách mají největší vliv: rekreace, hnojení polí, vypouštění výpěrků (jemných anorganických frakcí z úpravny štěrkopísků) a horninové složení dna.

Koncentrace aniontů změřené v řece Moravě byly porovnávány s daty poskytnutými společností Povodí Moravy, s. p.

Měření se prováděla na novém iontovém chromatografu, a proto jsou v této práci zmíněny poznatky k problematice měření.

Klíčová slova: využití štěrkopískoven, stáří štěrkopískoven, znečištění vod, iontová chromatografie

Hubáčková, Z. (2023): Differences in selected chemical indicators of water quality in relation to the use of reservoirs after the mining of gravel and sand in the region of Mohelnicko. Master's Thesis, Department of Ecology and Environmental Sciences, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 49 pp., 18 Appendices, in Czech.

Abstract

This study examines how anthropogenic influences affect the chemistry of three gravel pits lakes in the region of Mohelnicko. The following factors were investigated: the age of the gravel pit lakes, mining and the associated processing of raw material, recreational activities (swimming, water sports and recreational fishing), agriculture and road salting. Concentration of anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) were analyzed monthly, for one year (2022) by ion chromatography in samples sourced from three gravel pit lakes (3 sampling locations) and from the Morava River (3 sampling locations).

The content of Cl^- ions differed statistically significantly among all three gravel pit lakes, while the content of SO_4^{2-} was significantly different in the north lake and the middle lake. On the other hand, there was no difference in NO_3^- among these 3 locations. Furthermore, correlation between Cl^- and SO_4^{2-} was found in gravel pit lakes.

In individual months, the gravel pit lakes differed in the content of NO_3^- and Cl^- . The concentration of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in gravel pit lakes are influenced the most by recreation, field fertilization, discharge of fine tailings (fine inorganic fractions from the sand-gravel treatment plant) and rock composition of the bottom.

Concentration measured in the Morava River were compared with the data from company Povodí Moravy, s. p.

A new type of ion chromatograph was used for this work and therefore the findings about measurement issues are reported as well.

Keywords: utilization of gravel pit lakes, age of gravel pit lakes, water pollution, ion chromatography

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	VII
SEZNAM TABULEK	VIII
SEZNAM OBRÁZKŮ	IX
PODĚKOVÁNÍ	X
1 ÚVOD	1
2 CÍLE PRÁCE	3
3 TEORETICKÁ VÝCHODISKA	4
3.1 ŠTĚRKOPÍSKOVNY A PŘIROZENĚ VZNIKLÁ JEZERA	4
3.2 ANIONTY	4
3.3 STUDOVANÁ OBLAST	9
3.4 ANTROPOGENNÍ VLIVY	16
3.5 IONTOVÁ CHROMATOGRFIE	21
4 MATERIÁL A METODY	26
4.1 IONTOVÝ CHROMATOGRAF	26
4.2 ODBĚRY	28
4.3 MĚŘENÍ.....	29
4.4 STATISTIKA	29
5 VÝSLEDKY	31
5.1 ŠTĚRKOPÍSKOVNY	31
5.2 MORAVA	32
6 DISKUZE	34
6.1 ŠTĚRKOPÍSKOVNY	34
6.2 MORAVA	37
6.3 POSTŘEHY Z MĚŘENÍ NA IONTOVÉM CHROMATOGRAFU	38
7 ZÁVĚR	43
8 LITERATURA	45
9 PŘÍLOHY	49

Seznam symbolů a zkratk

ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČOV	čistírna odpadních vod
HPLC	High performance liquid chromatography
IC	iontový chromatograf
OP	ochranné pásmo
PP	Přírodní památka
p. a.	pro analýzu
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1– Koncentrace aniontů v různých typech vod (Mollema 2016).</i>	5
<i>Tabulka 2 – Porovnání šterkopískoven</i>	14
<i>Tabulka 3 – Množství aplikovaných látek v hnojivech v roce 2022 (ÚKZÚZ 2023).</i>	20
<i>Tabulka 4 – Použité funkce na integraci piků</i>	28

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1 – Průměrné měsíční teploty v roce 2022 (ČHMÚ 2023)</i>	<i>10</i>
<i>Obrázek 2 – Měsíční srážkové úhrny v roce 2022 (ČHMÚ 2023)</i>	<i>10</i>
<i>Obrázek 3 – Okamžité průtoky řeky Moravy v době odběru vzorků (Povodí Moravy, s. p. 2023)</i>	<i>11</i>
<i>Obrázek 4 – Směr proudění podzemních vod (Červenková 2005)</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 5 – Štěrkopískovny na mapě (Google mapy)^[3]</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 6 – Vlastní standard aniontů o koncentraci 8 mg·l⁻¹ (printscreen z IC).....</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 7 – Schéma iontového chromatografu (Weiss 2016).....</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 8 – Grafy koncentrací aniontů ve štěrkopískovnách</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 9 – Koncentrace v Moravě v porovnání s daty od Povodí Moravy, s. p. (2023).....</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 10 – Roční koncentrace PO₄³⁻ v Moravě a jejích přítocích (Povodí Moravy, s. p. 2023)...</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 11 – Rozdíl při použití nové a staré mobilní fáze (printscreen z IC).....</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 12 – Rozdílná doba nástřiku vzorků po zapnutí chromatografu (printscreen z IC).....</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 13 – Snížení retenčních časů za rok 2022.....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 14 – Frontující píky (printscreen z IC).....</i>	<i>42</i>

Poděkování

V první řadě děkuji svému vedoucímu práce RNDr. Petru Hekerovi Ph.D. za podnětné rady a připomínky. Za pomoc a diskuse v laboratoři mé poděkování patří Ing. Janu Černoorskému. Rovněž děkuji doc. Mgr. Dagmar Sigmundové Ph.D. z Fakulty tělesné kultury Univerzity Palackého v Olomouci za pomoc se statistickým zpracováním dat. Poděkovat bych také chtěla Ing. Olze Žerníčkové z CHKO Litovelské Pomoraví za odbornou konzultaci o studované oblasti a sdílení dokumentů. Má vděčnost za poskytnutí dokumentů rovněž patří Ing. Pavlu Rulíškovi, vedoucímu těžařské společnosti KÁMEN Zbraslav, a. s. Pískovna, Ing. Olze Vernerové, z ÚKZÚZ, Ing. Rostislavu Trybučkovi z Českého rybářského svazu, z. s. a Mgr. Zuzaně Lošťákové z Povodí Moravy, s. p. V poslední řadě děkuji své matce RNDr. Lence Hubáčkové za nekonečnou trpělivost při společných stylistických a gramatických korekcích.

V Olomouci, dne 10. května 2023

1 ÚVOD

Štěrkopískovny jsou poměrně novým fenoménem krajiny a mnoho vědeckých prací o nich zatím napsáno nebylo (Mollema 2016). V České republice jsou největší ložiska štěrků a písků v nivách velkých řek: podél řeky Moravy, Orlice, Odry a na soutoku Labe a Ohře (Pojer 2009 ; Braunová 2013). Pokud těžba probíhala/probíhá pod hladinou podzemní vody, mají štěrkopískovny vliv na chemismus a výšku podzemní vody v okolí (Dvořák 2014). Jelikož se většinou nachází několik štěrkopískoven poblíž sebe, jejich vliv na hydrologii krajiny je značný (Mollema et al. 2012). Je tedy zřejmé, že štěrkopískovny ovlivňují transport aniontů, kationtů, rozpuštěných kovů, stopových prvků a živin v hydrologickém cyklu. Mollema (2016) ve své disertační práci věnované štěrkopískovnám uvádí, že by měly být studovány vlivy lidských aktivit na chemismus štěrkopískoven, protože těchto umělých vodních ploch přibývá. A Muellegger et al. (2013) ve své studii tvrdí, že lidské aktivity na štěrkopískovnách ovlivňují kvalitu pitné vody odebírané po spádu podzemní vody. Zkoumání štěrkopískoven na Mohelnicku má tedy význam, protože poblíž štěrkopískoven se nacházejí studny na odběr pitné vody. Vlivy štěrkopískoven na chemismus podzemních vod nelze považovat pouze za negativní. Jeden velice důležitý pozitivní vliv štěrkopískoven v zemědělsky využívané krajině dokázali Weilhartner et al. (2012). Štěrkopískovny redukují množství NO_3^- a PO_4^{3-} v podzemních vodách tím, že je primární producenti ve vodách zabudovávají do svých těl. Přírozené snížení koncentrací NO_3^- a PO_4^{3-} usnadňuje následnou úpravu vody. Ve štěrkopískovnách dochází též k dekalifikaci (snížení tvrdosti vody) a k biodegradaci nebo alespoň k zadržení pesticidů, z čehož rovněž profitují úpravny vod.

Tato práce se zabývá tím, jak se antropogenní vlivy projevují na chemismu tří štěrkopískoven na Mohelnicku. Pro potřeby této práce jsou štěrkopískovny označeny severní, prostřední a jižní. Je používáno pojmenování štěrkopískovna, ale v jiných pracích se lze setkat s pojmem umělá jezera, případně zatopené lomy. V případě této studie se jedná o bývalé dobývací prostory štěrků, písků a štěrkopísků zatopené podzemní vodou. V angličtině se těmto umělým vodním tělesům říká „gravel pit lakes“.

Po dobu jednoho roku (2022) byly měsíčně měřeny koncentrace aniontů: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} a rozpuštěných anorganických orthofosforečnanů, které jsou

hlavní složkou rozpustného reaktivního fosforu (SRP). Neprováděla se hydrolyza ani oxidační rozklad, při kterých by se polyfosforečnany a organický fosfor přeměnily na orthofosforečnany. V této práci se používá PO_4^{3-} ve významu rozpuštěných anorganických orthofosforečnanů. Měření koncentrací aniontů se provádělo na iontovém chromatografu.

Sledování koncentrací NO_3^- a PO_4^{3-} (případně celkového N a celkového P) ve vodách se provádí, protože tyto nutrienty způsobují eutrofizaci. Pro měření stupně eutrofizace se používají i jiné indikátory např. chlorofyl a, průhlednost vody a obsah rozpuštěného kyslíku. Během eutrofizace dochází ke zhoršení jakosti vody kvůli zvýšenému rozvoji fotosyntetizujících organismů, zejména sinic a řas. Eutrofizace je vlastně přirozený proces stárnutí jezera, ale kvůli antropogenním vlivům, jako je rostoucí množství splaškových vod, používání polyfosforečnanů, hnojení polí a eroze půdy dochází k jejímu zrychlení (Pitter 2015).

Možné antropogenní zdroje sledovaných aniontů jsou zmíněny v kapitole problematika štěrkopískoven. Jako potenciální antropogenní vlivy byly zvažovány: stáří štěrkopískoven, těžba a s ní spojené zpracování surovin, rekreační aktivity (koupání, vodní sporty a rekreační rybolov), zemědělství a posypy silnic.

2 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem práce bylo zjistit, zdali má využívání Mohelnických štěrkopískoven a jejich okolí vliv na chemismus vody v nich. V průběhu jednoho roku (2022) byly sledovány koncentrace následujících aniontů: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} a PO_4^{3-} , které se měřily iontovým chromatografem SYKAM S151M (HPLC) v laboratoři katedry Ekologie a životního prostředí. Jako potenciální vlivy byly zvažovány: těžba, rekreační aktivity jako koupání, vodní sporty, rekreační rybolov, dále pak zemědělství a solení silnic.

3 TEORETICKÁ VÝCHODISKA

3.1 Štěrkopískovny a přirozeně vzniklá jezera

Štěrkopískovny jsou hydrochemicky nejvíce podobné tzv. opukovým jezerům (Mollema 2016), což je dáno podložím. Opuka stejně jako štěrkopísky obsahuje CaCO_3 a za předpokladu nevýznamných antropogenních vlivů voda pak bývá alkalická, hydrochemického typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ s vyšším obsahem Ca^{2+} (Molenda & Kidawa, 2020).

Pokud se štěrkopískovny porovnají s ostatními typy přírodních jezer, lze pak mluvit o mnoha rozdílech. Přirozená jezera se nacházejí zpravidla jednotlivě, zatímco štěrkopískoven je více na jedné lokalitě. Na rozdíl od přirozených jezer mají štěrkopískovny ostré povrchové i dnové hranice (Mollema, 2016), jsou špoměrně mladé (méně než 50 let) a mnoho z nich vykazuje vysoký poměr hloubky ku ploše hladiny (10–40 %) na rozdíl od přírodních jezer (5 %). Díky tomu mají štěrkopískovny větší komunikační plochu s podzemními vodami než přírodní jezera (Wetzel & Likens, 2000). I díky větší hloubce by mělo trvat tisíce let než se štěrkopískovny nenapájené řekou zazemní. Štěrkopískovny mají $10^9\times$ pomalejší sedimentační tempo než přirozená jezera, protože bývají situovány v rovinatém území na rozdíl od přírodních jezer, a nedochází tak ke splachu materiálu z okolí, jako u jezer umístěných ve svahovitých oblastech. Na druhou stranu mohou být štěrkopískovny zazemňovány občasným sesunutím nezpevněného břehu a také vysrážením organického materiálu a oxidů kovů obsažených v podzemních vodách (Mollema 2016). K zazemňování velkou měrou přispívá také opad z břehových porostů a vodních makrofyt, a to v případě jezer i štěrkopískoven.

3.2 Anionty

Mezi čtyři hlavní anionty přírodních vod patří HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- a Cl^- (Pitter 2015). Hlavními zdroji aniontů pro štěrkopískovny bývají: suchý a mokrá spád z atmosféry, průsak podzemní vody, napájení řekou, povrchový odtok, exkrece a sekrece organismů, sedimenty a rozložená organická hmota.

Štěrkopískovny mohou být zásobeny pouze podzemní vodou nebo mohou být přímo spojeny s tokem, a to je pak rozhodující pro jejich chemismus a ekologii. Cross et al.

(2014) uvádějí, že štěrkopískovny zásobenou podzemní vodou jsou méně náchylné k „ekologickému“ znečištění než ty zásobenou vodou z řek. Nejspíše proto, že řeky mají často větší obsah NO_3^- PO_4^{3-} , jak vyplývá z rozsáhlého průzkumu Mollema (tabulka 1). Mollema (2016) porovnávala koncentrace aniontů ve štěrkopískovnách, podzemních vodách, jezerech v nezemědělské krajině a řekách. Data pochází z mnoha studií prováděných napříč evropským kontinentem.

Tabulka 1– Koncentrace aniontů v různých typech vod (Mollema 2016).

Anionty	NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Cl^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	PO_4^{3-} ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
Nepřímořské štěrkopískovny	0,1-18	38-46	16-78	0,01-0,03
Podzemní vody	0,1-21	6,3-55,6	1-480	0,02-2,1
Jezera v nezemědělské krajině	0-3,6	0,4-10	1,8-45	0,004-1,24
Řeky	0,6-372	0-17	33-239	0,03-16

Placková (2010) studovala dvě štěrkopískovny v povodí řeky Bečvy a neprokázala vztah mezi obsahem látek v silně znečištěných přilehlých potocích a těžebních jamách, a to za předpokladu nepovodňového stavu, tedy podzemním průsakem. Sledovala následující ionty: NH_4^+ , NO_3^- a PO_4^{3-} . Jedna štěrkopískovna byla situována nejbližší potokům a druhá se nacházela nejdále od nich. Je ale nutné zdůraznit, že Placková neuvádí směr proudění podzemních vod v oblasti ani vzdálenosti mezi toky a štěrkopískovnami. Tyto faktory ovlivňují směr a sílu průsaku.

Anionty rozpuštěné ve stojaté vodě jsou zadržovány určitou dobu. Pokud nedojde k jejich asimilaci nebo vysrážení, je tato doba rovna době zadržení vody ve štěrkopískovnách a ta je ovlivněna více faktory: celkovým objemem, vtokem a odtokem podzemních a povrchových vod, srážkami a výparem (Mollema 2016). Cross et al. (2014) ve své práci uvádí, že doba zadržení vody ve štěrkopískovnách spojených s řekou je 0,03–0,04 roky. Pro štěrkopískovny napájené podzemní vodou Weilhartner et al. (2012) uvádí 0,1–2 roky (Weilhartner et al. 2012). Doba zadržení vody se může zvyšovat se stářím štěrkopískovny, protože dochází k zarůstání a zanášení dna a potopení břehů. Průtočné štěrkopískovny, které mají dobu zadržení vody krátkou, jsou méně náchylné k eutrofizaci

(Baveye et al, 1998). Na zadržení aniontů ve štěrkopískovnách má dále vliv morfologie štěrkopískoven a zastoupení litorálu.

Fluoridy

Přírodními zdroji F^- jsou některé minerály, mořská voda, vulkanická činnost. Antropogenními pak odpadní vody, exhalace (Fuge & Andrews 1988) a v menší míře fosforečnanová hnojiva (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Jako konkrétní zdroje lze zmínit tavení hliníku, výrobu cihel a emise z tepelných elektráren a domácích topenišť. V povrchových vodách F^- dosahují koncentrací setin až desetin $mg \cdot l^{-1}$ (Pitter 2015).

Chloridy

Přírodními zdroji Cl^- jsou některé minerály, mořská voda a vulkanická činnost (Pitter 2015). Z antropogenních zdrojů lze uvést splachy ze solených komunikací (Szklařek et al. 2021), moč ve splaškových vodách a moč koupajících se lidí a organismů (Weiner 1957), zemědělské odpady z živočišné výroby a chloraci vody (Pitter 2015).

Cl^- jsou ve vodách chemicky i biochemicky stabilní, oxidace v přírodních vodách neprobíhá. Téměř se nesrážejí ani neadsorbují, tudíž půdním komplexem nejsou zadrženy. V povrchových vodách se jejich koncentrace pohybují řádově v jednotkách až desítkách $mg \cdot l^{-1}$ (Pitter 2015).

Bromidy

Br^- pocházejí z mořské vody a fosilních minerální vod. Jako antropogenní zdroje připadají v úvahu odpadní vody z chemického a farmaceutického průmyslu, průmyslové exhalace a splachy ze solených silnic, protože Br^- často doprovázejí Cl^- . Br^- mají běžně v povrchových vodách koncentrace kolem desetin $mg \cdot l^{-1}$ (Pitter 2015).

Sírany

SO_4^{2-} jsou součástí některých minerálů a z nich se dostávají do podzemních vod. Z antropogenních zdrojů je nutno zmínit odpadní vody z moření kovů, městské a průmyslové exhalace a hnojiva. Sloučeniny síry jsou ve vodách oxidovány buďto chemicky nebo biochemicky, ale redukovány jsou pouze biochemicky. SO_4^{2-} jsou v oxických i anoxických podmínkách vod velmi stabilní. V povrchových vodách dosahují koncentrací desítek až stovek $mg \cdot l^{-1}$ (Pitter 2015).

Fosforečnany

Přírozenými zdroji fosforu pro stojaté vody jsou některé minerály, ze kterých se PO_4^{3-} dostávají do podzemních vod. Dalším zdrojem je atmosférická depozice prachových částic mnohdy původem z eroze, z částí organismů nebo ze spalování fosilních paliv. Přírozenými zdroji jsou rozkládající se organická hmota na dně (Pitter 2015) a exkrementy vodního ptactva (Marion et al. 1994). Antropogenní zdroje PO_4^{3-} jsou velmi významné a řadí se mezi ně: hnojiva, splašky, živočišná a potravinová výroba, chov drůbeže a ryb (Pitter 2015). V neregulovaných tocích, s břehovou vegetací a tůňemi ale dochází k samočištění vody a fosfor je pak zadržen a do případných šterkopískoven ho nedoputuje velké množství (Placková 2010). PO_4^{3-} dosahují v povrchových vodách nízkých koncentrací. V oligotrofních vodách setin $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v eutrofních až desetín $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Důvodem nízké koncentrace je tvorba málo rozpustných solí s Ca, Fe, Al, Mn a chemisorpce PO_4^{3-} na hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech kovů a organických částicích v sedimentech. Kromě teploty a obsahu kyslíku i tyto fyzikálně chemické reakce a biologické transformace určují vertikální stratifikaci fosforu během roku. Fytoplankton dokáže využít PO_4^{3-} rozpuštěné ve vodě, a i PO_4^{3-} adsorbované na nerozpuštěných částicích, a tak ve vegetační sezóně koncentrace PO_4^{3-} v epilimnionu klesají i pod mez detekce, a naopak v zimě jsou jeho koncentrace u hladiny větší. U dna jsou koncentrace PO_4^{3-} obecně vyšší než u hladiny, protože je zde přísun ze sedimentů a z odumírající biomasy. V období podzimní cirkulace se koncentrace ve vodním sloupci vyrovnají (Pitter 2015).

Vytvoření šterkopískovny mění redox potenciál v podzemních vodách. Tato změna mnohdy způsobuje rozpuštění případně vysrážení minerálů, mimo jiné i toxických kovů. Mn, Fe, Ca a Al uvolněné do podzemní vody nad šterkopískovny (např. hnojivy, která mění pH a redox potenciál v půdě) se dostávají do zásaditější a okysličenější vody ve šterkopískovných. V těchto podmínkách se Mn, Fe, Ca a Al srážejí a tím je z vodního sloupce odstraňován i P a Ca. Jednak vznikem nerozpustných PO_4^{3-} těchto kovů a jednak adsorpcí PO_4^{3-} na hydratované oxidy těchto kovů a na CaCO_3 . Mimoto dochází k eliminaci PO_4^{3-} z vody asimilací, odtokem a adsorpcí (Mollema 2016). V podmínkách vysokého pH, vysoké teploty a intenzivní asimilace CO_2 , kdy dochází ke snížení rozpustnosti CaCO_3 a oxidů kov se z vodního sloupce odstraňuje fosfor (Walpersdorf et al. 2004). Konkrétně se tak děje například na makrofytech v litorálu. Makrofyta odebírají HCO_3^- pro fotosyntézu a zvyšují pH vody ve svém okolí, což vede ke srážení CaCO_3 a následně k odstraňování P, Al, Mn a Fe z vodního sloupce. Intenzita fotosyntézy, a tedy

i odstraňování fosforu závisí mimo jiné na sklonu břehu a zastínění (Pokorný & Květ, 2004).

Dusičnany a dusitany

NO_3^- se v minerálech vyskytují minimálně. Přírozně vznikají nitrifikací amoniakálního dusíku pocházejícího z mrtvé organické hmoty nebo z exkrementů vodního ptactva (Marion et al. 1994). Dalším zdrojem je atmosférická depozice (srážky obsahují amonnou i dusičnanovou formu dusíku) a biologická fixace z atmosféry (Weilhartner et al. 2012). Do atmosféry jsou dusíkaté sloučeniny uvolňovány např. spalováním fosilních paliv (Pitter 2015). Neopomenutelným antropogenním zdrojem dusíku pro vodní ekosystémy je nadměrné nebo nevhodné hnojení polí (Dvořák 2014), chov domácích zvířat a splaškové vody. Dusíkaté sloučeniny ve vodách podléhají převážně biochemickým transformacím, v menší míře i chemickým. V první řadě se jedná o asimilaci primárními producenty, dále o nitrifikaci a denitrifikaci. NO_3^- jsou v oxických podmínkách stabilní v anoxických se denitrifikují na plynné formy dusíku. V povrchových vodách dosahují koncentrací jednotek až desítek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Pitter 2015). Během vegetační sezóny jsou NO_3^- z vody téměř vyčerpány (Vynikal 2010). Stejně jako PO_4^{3-} podléhají vertikální stratifikaci. Hlavní roli zde hraje redox potenciál vody, tedy množství kyslíku. Vyšších koncentrací dosahují u hladiny, u dna bývají redukovány případně denitrifikovány (Pitter 2015).

NO_2^- nejsou obsaženy v žádných minerálech. Přírozně ve vodách vznikají nitrifikací amoniakálního dusíku nebo denitrifikací NO_3^- . Nepřírozně se NO_2^- objevují v některých průmyslových vodách pocházejících z výroby barviv nebo strojírenských závodů. Jelikož jsou NO_2^- chemicky i biochemicky labilní, dosahují velmi malých koncentrací, setin až desetín $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Větší množství jich bývá v intenzivních chovech ryb a ve splaškových vodách nebo ve vodách, kde je koncentrace kyslíku nižší než $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a nedochází tak ke druhé fázi nitrifikace až na NO_3^- (Pitter 2015).

Dusík se do vodních ekosystémů dostává rychleji a ve větších koncentracích než fosfor, protože PO_4^{3-} se na rozdíl od NO_3^- vážou na půdní sorpční komplex (Muellegger et al. 2013). Hnojení polí NO_3^- okysličuje půdní vodu. Toto okysličení mobilizuje kovy nad šterkopískovkami a NO_3^- mají následně vliv i na kyslíkové poměry ve šterkopískovně. Mimo jiné vlivy, i kyslíkové poměry určují, zdali se fosfor a kovy budou srážet nebo uvolňovat ze sedimentů (Mollema 2016). Místa, kde se míchají vody s rozdílným obsahem kyslíku, rozdílným pH, rozdílnou teplotou a dochází tam tedy k

vysrážení některých minerálů, jsou přítoková a odtoková hrany štěrkopískoven. Podzemní voda je většinou anoxická, na rozdíl od zpravidla okysličené ve štěrkopískovně (Bustos Medina et al. 2013).

3.3 Studovaná oblast

Lokalizace

Severní a prostřední štěrkopískovny se nacházejí v katastrálním území obce Mohelnice. Jižní štěrkopískovna náleží do katastrálních území obcí Mohelnice a Moravičany. Obě obce spadají do okresu Šumperk v Olomouckém kraji ^[1]. Prostřední a jižní štěrkopískovny leží v II. zóně CHKO Litovelské Pomoraví a v ptačí oblasti. Na části prostřední a na celé jižní štěrkopískovně byla vyhlášena PP Zátrže s ochranným pásmem. Severní štěrkopískovna náleží pouze do EVL Litovelské Pomoraví. Viz mapy v příloze č. 1.

Biogeografické zařazení

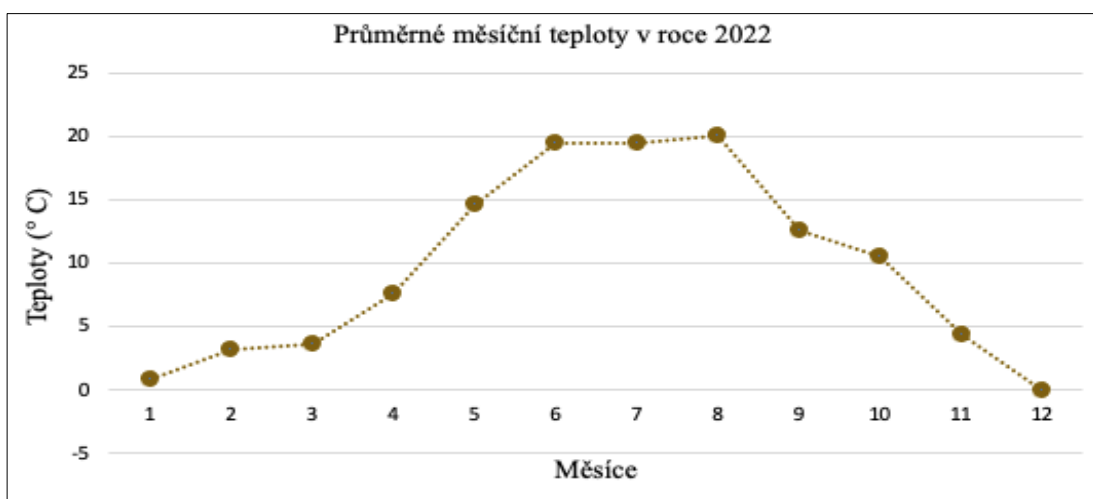
Z hlediska biogeografického členění spadá zájmová oblast do Litovelského bioregionu (1.12), který je součástí hercynské podprovincie patřící do provincie středoevropských listnatých lesů. Hlavní část bioregionu tvoří niva řeky Moravy (Culek et al. 1996). Její tok je nad studovaným územím neregulovaný, ale ve studované oblasti je napřímený a vyrovnaný umělým stupněm (Potočárová 2009). Aluviální oblast řeky Moravy je víceméně stálé pokryta lužními lesy, ale ostatní oblasti bioregionu jsou buďto zemědělsky využívané nebo se jedná o vodní plochy. Dominantou bioregionu je vegetační stupeň dubovo-bukový (Zemancová 2015).

Geomorfologie a geologie

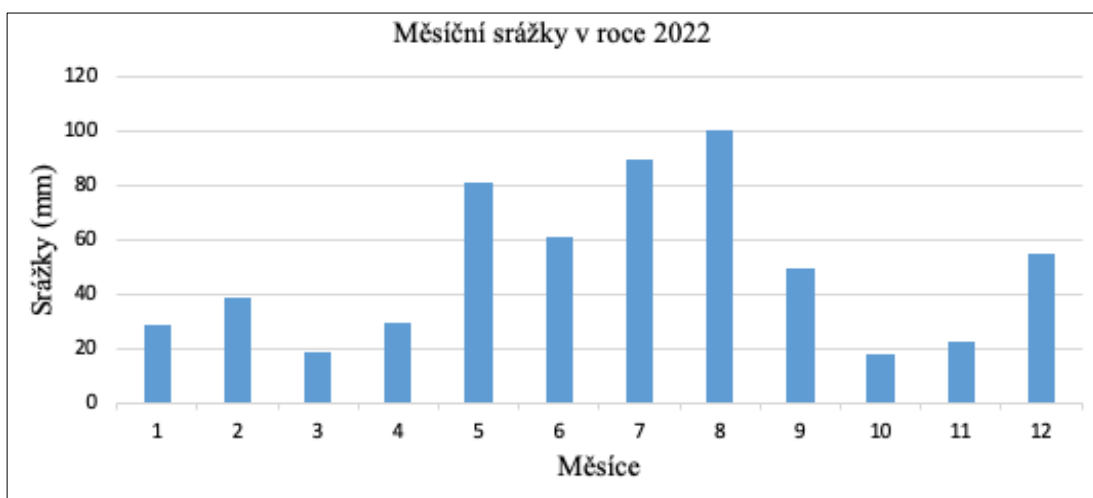
Geomorfologicky území patří do systému Hercynského, provincie Česká Vysočina, soustavy Krkonoško-jesenické (IV), podsoustavy Jesenické (ICV) celku Mohelnická brázda (ICV-2) a okrsku Hornomoravská niva. Nadmořská výška oblasti se pohybuje mezi 245–258 m n. m ^[2]. Z geologického hlediska je území tvořeno štěrkopískovými naplaveninami třetihorního stáří, na které navazují čtvrtohorní štěrkopísky. Čtvrtohorní jsou v místech jezer již odtěženy (AOPK 2019), jedná se o písky, šterky, štěrkopísky a jíly. Nepropustné jíly tvoří podloží dobývacích prostorů. Mocnost štěrkopísků dosahuje místy až 50 m (Potočárová 2009).

Klimatické poměry

Oblast se řadí do rajónu T2. Podnebí je zde teplé a mírně vlhké, s průměrnou roční teplotou 7,5 °C a ročním úhrnem srážek 620 mm (mírně suché klima). Srážkový úhrn ve vegetačním období činí 350–400 mm a v zimním období 200–300 mm. Léto zde bývá dlouhé, teplé a suché, zima suchá s krátkým obdobím sněhové pokrývky (40–50 dní) (Quitt 1971). Nejbližší meteorologická stanice ČHMÚ je cca 5 km SV směrem od šterkopískoven v nadmořské výšce 282 m. n. m. Na obrázku 1 jsou zobrazeny průměrné měsíční teploty v roce 2022. Průměrná roční teplota byla v roce 2022 9,7 °C. Na obrázku 2 jsou měsíční srážkové úhrny v roce 2022. Celoroční srážky v roce 2022 činily 591,3 mm. Přesné hodnoty teplot a srážek jsou v příloze č. 2.



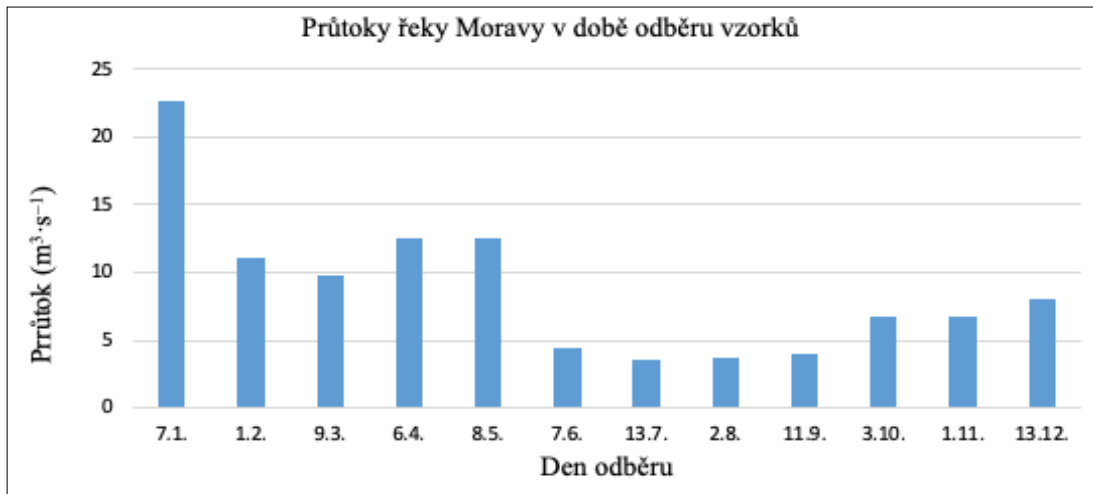
Obrázek 1 – Průměrné měsíční teploty v roce 2022 (ČHMÚ 2023)



Obrázek 2 – Měsíční srážkové úhrny v roce 2022 (ČHMÚ 2023)

Hydrologické poměry – řeka Morava

Celá studovaná oblast spadá do povodí řeky Moravy, která svým hlavním ramenem ohraničuje štěrkopískovny z východní strany. Vzdálenost mezi štěrkopískovnami a hlavním tokem řeky Moravy se pohybuje mezi 100–300 m, štěrkopískovny se tedy nacházejí v její nivě. Severní jezero je obtékáno dalším ramenem Moravy i ze západní strany (Potočárová 2009). V oblasti štěrkopískoven se do Moravy vlévají toky Mírovka a Rohelnice. Do jižní štěrkopískovny ústí malý tok Újezdka, který má zhoršenou jakost vody, protože protéká přes pole. Jelikož se ale jedná o malý tok, který před vyústěním do štěrkopískovny protéká přes tůň, kde dochází k biologickému čištění, lze předpokládat, že jeho vliv na chemismus štěrkopískovny je minimální. Přítoky řeky Moravy mají větší spád než samotná řeka a na rozdíl od ní téměř nemeandrují. Toky nejsou se štěrkopískovnami povrchově spojeny, pouze při povodních v roce 1997 došlo ke spojení prostřední a jižní štěrkopískovny s řekou Moravou (AOPK 2019). Na obrázku 3 jsou zobrazeny okamžité průtoky řeky Moravy v přibližné době odběru vzorků v profilu vodoměrné stanice Moravičany, situované po proudu, jižně od studovaného území. Přesné hodnoty průtoků jsou k vidění v příloze č. 2.



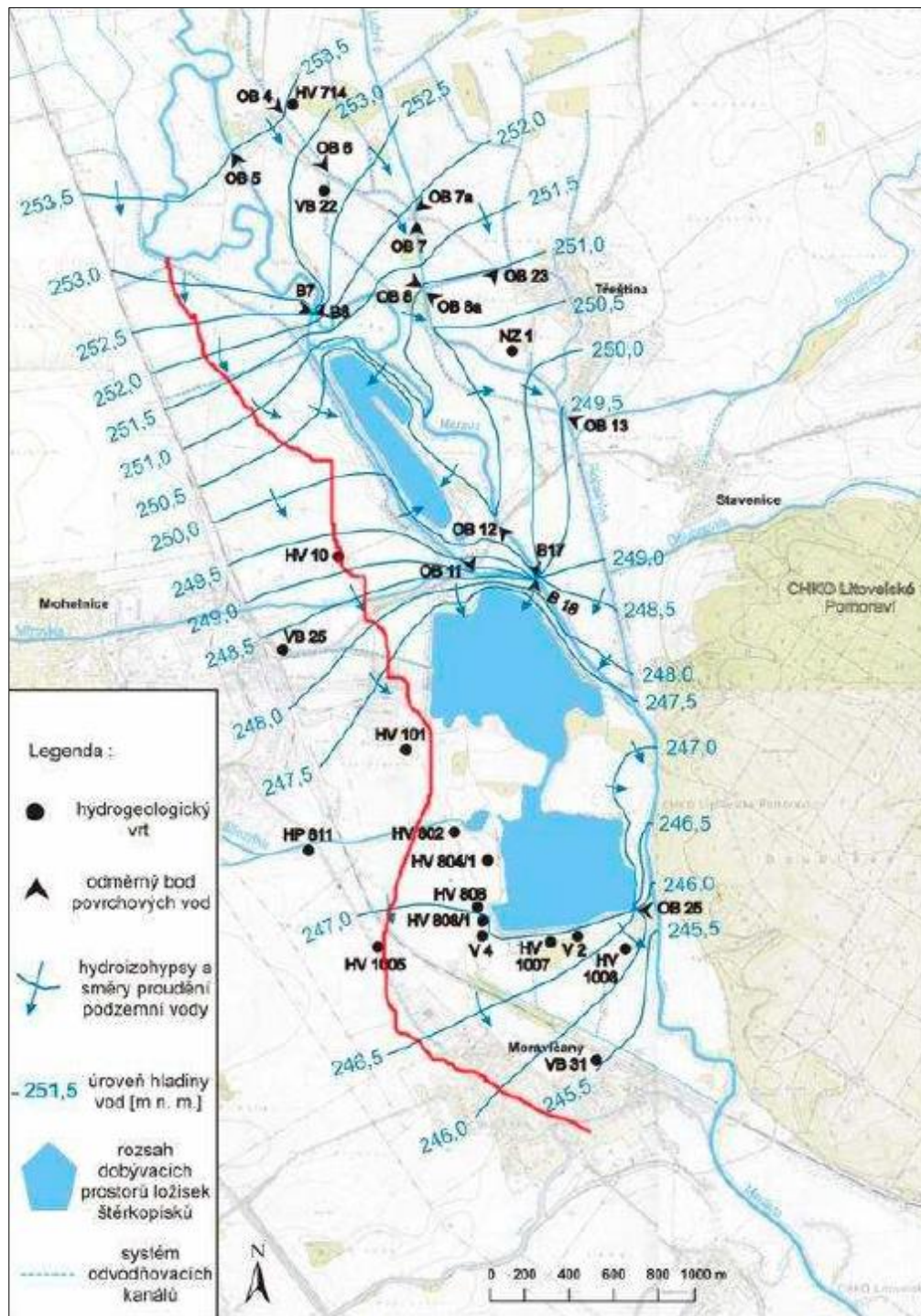
Obrázek 3 – Okamžité průtoky řeky Moravy v době odběru vzorků (Povodí Moravy, s. p. 2023)

Podzemní vody

Podzemní vody v oblasti jsou hydrochemického typu Ca-Mg-HCO₃ a jsou slabě mineralizované (300–800 mg·l⁻¹), kyselé a obsahují volnou kyselinu křemičitou. Směr proudění podzemní vody je od V až od VSV (obrázek 4). Štěrkopísky jsou klasifikovány jako silně propustné, což na jednu stranu umožňuje čerpat vodu na velké vzdálenosti, ale

na druhou stranu zde snadno může dojít k šíření kontaminantů (Zemancová 2015). Štěrkopískovny leží v chráněné oblasti přirozené akumulace vod Kvarteru řeky Moravy a jižně od jižní štěrkopískovny se nacházejí čtyři studny, kde se odebírá voda pro vodárenské účely. Hloubka studen je 40–60 m. V jejich bezprostředním okolí je vyhlášeno ochranné pásmo vodního zdroje I. stupně. Ochranné pásmo II. stupně není přítomno (Dušková 2008).

Štěrkopískovny, stejně jako umělé stupně na řece Moravě, mění směry proudění podzemních vod ve svém okolí. Štěrkopískovny na Mohelnicku zásadně ovlivňují i chemismus podzemní vody západním směrem do vzdálenosti 200 m, 100 m a 400 m od severní, střední a jižní štěrkopískovny, viz červená čára na obrázku 4. Jejich vliv plně mizí ve vzdálenosti 1500 m. Východním směrem vliv nemají, protože tam teče řeka Morava. Jezera jsou napájena podzemními vodami. Nátokové strany, odtokové strany a komunikace s řekou Moravou jsou vyznačeny červeně v příloze č. 3. Nutno podotknout, že takováto je výsledná situace po vytvoření štěrkopískoven. Před jejich vznikem podzemní vody proudily jinak (Potočárová 2009).



Obrázek 4 – Směr proudění podzemních vod (Červenková 2005)

Mohelnické štěrkopískovny

Všechny tři štěrkopískovny byly zatopeny podzemní vodou. Jižní a prostřední štěrkopískovny jsou propojeny plavebním kanálem a jejich hladina je udržována na výšce 247 m n. m. výpustným objektem (příloha č. 4) umístěným v jihovýchodním rohu jižní štěrkopískovny a ústícím do Moravy. Severní štěrkopískovna není s dalšími dvěma spojena (Skopalová 2015). Jezera obsahují čistou, oligosaprobni vodu (AOPK 2019).

Jedná se o dimiktická jezera míchaná 2× ročně, na podzim a na jaře, kdy jsou koncentrace látek v celém vodním sloupci stejné (Muellegger at al. 2013). Na leteckých snímcích publikovaných Googlem (obrázek 5) a Seznamem (příloha č. 5) se štěrkopískovny od sebe liší zabarvením vody. To by mohlo být způsobeno rozdílným oživením autotrofními organismy nebo zákalem z těžby. Rozdílné oživení je nejspíše určeno stářím vodního tělesa, rozdílnou hloubkou a procentuálním zastoupením litorálu. V tabulce 2 jsou porovnávány základní parametry studovaných štěrkopískoven.

Tabulka 2 – Porovnání štěrkopískoven

Parametr	Severní štěrkopískovna	Prostřední štěrkopískovna	Jižní štěrkopískovna
Plocha (ha)	31,15 ^[I]	53,07 ^[II]	41,4 ^[II]
Max. hloubka (m)	35 ^[III]	35 ^[III]	25 ^[III]
Průměrná hloubka (m)	Nezjištěno	26 ^[III]	15 ^[III]
Součást CHKO	Ne	Ano	Ano
Součást PP Zátrže	Ne	Pouze jižní část jezera	Severní část je v PP, jižní část v OP PP
Litorál (ha)	Téměř bez litorálu	2 3,72 % celkové plochy ^[III]	0,5 1,21 % celkové plochy ^[III]
Břehy	Kolmé břehy, možné sesuvy Stromy	Nekolmé břehy, rákosiny, stromy, břehová vegetace	Nekolmé břehy, rákosiny, stromy, břehová vegetace
Začátek těžby	1984 ^[III]	1956–1960 pauza, 1970 ^[III]	1960 ^[III]
Konec těžby	Září, 2021 ^[III]	2003 ^[III]	1995 ^[III]
Doba od ukončení těžby (roky)	Méně než 1	19	27
Po těžební využití	Zákaz vstupu – vodní rekreace minimálně Rekreační rybolov ano Klec s pstruhem duhovým (i v době těžby) ^[IV]	Kemp – vodní rekreace ano Rekreační rybolov ano Ochranářské zájmy (PP Zátrže)	Zákaz vodní sporty včetně koupání, ale lidé se koupou ^[V] a jachtařský klub má povolení ^[V] Rekreační rybolov ano 4 Studny

^[I] (Český úřad zeměměřický a katastrální 2023), ^[II] (AOPK 2019), ^[III] (Rulíšek 2022), ^[IV] (Žerníčková CHKO 2023), ^[V] (Hánlová 2020)



Obrázek 5 – Štěrkopískovny na mapě (Google maps)^[3]
 Pozn. dvě barvy vody u jižní štěrkopískovny vznikly nejspíše skládáním snímků.

3.4 Antropogenní vlivy

Těžba

Krupauer et al. (1990) zjistili několik vlivů probíhající těžby na vlastnosti vody ve štěrkopískovných na Třeboňsku. Jejich studie trvala 5 let. Jemné jílovité částice vznikající při těžbě se dostávají do vodního sloupce a snižují transparentnost vody. Díky této turbiditě bývá voda v těžených štěrkopískovných chladnější, protože se světlo nedostává hluboko. U jedné stále těžené štěrkopískovny (max. hloubka 20 m) nezjistili stratifikaci a uvádějí, že těžba brání stratifikaci. Dále došli k závěru, že chemické složení vody ve štěrkopískovných je ovlivněno podložím. Když dochází k odstraňování podloží (těžbou), mění se i chemické složení vody. Co je odstraňováno, to z vody posléze mizí.

Na Mohelnicku se od roku 2018 těží na poloostrově mezi prostřední a jižní štěrkopískovnou (obrázek 5) a příloha č. 6. Přímé spojení se studovanými štěrkopískovnými není a ani v budoucnu vzniknout nemá. Na obrázku 5 je vyznačeno místo vypouštění výpěrků (neprodejných frakcí bez humusu o velikosti menší než 0,063 mm) do prostřední štěrkopískovny (AOPK 2019). Vypouštění probíhalo celý rok 2022 (Rulíšek 2022). Z výpěrků zde vznikají cenné biotopy písčín viz příloha č. 7 (AOPK 2019). Lze předpokládat anorganické znečištění vody způsobené těmito výpěrky v prostřední štěrkopískovně.

Koupání a vodní sporty

Mezi rekreační aktivity provozované na štěrkopískovných patří koupání, rybaření a vodní sporty. Plavání ve štěrkopískovných je nebezpečné, protože se může objevit „upwelling“ spodní studené vody a proud horní klesající vody může plavce vtáhnou dolů (Neilson 2013). Proto je v důlním zákoně uveden zákaz koupání ve vytěžených prostorech. Přesto se na Mohelnicku lidé koupají a dá se očekávat, že do vody močí a samovolně se také uvolňují částice z jejich těl. Ne ve všech třech štěrkopískovných se lidé koupou stejnou měrou. V nejsevernějším jezeře donedávna probíhala těžba a koupání tam bylo přísně zakázáno, přesto se tam v roce 2022 ojediněle několik jedinců koupalo. U prostřední štěrkopískovny se nachází kemp a lidé se tam jezdí běžně koupat. Ze dvou stran jižní štěrkopískovny stojí několik málo soukromých obytných objektů a má tam sídlo i jachtařský klub JACHTING TJ SOKOL MOHELNICE. V PP Zátrže a v jejím ochranném pásmu (tj. jižní část prostřední štěrkopískovny a celá jižní štěrkopískovna) je zakázáno se koupat, používat motorové čluny a provozovat vodní sport. Z důvodu

ochrany přesličky různobarvé (*Equisetum variegatum*) je žádoucí, aby se v PP Zátřže ani nerybařilo. Pouze JACHTING KLUB má od CHKO souhlas k provozování vodních sportů (jachting, windsurfing a plavba na kajacích) a k používání motorových člunů ve výjimečných případech. V jižní štěrkopískovně se lidé občas koupou (Žerníčková CHKO 2023).

Při koupání lidé ať vědomě či nevědomě uvolňují do vody moč, pot, exkrementy, sliny, vlasy, částice kůže, kosmetické výrobky aplikované na tělo a krev (Anipsitakis et al. 2008). Chemicky se jedná o rozpuštěné látky: močovinu, kreatin, kyselinu mléčnou, amino kyseliny, NH_3 , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^+ a SO_4^{2-} (Weiner 1957). Pot a moč jsou hlavní substance vylučované lidmi do bazénů a obsahující dusíkaté sloučeniny (Kanan & Karanfil, 2011). Odhady uvádí, že během každé návštěvy bazénu plavec vyloučí 50 ml moči a 200 ml potu (Judd & Bullock, 2003). Pasquarella et al. (2013) provedli studie ve formě dotazníků ohledně močení a smrkání v bazénech. Uvádějí, že 13,5 % lidí močilo minimálně 1× do bazénu a 36 se minimálně 1× do bazénu vysmrkalo. Usuzují, že do přírodních vod močí více plavců a častěji než do bazénu. Krupauer et al. (1990) prováděli 5letý výzkum pískoven na Třeboňsku a zjistili vliv rekreačních aktivit na růst koncentrací Cl^- a NO_3^- během studovaných let.

Rekreační rybolov

Štěrkopískovny spadají do rybářského revíru 471053 Morava 20 A. Je zde provozován pouze sportovní (rekreační) rybolov, výlovy se nekonají, ani se neprovozuje komerční rybolov (Český rybářský svaz 2023). Výjimkou je klecový chov pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) v severní štěrkopískovně (příloha č. 8). Klec vlastní soukromý subjekt Pstruhařství Mohelnice, který nebyl ochoten poskytnout žádné informace o počtu ryb a jejich krmení. Pstruh duhový je nepůvodní druh, ale jeho chov mimo CHKO je povolen (Žerníčková CHKO 2023). Severní štěrkopískovna je poměrně hluboká (max. hloubka 35 m). Proto lze předpokládat nařazení látek pocházející z exkrementů a krmiva. Ze zarybňovacích plánů z let 2020, 2021 a 2022 byly vyčteny vysazované a lovené druhy ryb. Data jsou bohužel společná pro všechny tři štěrkopískovny, protože se jedná o jediný revír (Český rybářský svaz 2023). Vysazovány jsou především: kapr obecný, lín obecný, štika obecná, candát obecný, sumec velký, úhoř říční, pstruh duhový a amur bílý. Hlavní ulovené druhy byly: kapr obecný, lín obecný, cejn velký, okoun říční, ostroretka

stěhovavá, štika obecná, candát obecný, úhoř říční, pstruh duhový, pstruh obecný, amur bílý a karas obecný.

Během odebírání vzorků byli rybáři pozorováni na mnoha místech u všech třech štěrkopískoven. Náhodně vybraný rybář byl tázán, na které štěrkopískovně se nejvíce rybaří. Prý na všech třech stejnou měrou. Ale severní štěrkopískovna má kolmé břehy, u kterých lze předpokládat riziko sesuvu, a navíc je do okolí severní štěrkopískovny zakázán vstup. Zákaz rybolovu je v zátocě trdlišť (JV část prostřední štěrkopískovny) a v PP Zátře (AOPK 2019). Ale i v PP Zátře byli rybáři viděni.

Rekreační rybáři používají jednak udicové návnady (mohou se z udic uvolnit do vody) jednak poměrně velké množství mimo udicových návnad k nalákání ryb. Návnady obsahují fosfor a dusík a mohou tedy přispívat k eutrofizaci vod, za předpokladu nevrácení chycených ryb zpět do vody (Niesar et al. 2004; Wolos et al. 1992).

Posypy silnic

Zimní posypy silnic bývají zdrojem Cl^- (Szklařek et al. 2021) a Br^- (Pitter 2015) pro vodní ekosystémy. Mezi prostřední a severní štěrkopískovnou je silnice druhé třídy č. 444 ^[5], jejíž část se nachází ve II. a III. zóně CHKO. Ve všech zónách CHKO je zakázán posyp silnic ^[6]. Částečně ale silnice s CHKO pouze hraničí ^[7] a jedná se o poměrně využívanou silnici, proto lze předpokládat její zimní úpravu posypovými směsmi, minimálně mimo CHKO. Jak velká část silnice je mimo CHKO lze vidět v příloze č. 1.

Zemědělská hnojiva

Štěrkopískovny jsou obklopeny jednak ornou půdou, kde je provozováno intenzivní zemědělství a jednak chráněnými loukami. Hlavními dodávanými prvky do půdy jsou N, K, P. Mezi běžně používaná dusíkatá hnojiva patří NO_3^- , NH_4^+ , močovina, amidová a kyanová forma dusíku. PO_4^{3-} jsou dodávány téměř jen ve formě apatitu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Draslík jako KCl nebo $\text{K}_2(\text{SO}_4)$. Cl^- a SO_4^{2-} se hnojí jen ve výjimečných případech, jednak protože jsou součástí výše zmíněných hnojiv a jednak proto, že se do ekosystémů dostávají z jiných antropogenních zdrojů, jako je atmosférický spad sloučenin S nebo solení silnic. Fosforečnanová a draselná hnojiva se dávkuje na podzim a zaorávají se. Protože jsou hůře rozpustná a dobře se vážou na půdní komplex, je u nich malé riziko vyplavení na rozdíl od dusičnanových hnojiv, kterými se hnojí až při růstu plodin

(minimum je aplikováno před setím). Nejsnadněji se z půdy vyplavuje dusičnanová forma dusíku a organický rozpuštěný dusík. NO_3^- jsou v půdě 6× pohyblivější než NH_4^+ . Aplikace dusíkatých hnojiv je regulována tzv. „nitratovou“ směrnicí 91/676/EH implementovanou do vodního zákona č. 254/2001 Sb. Tato směrnice má zabránit indukované eutrofizaci vod. K vyluhování přispívá nadměrné hnojení dusíkatými hnojivy nebo nevhodná doba aplikace. Vyjma minerálních hnojiv se do půdy aplikují i organická hnojiva jako je hnůj, kejda, močůvka, komposty, digestát a zelené hnojení. Hnůj se aplikuje běžně na podzim, a to v množství 40 t na 1 ha. Postřiky kejdou se mohou aplikovat pouze mimo období od 15. listopadu do konce ledna, protože v tomto období bývá půda zmrzlá a došlo by pouze k povrchovému odtoku (Frouz & Frouzová 2021).

Lze přepokládat, že se anionty z hnojiv do štěrkopískoven na Mohelnicku dostávají jak povrchovým splavem z polí tak i podzemním vtokem. V úvahu přichází i vzdušný aerosol obsahující postřiky hnojiv. S tímto zdrojem aniontů se v této práci nepočítalo. U povrchového splavu by bylo potřeba pracovat s těmito proměnnými: srážky, sorpční vlastnosti půdy, délka a sklon svahu, ochranná vegetace (Frouz & Frouzová 2021). Ale území je víceméně rovinné a větší rozbor vlastností půdy by byl mimo rozsah této práce. Pro povrchový odtok byly vytypovány z databáze ÚKZÚZ (2023) pozemky s potenciálním vlivem na chemismus štěrkopískoven. U jižní štěrkopískovny se jedná o pozemky: 6002/8, 6003/2, 5003/1, 6902/5, u prostřední štěrkopískovny o pozemky: 6804, 6901/1, 6802/1, 6803 (příloha č. 9). Pro potenciální vtok podzemní vody obohacené o anionty z dusíkatých hnojiv (bez ohledu na vlastnosti půdy a bez ohledu na rychlost proudění podzemních vod) byly vytypovány stejné pozemky jako pro povrchový odtok.

Ostatní pozemky obklopující štěrkopískovny nebo řeku Moravu ve studované oblasti nebyly brány v úvahu, protože buďto nebyly v databázi (nejspíše se jednalo o nehnojené trvalé travní porosty nebo o technickou chybu v databázi) nebo se z těchto pozemků povrchovým odtokem anionty do štěrkopískoven dostat nemohly. A to buďto z důvodu, že by byly zachyceny v řece Moravě (případně jejích ramenech) nebo v pásech vegetace obklopující štěrkopískovny. Při výběru pozemků pro podpovrchový odtok byly navíc (oproti pozemkům pro povrchový odtok) brány v úvahu nátokové strany štěrkopískoven. Z databáze bylo vyčteno, že do jižní štěrkopískovny se mohly dostat hnojiva obsahující S a N. Do prostřední štěrkopískovny hnojiva obsahující S, N a P. Dny zapravení hnojiv a množství N, S a P_2O_5 uvádí tabulka 3 (ÚKZÚZ 2023).

Tabulka 3 – Množství aplikovaných látek v hnojivech v roce 2022 (ÚKZÚZ 2023).

Jižní štěrkopískovna			
Datum aplikace	Celkový N (kg)	P ₂ O ₅ (kg)	Celková S (kg)
28.02.2022	2105.46		
02.03.2022	1458		
11.04.2022	2444.04		
23.04.2022	1672.671		
30.04.2022	1672.671		
25.05.2022	1684.368		
06.06.2022	972		
18.06.2022			36.4416
Celkem	12009.21		36.4416
Prostřední štěrkopískovna			
Datum aplikace	Celkový N (kg)	P ₂ O ₅ (kg)	Celková S (kg)
08.03.2022	770.661		
01.04.2022	632.91		
08.04.2022	2606.5575		
23.04.2022	6.7266	4.1107	1.1211
09.05.2022	614.295		
11.06.2022			61.4295
16.06.2022			77.7296
13.07.2022		12.41	
18.10.2022	2.1097	1.4892	0.4964
Celkem	4633.2598	18.0099	140.7766

Další vlivy

Jako další, méně významné antropogenní vlivy lze zmínit: odběr vody studnami, sečení luk v okolí štěrkopískoven, zarovnávání okolí břehů a odstraňování spadlých stromů z toku bagrem. Jižně od jižní štěrkopískovny se odebírá čtyřmi studnami voda pro hromadné zásobování. Maximálně lze čerpat 140 l·s⁻¹ [9]. Vliv odběru na výšku hladiny vody ve štěrkopískovnách nebyl zaznamenán (Žerníčková CHKO 2023).

V žádné dostupné literatuře nebylo zjištěno vypouštění odpadních vod do studované oblasti. Tento fakt byl potvrzen i Ing. Žerníčkovou z CHKO (2023)

Na východní straně prostřední a jižní šterkopískovny se nacházejí ochranně vzácné louky viz mapa na obrázku 4. Louky jsou v Přírodní památce Zátrže a jsou pravidelně 2× ročně sečeny (na přelomu června/května a v září). Organická hmota je odstraňována. Na podzim (říjen–listopad) 2022 v okolí odběrného bodu probíhalo zarovnávaní okolí břehů u severního jezera. Břeh v místě odběru nebyl narušen. Majitel malé vodní elektrárny (obrázek 4) po domluvě s Povodím Moravy s. p. odstraňoval spadlé stromy z vedlejšího ramene řeky Moravy za soutokem s Mírovkou (obrázek 4). Odstraňování probíhalo 16. prosince 2021, 1. února 2022 a 12. dubna 2022 a byl používán bagr, který opakovaně vjížděl do toku (Suchý 2023). Lze se domnívat, že docházelo k rozrušování sedimentů řeky a následnému uvolňování látek a částic organické hmoty do toku.

3.5 Iontová chromatografie

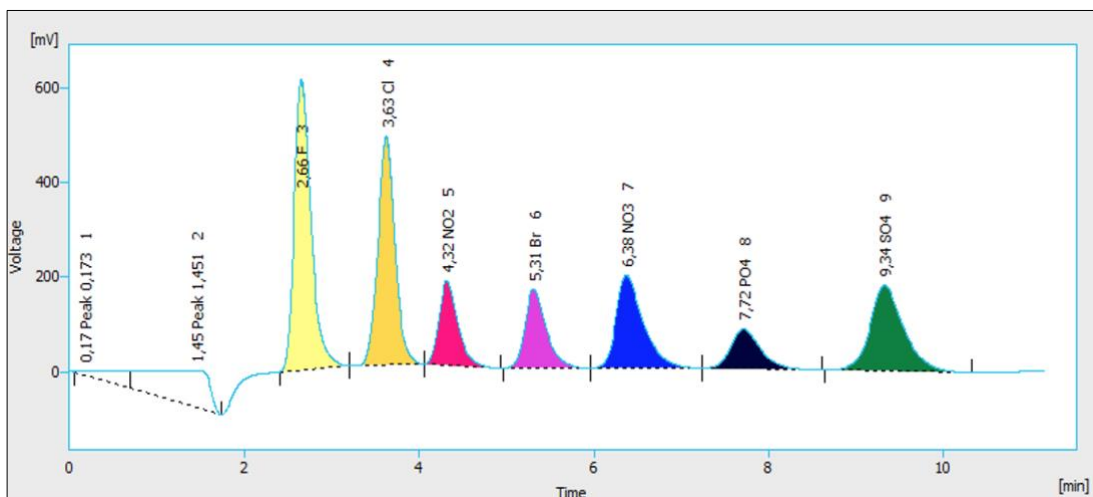
Chromatografie je analytická metoda, která využívá mnoho druhů chemicko-fyzikálních interakcí jako jsou: adsorpce, polarita, vlastnosti vodíkových vazeb, dipólové, coulombické a afinitní interakce. Princip separace vždy spočívá v rozdílné distribuci látek mezi dvě nemísitelné fáze – mobilní a stacionární. Vlastní separace probíhá tak, že se neustále ustanovuje rovnováha mezi těmito dvěma fázemi (Nováková et al. 2021, 1.díl).

V této práci byl používán kapalinový vysokoúčinný iontový chromatograf SYKAM S151M (HPLC). V kapalinovém chromatografu je mobilní fází kapalina. Skutečností, že je mobilní fáze vháněna přes stacionární fází pod velkým tlakem, a že kolona obsahuje částice o malé velikosti, ve výsledku vedou k vyšší účinnosti separace. (Nováková et al. 2021, 1.díl). Na rozdíl od jiných analytických metod jako jsou titrace, fotometrie, gravimetrie, turbidimetrie, kolorimetrie, má iontová chromatografie tyto výhody: rychlost, současnou detekci více analytů, stabilní kolonu ve velkém rozsahu pH, kolonu nenáchylnou k interferenci, vysokou sensitivitu a selektivitu. Selektivita je schopnost chromatografu rozlišit jednotlivé složky vzorku a vyjadřuje se poměrem retenčních časů jednotlivých analytů. Čím vyšší poměr retenčních časů, tím je dosaženo větší selektivity (Weiss 2016).

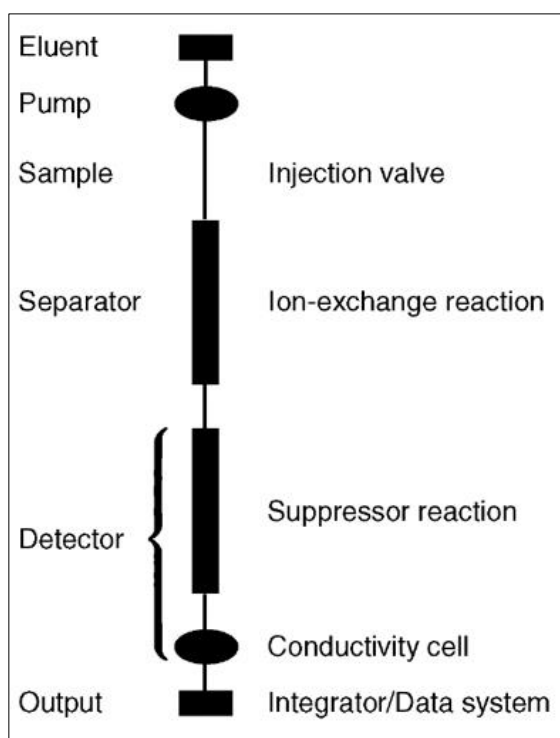
Iontově výměnná chromatografie, analytická metoda používána v této práci, je jedna ze tří druhů iontových chromatografií. Mezi další patří iontově-párová

chromatografie a iontově-vylučovací chromatografie. Iontově-výměnná chromatografie má užití v separaci anorganických i organických aniontů i kationtů, v analýze anorganických aniontů je iontová chromatografie téměř nepostradatelná (Weiss 2016; Ammann & Rüttimann 1995). Pro environmentální analýzy se používá iontově výměnná chromatografie k měření kationtů a aniontů ve všech druzích vod, i ve vodě pitné. Při vstřikovacím objemu 25 μl může být dosaženo detekčního limitu až 2–5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Jackson 2000). Takového detekčního limitu nebylo v této práci dosaženo.

Celý průběh separace lze pro iontově výměnnou chromatografii popsat následovně. Po nástřiku vzorku do chromatografu je vzorek unášen mobilní fází přes stacionární fází (kolonu), kde jsou jeho jednotlivé složky různě dlouhou dobu zadržovány. Déle jsou zadrženy ty látky, které mají vyšší afinitu ke stacionární fází. (Nováková et al. 2021, 1.díl). Větší afinita je určena větší polarizovatelností iontů analytů a ta je přímo spojena s iontovým poloměrem v hydratovaném stavu a s valencí iontů. Obecně platí, že čím větší iontový poloměr v hydratovaném stavu, tím delší zadržení ve stacionární fází. Též platí, že čím vyšší valence, tím delší zadržení. Zpravidla má větší vliv velikost iontu než valence. Výjimkou jsou PO_4^{3-} , jejich eluce závisí na pH mobilní fází (Weiss 2016). Zadržením v koloně tedy dochází k separaci látek vzorku. Separované zóny analytů jsou vymývány – eluovány – mobilní fází z kolony a následně jsou v detektoru převedeny na signál. Ten se zaznamenává v podobě chromatogramu – Gaussovských píků jednotlivých analytů (obrázek 6). Je zaznamenána změna vodivosti v závislosti na čase. Plocha píků pak odpovídá koncentraci analytů – kvantitativní charakteristika. Retenční čas, doba od nástřiku vzorku po vytvoření maxima píků jednotlivých analytů, je kvalitativní charakteristikou a informuje nás o tom, o jaký analyt se jedná. (Nováková et al. 2021, 1.díl). Retenční čas se dá snadno zkracovat a prodlužovat změnou toku mobilní fází, tedy vlastně změnou tlaku bez toho, aniž by se snížila separační účinnost, a aniž by se změnilo pH či iontová síla, a tak pořadí analytů zůstává neměnné. Zvýšením toku (tlaku) se sníží retenční časy. To lze však dělat pouze do určité hodnoty tlaku, kdy nedochází k přetížení kolony (Weiss 2016). Obrázek 7 zachycuje základní schéma iontového chromatografu pro měření aniontů. Následující text je pak zaměřen na vybrané součásti iontového chromatografu – mobilní fází, stacionární fází, detektor a supresor.



Obrázek 6 – Vlastní standard aniontů o koncentraci $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (printscreen z IC)



Obrázek 7 – Schéma iontového chromatografu (Weiss 2016)

Mobilní fáze

Mobilní fáze se vybírá v závislosti na typu detekce. Nejčastěji používanou metodou detekce při měření organických i anorganických aniontů je vodivostní detekce. Dalším požadavkem je, aby ionty mobilní fáze a analytů měly srovnatelné afinity, tzn. že např. dvojmocné ionty analytu mohou být vymyty dvojmocným iontem mobilní fáze.

Nejčastěji se pro separaci organických i anorganických aniontů používá směs NaHCO_3 a Na_2CO_3 . V takovém případě lze eluční sílu (schopnost eluentu vytěsnit analyt ze stacionární fáze) a selektivitu nastavit pouhým koncentračním poměrem těchto dvou

látek. Obecně platí, že retenční čas jednovalentních a dvouvalentních iontů klesá s rostoucí koncentrací mobilní fáze. Dále platí, že při konstantní koncentraci HCO_3^- a rostoucí koncentrací CO_3^{2-} , klesá retenční čas všech sedmi v této práci měřených aniontů. Při konstantní koncentraci CO_3^{2-} a rostoucí koncentraci HCO_3^- retenční časy téměř neklesají. Je tomu tak proto, že HCO_3^- mají velmi malou eluční sílu na rozdíl od CO_3^{2-} . Iontová síla mobilní fáze určuje retenční chování aniontů. pH pouze mění poměrné zastoupení (poměr iontových sil) NaHCO_3 a Na_2CO_3 , tzn. že pH ovlivňuje retenční chování nepřímou. Rovněž platí, že pH ovlivňuje multivalentní ionty, protože jejich valence závisí na pH. Tak je tomu u tří aniontů odvozených od H_3PO_4 (Weiss 2016).

Stacionární fáze

Stacionárním fázím se v iontové výměnné chromatografii říká iontoměniče nebo také ionexy. Obsahují nosič a iontově výměnné skupiny (Nováková et al. 2021, 1.díl). Nosičem v iontové chromatografii jsou nejčastěji organické polymery, konkrétně styren, ethylvinylbenzen, methakryláty nebo polyvinylalkoholy (Weiss 2016). Tyto polymery jsou chemicky stabilní a lze s nimi pracovat i při extrémních pH hodnotách, na rozdíl od méně často používaných silikagelů. Ionexy se od sebe odlišují nejen složením nosiče, ale i velikostí pórů a iontově výměnnou kapacitou. Pokud má ionex nízkou iontově výměnnou kapacitu, stačí mobilní fáze s nízkou iontovou silou (koncentrací iontů) k vymytí iontů. Tak tomu je u aniontů. Pokud se ale analyzují kationty, je potřeba naopak vysoká iontově výměnná kapacita, a tedy i mobilní fáze s vysokou iontovou silou (Weiss & Jensen 2003). Tady pak nastává problém, protože vysoká iontová síla mobilní fáze velmi komplikuje až mnohdy znemožňuje vodivostní detekci a je potřeba použít jiný typ detekce. S rostoucí iontově výměnnou kapacitou kolony rostou retenční časy, ale lze je snížit právě mobilní fází s vyšší iontovou silou (Weiss 2016).

Iontoměniče se běžně dělí na katexy a anexy. Anex obsahuje bazické, tedy kladně nabitě funkční výměnné skupiny a vyměňuje anionty. Katex naopak kyselé, tedy záporně nabitě a vyměňuje kationty. Anexy i katexy se dále dělí na silné a slabé iontoměniče. Silné znamená, že se úplně disociují v celém rozsahu pH. Silnými anexy jsou kvartérní aminy, slabými primární a sekundární aminy (Nováková et al. 2021, 1.díl). Jako silné katexy slouží sulfonáty, jako slabé karboxyláty, fosfonáty nebo jejich kombinace (Weiss 2016). Detailnější informace o stacionární fázi viz příloha č. 10.

Detektor

V iontové chromatografii se nejčastěji používají vodivostní detektory. Protože se tyto typy detektorů relativně snadno konstruují (Haddad et al. 2003) a dokážou detekovat širokou škálu aniontů zároveň. Tento typ detektoru měří elektrickou vodivost, která závisí přímo úměrně na koncentraci, náboji a mobilitě iontu (Weiss 2016).

Supresor

Pokud je používaná mobilní fáze vodivá a ruší tedy měření detektoru, je nutné její vodivost eliminovat. Toho lze dosáhnout tím, že se do chromatografického systému umístí supresor. V něm dochází k výměně iontů a do detektoru pak vtéká pouze čistá voda s analyty. Supresor je potřeba, když se měří anionty. Pokud se měří kationty, eliminace vodivosti mobilní fáze potřeba není (Nováková et al. 2021, 1.díl). Supresor minimalizuje vodivost mobilní fáze tím, že ji přemění na méně vodivou a zároveň maximalizuje vodivost analytů tím, že je převede na odpovídající kyseliny nebo báze, které jsou silně disociovatelné a proto snadněji detekovatelné. (Weiss 2016). Detailnější informace o supresoru viz příloha č. 11.

4 MATERIÁL A METODY

4.1 Iontový chromatograf

Byla použita kolona 150×4 mm IC ANION, 7 μm SN8129 od firmy WATREX a chromatograf S151M Ion Chromatography system od firmy SYKAM CHROMATOGRAPHY. Tato konkrétní varianta chromatografu obsahuje:

- 1) Základní modul S150, jehož součástí je vodivostní detektor s rozsahem až do 20000 μS·cm⁻¹ a se vzorkovací frekvencí 1–20 Hz, autosupressor.
- 2) Isokratickou pumpu SYKAM S 1130 s dvoupístovým čerpadlem s nízkou pulzací, s tlakovým rozsahem 0–40 MPa, s průtokovým rozsahem 0,001–10 ml·min⁻¹ a jednokanálovým degasérem.
- 3) Manuální dávkovací ventil s manuální smyčkou o objemu 100 μl
- 4) Držák S7150 na láhve s mobilními fázemi

Mobilní fáze

Používala se vždy čerstvá, maximálně dva dny stará mobilní fáze. Přípravovala se z 5 ml elučního roztoku (pro IC) obsahující 0,1 mol·l⁻¹ NaHCO₃ a 0,4 mol·l⁻¹ Na₂CO₃ (pro IC) od firmy ASTASOL a z 5 ml KSCN (p. a.) o koncentraci 10 mmol·l⁻¹ od firmy LACHEMA (namísto NaSCN, jak je psáno v návodě). Doplnovalo se deionizovanou vodou typu A do 500 ml. Konečné koncentrace byly: 4 mmol·l⁻¹ Na₂CO₃, 1 mmol·l⁻¹ NaHCO₃ a 0,1 mmol·l⁻¹ KSCN.

V únoru se na některé vzorky použila cca tři týdny stará mobilní fáze. Ten samý den byly vzorky změřeny také s novou mobilní fází. Byly porovnány retenční časy a koncentrace vzorků měřených se starou a novou mobilní fází.

Kalibrace

Jelikož vodivostní detektor neměří přímo koncentraci, je potřeba kalibrace, která popisuje vztah mezi vodivostí a koncentrací pro konkrétní chromatograf (Weiss 2016). Poprvé se kalibrace prováděla s použitím staršího standardu, který nebyl uchovávan v chladničce, ale v místnosti (teplota cca 22 °C) po dobu cca jednoho roku. Na chromatogramu se ale nezobrazovaly všechny ionty. Nejspíše některé podlely

fyzikálním nebo fyzikálně chemickým případně biologickým přeměnám. V souladu s tím je i studie, ve které se měřily koncentrace těchto sedmi aniontů ze standardu po dobu 28 dní. Zjistilo se, že sice u žádného aniontu nedošlo ke změně v ploše píku o více než 5 %, ale také se zjistilo, že NO_3^- a PO_4^{3-} nemohou být uchovávány po takovou dobu, protože rychle podléhají biologickým interakcím. Naopak u Cl^- , které nepodléhají biologickému rozkladu, byla pozorována nejmenší změna v ploše píku ze všech sledovaných aniontů (Weiss 2016).

Napodruhé (leden 2022) byly sestrojeny kalibrační přímky bezprostředně po dodání nových standardů (certifikovaného referenčního materiálu od firmy ASTASOL-MIX). Jednalo se o směsný standard, který obsahoval všechny měřené anionty. Standard byl v laboratoři ředěn na 5 koncentrací: $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Při tomto uspořádání přístroje a s touto délkou kolony bylo dosaženo detekčního limitu $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Standardy o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a menší, už viditelné píky nevytvářely. Vztah mezi vodivostí a koncentrací vyšel lineárně pro všechny měřené anionty v rozsahu $0,5\text{--}8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (příloha č. 12). Tato kalibrace byla použita pro všechny vzorky měřené v průběhu celého roku 2022. Standard byl nadále uchováván v chladničce.

Jelikož se stářím kolony snižuje její kapacita a tím se snižují retenční časy aniontů, bylo nutné každý měsíc před měřením vzorků změřit jeden vzorek standardu o libovolné koncentraci, aby se určily retenční časy pro daný stav kolony, pro daný den. V diskusi jsou porovnávány retenční časy z ledna 2022 a z prosince 2022. Důvodů pro zkracování retenčních časů může být více: typ a průtok mobilní fáze, typ, teplota, kontaminace či degradace kolony. Jelikož během roku nedošlo k změně zmíněných parametrů, pouze se kolona používala (na chromatografu bylo v průběhu roku měřeno i mnoho jiných vzorků.), dá se odhadovat, že došlo k její kontaminaci, a tedy i snížení kapacity (Nováková et al. 2021, 2.díl).

Integrace

Program Clarity Lite na zpracování dat z chromatografu nabízí různé funkce na integraci píků. Byly použity funkce uvedené v tabulce 4. Integrace píků byla totožná pro všechny kalibrační standardy i pro všechny chromatogramy.

Tabulka 4 – Použité funkce na integraci píkú

Funkce	Činnost	Time A (min)	Time B (min)
Baseline Valley	Určuje kudy povede baselina (spodní hranice všech píku daného chromatografu)	1,158	10,342
Peak start	Určuje začátek 1. píku daného chromatografu, vyznačuje se před první píku F ⁻	2,657	0,257
Force peak name	Manuálně přiřazuje název aniontu k právě změřenému píku *	/	/
Peak Start/End	Manuálně označí začátek/konec píku. Použito pro nesouměrné píky	/	/

*Jelikož se stáří kolony snižují retenční časy a program DataApex Clarity už pak není schopen si názvy aniontů přiřazovat k píkuům sám, (dokonce je občas přiřazuje i chybně), je nutné názvy přiřadit manuálně pomocí funkce Force peak name.

4.2 Odběry

Vzorky se odebíraly z šesti míst označených červenými kruhy na obrázku 5, přesné lokace viz příloha č. 13. Místa byla zvolena tak, aby byla dostupná a reprezentovala všechny 3 vodní tělesa a řeku Moravu ve třech úsecích. Místa 6 a 2 byly zvoleny proto, aby se projevil případný vliv přítoků Mírovky a Rohelnice. Měřilo se jednou měsíčně po dobu jednoho roku, v období od ledna do prosince 2022. Odběry probíhaly odpoledne a následující den se provádělo měření. Pouze lednové vzorky se odebíraly ráno a byly měřeny během toho samého dne. Odebíralo se 2 m dlouhým odběrným zařízením, cca 20 cm pod hladinou do šesti očíslovaných nádob z polypropylenu. Po celý rok byla jedna nádoba (jedno číslo) přiřazena k jednomu místu. Nejprve se nádoby vodou vypláchly a až napodruhé se nabíral vzorek. Vzorky se následně uchovávaly ve tmě při teplotě 0–5 °C až do doby měření, kdy byly ve vodní lázni temperovány na laboratorní teplotu 22 °C. Po ukončení měření byly nádoby vypláchnuty destilovanou vodou.

4.3 Měření

Iontový chromatograf se zapínal vždy cca 1 hod před prvním měřením. Omylem se v jednom případě stalo, že byl standard nastříknut ihned po zapnutí přístroje a retenční doba PO_4^{3-} a SO_4^{2-} se prodloužila. Rozdíly v retenčních časech jsou probírány v kapitole diskuse.

Před měřením byly vzorky temperovány na laboratorní teplotu 22 °C ve vodní lázni. Lednové vzorky ale temperovány nebyly. Před prvním měřením daný den bylo dále nutné odstranit vzduchové bubliny z mobilní fáze a nechat stabilizovat tlak a vodivost chromatografu. Až poté probíhalo vstřikování standardu a vzorků. Vždy před samotným měřením byl změřen standard o libovolné koncentraci, aby se zjistily retenční časy pro daný den. Všechno používané chemické nádobí bylo vyplachováno 2× deionizovanou vodou typu B a to jak před prvním použitím, tak i v mezikrocích, kdy do nich byl nabírán jiný vzorek. Byly používány dva typy stříkaček. Nejprve se vzorek nasál do klasické plastové 5ml injekční stříkačky. Poprvé byla stříkačka vzorkem pouze vypláchnuta. Napodruhé se nasálo opět 5 ml vzorku a vzorek se filtroval přes 0,45µm filtr do epruvety. Z epruvety byly odebrány cca 2 ml přefiltrovaného vzorku pomocí injekční stříkačky s tupou jehlou a opět se napoprvé pouze proplachovala stříkačka. Až napodruhé se z epruvety nasály cca 2 ml a asi 1,5 ml vzorku bylo nastříknuto do dávkovacího ventilu chromatografu. Na ventilu byla nasazena smyčka o objemu 100 µl. V softwaru Clarity Lite byla základní linie chromatografu manuálně posunuta na nulu před každým jednotlivým měřením. Každý vzorek byl měřen 2×. Pokud bylo druhé měření stejné jako první, třetí měření už neprobíhalo. Pokud koncentrace aniontů přesahovaly rozsah chromatografu, bylo nutné vzorky ředit. Ředilo se zprvu 10×, později 5×. Na ředění se používala deionizovaná voda A. Vyhodnocování dat probíhalo v softwaru DataApex Clarity.

4.4 Statistika

Práce s daty se prováděla v Microsoft Excel. Všechna data jsou k nahlédnutí v příloženém dokumentu Příloha B. Pro porovnávání dat byly preferovány hodnoty neřaděných vzorků. Pokud byla k dispozici alespoň jedna hodnota neřaděného vzorku, byla použita. Pokud nebyla k dispozici žádná hodnota neřaděného vzorku, používaly se

hodnoty vzorků řaděných. Ve většině případů byl každý (řaděný i neřaděný) vzorek změřen alespoň 2× a pak se prováděl aritmetický průměr hodnot.

Z aritmetických průměrů byly vytvořeny grafy koncentrací aniontů (obrázek 8 a obrázek 9 v kapitole výsledky). Byla dopisována nula, když nebyla změřena žádná hodnota, nebo když byl aniont detekován pouze v řaděném vzorku. Nula se dopisovala u F^- , PO_4^{3-} a jedenkrát u NO_3^- . Br^- a PO_4^{3-} byly několikrát zjištěny pouze v řaděném vzorku, ale v neřaděném ne. Takové hodnoty se nepoužívaly a byly považovány za kontaminaci, případně za chybu měření. Možným vysvětlením přítomnosti aniontu pouze v řaděném vzorku je zvyšující se teplota kolony a chromatografu během dne a s ní spojená změna detekčního limitu. Řaděné vzorky byly totiž měřeny vždy až po změření všech neřaděných.

Z celoročních dat byly v Microsoft Excel vytvořeny krabicové grafy pro jednotlivé anionty a pro každou lokalitu (příloha č. 14). Byly preferovány hodnoty neřaděných vzorků. Pokud byla k dispozici alespoň jedna hodnota neřaděného vzorku, byla použita. Pokud nebyla k dispozici žádná hodnota neřaděného vzorku, používaly se hodnoty vzorků řaděných. Nula se nikdy nedoplňovala. Žádné extrémní hodnoty nebyly vylučovány. Z dat použitých na krabicové grafy byly spočítány průměry, mediány, minima, maxima a směrodatné odchylky (příloha č. 15).

Pro zjištění rozdílu mezi koncentracemi Cl^- a NO_3^- u jednotlivých štěrkopískoven v jednotlivých měsících byla zvolena statistika Cohenova d (tzv. míra rozdílu průměrů). Statistika Cohenovo d se počítala v Microsoft Excel. Detailnější informace o této statistice viz příloha č. 16.

Pro zjištění celoročního rozdílu v koncentracích Cl^- a NO_3^- a SO_4^{2-} ve štěrkopískovnách byl zvolen neparametrický Kruskal–Wallisův test. Normalita rozložení dat se zjišťovala Shapiro–Wilkovým testem. Pro Cl^- $p = 0,001$, pro NO_3^- $p = 0,002$ a pro SO_4^{2-} $p = 0,01$. Dále byl počítán Spearmanův korelační koeficient pro jednotlivé anionty Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} . Spearmanův korelační koeficient, Kruskal–Wallisův a Shapiro–Wilkův test se prováděly v softwaru Statistica verze 13. Byla zvolena hladina významnosti 0,05. Výsledné tabulky statistických testů viz příloha č. 17.

5 VÝSLEDKY

Ve všech štěrkopískovnách i ve všech třech odběrových místech v Moravě byly změřeny F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- a SO_4^{2-} . NO_2^- nebyly detekovány v žádném vzorku. PO_4^{3-} byly stanoveny v Moravě, a to během 6 měsíců (leden, únor, červenec, srpen, září, listopad), a ne vždy ve všech odběrových místech. Ve štěrkopískovnách byly PO_4^{3-} detekovány 2×. Jelikož se ale jednalo o nařaděné vzorky a v neřaděných detekovány nebyly, došlo nejspíše k chybě v měření, případně ke kontaminaci.

Měření F^- a Br^- lze v této práci považovat za okrajové. Byly měřeny pouze proto, že iontový chromatograf používaný v této práci je měří společně s ostatními anionty. Těmto dvěma aniontům proto nebude věnována přílišná pozornost.

Výsledky jsou nejspíše ovlivněny následujícími fakty. Lednové vzorky nebyly temperovány na laboratorní teplotu a únorové vzorky byly měřeny později během dne s novou mobilní fází, tedy při vyšší teplotě přístroje a kolony.

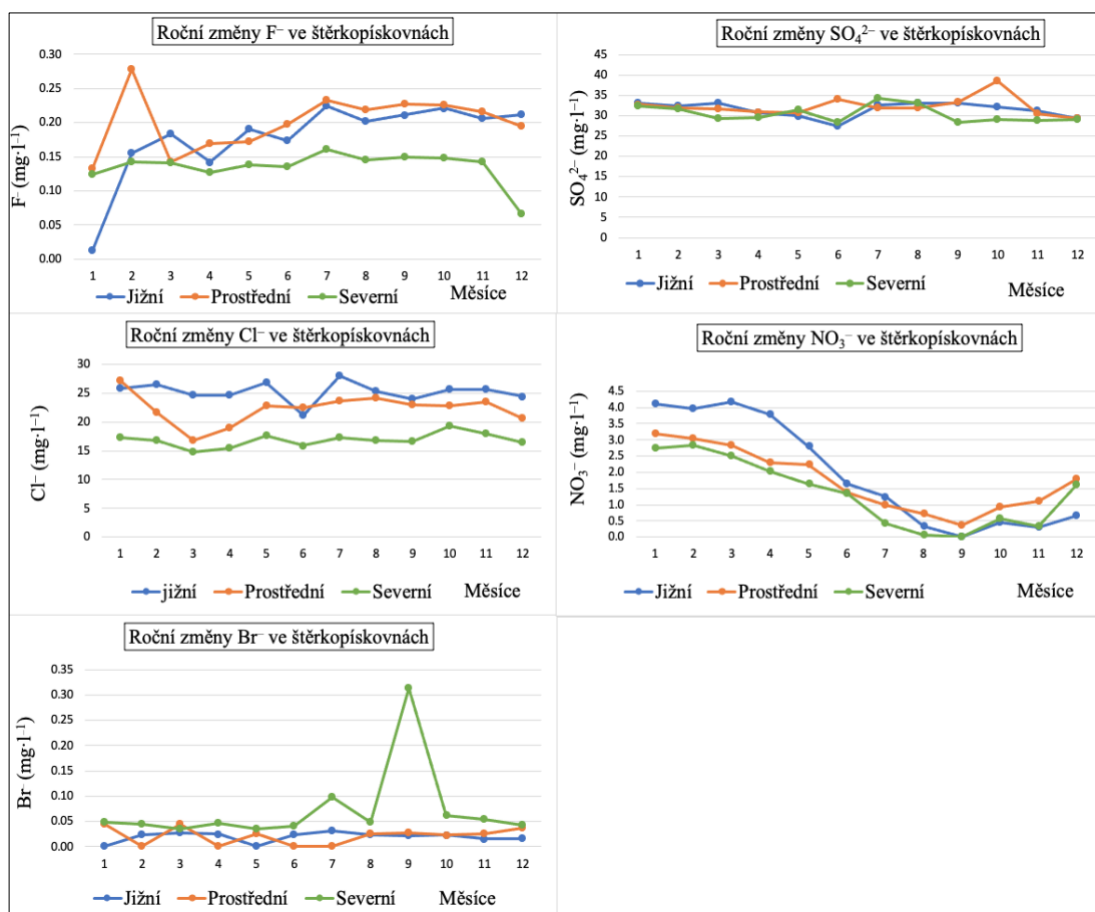
5.1 Štěrkopískovny

Všechny anionty ve štěrkopískovnách (s výjimkou NO_3^-) vykazují víceméně roční stabilitu. Nařazení srážkami, které byly vyšší v období květen–srpen, se ve štěrkopískovnách neprojevovalo. Koncentrace NO_3^- klesá během vegetační sezóny, protože jsou spotřebovávány na růst nové biomasy rostlinami. Ke stejnému závěru došel i Vynikal (2010), který studoval také chemismus štěrkopískoven na Olomoucku.

F^- , Br^- a SO_4^{2-} vykazují víceméně očekávané koncentrace (Pitter 2015). Cl^- dosahují nejvyšších koncentrací v jižní štěrkopískovně a nejnižší v severní. NO_3^- mají nejvyšší hodnotu také v jižní štěrkopískovně v období leden–červenec. V době od srpna do prosince byly nejvyšší koncentrace NO_3^- změřeny v prostřední štěrkopískovně. Celý rok (mimo září, října a listopadu) jsou hodnoty NO_3^- nejnižší v severní štěrkopískovně, v těchto třech měsících jsou hodnoty podobné těm z jižní štěrkopískovny (obrázek 8).

Z grafů vyplývá, že se koncentrace F^- , Cl^- a NO_3^- v jednotlivých štěrkopískovnách liší. Koncentrace Br^- a SO_4^{2-} se ve studovaných štěrkopískovnách téměř neliší. Zvolená statistika Cohenovo d prokázala, že se koncentrace Cl^- a NO_3^- v jednotlivých měsících mezi štěrkopískovny liší. Pouze pro NO_3^- v listopadu (mezi jižní a severní) a v únoru a červnu (mezi prostřední a severní) rozdíl prokázán nebyl.

Podle Kruskal–Wallisova testu se koncentrace Cl^- ($p = 0,00001$) a SO_4^{2-} ($p = 0,009$) liší ve všech třech štěrkopískovnách, ale koncentrace NO_3^- ($p = 0,77$) se neliší. V koncentracích Cl^- se liší všechny tři štěrkopískovny mezi sebou. Pro rozdíl mezi jižní a prostřední $p = 0,003$, pro rozdíl mezi jižní a severní $p = 0,00001$ a pro rozdíl mezi prostřední a severní $p = 0,0004$. V koncentracích SO_4^{2-} se liší pouze severní a prostřední štěrkopískovny ($p = 0,008$). Dále byla zjištěna korelace mezi koncentracemi Cl^- a SO_4^{2-} ($p < 0,05$).



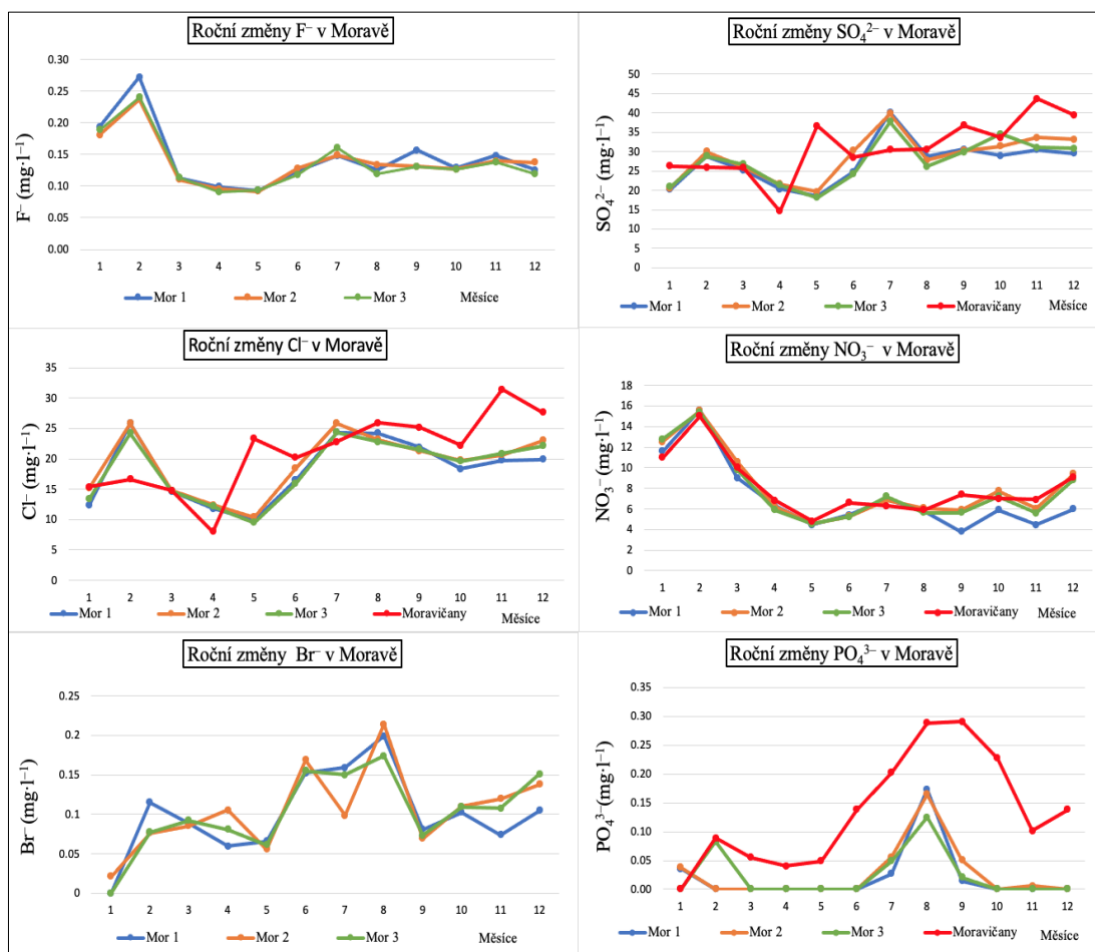
Obrázek 8 – Grafy koncentrací aniontů ve štěrkopískovnách

5.2 Morava

V průběhu roku dochází ke značnému kolísání koncentrací všech aniontů (obrázek 9). Rozsah naměřených koncentrací Cl^- je 10–25 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, s maximy v letních měsících. NO_3^- dosahují v zimních měsících maxima (15 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a v dubnu již klesají na čtvrtinovou hodnotu lednového maxima. PO_4^{3-} byly změřeny pouze v červenci, srpnu a září, hodnoty z ledna a února jsou považovány za chybu v měření. SO_4^{2-} dosahují maxima v červenci a minima v květnu, rozsah naměřených hodnot je 17–40 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Maximální koncentrace Br^- se objevují v letních měsících a jsou téměř $4\times$ větší než minima. Z překryvu hodnot koncentrací aniontů (obrázek 9) je zřejmé, že lze případné vlivy přítoků Rohelnice a Mírovky považovat za zanedbatelné.

Povodí Moravy, s. p. má odběrnou stanici umístěnou na toku řeky Moravy v Moravičanech, cca 2 km od mého nejbližšího odběrného bodu. Jejich data byla získána pro porovnávání (obrázek 9). Jejich odběry vzorků probíhaly ve stejných měsících ale v jiné dny.



Obrázek 9 – Koncentrace v Moravě v porovnání s daty od Povodí Moravy, s. p. (2023)

6 DISKUZE

6.1 Štěrkopískovny

Jako potenciální faktory ovlivňující chemismus vody ve štěrkopískovnách byly zvažovány: stáří štěrkopískoven, těžba, rekreace, hnojení polí, klecový chov, solení silnic a průsak z řeky Moravy. V následujících odstavcích je diskutováno, jak se tyto faktory projeví na chemismu vody ve štěrkopískovnách.

Stáří štěrkopískovny

Stáří (doba od ukončení těžby) severní štěrkopískovny je méně než jeden rok (do 1. odběru), prostřední štěrkopískovny 19 let a jižní 27 let. V této práci nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl v koncentracích NO_3^- mezi štěrkovny, když se porovnávaly celoroční data. Søndergaard et al. (2018) studovali v Dánsku 35 různě starých štěrkopískoven (0,5–26 let) a došli také k závěru, že stáří štěrkopískovny nemá vliv na koncentrace nutrientů NO_3^- a PO_4^{3-} . Vynikal (2010) ale naopak změřil, že stáří štěrkopískoven z oblasti na Olomoucku má vliv na obsah NO_3^- , PO_4^{3-} a chlorofylu a. Rozdílné závěry vycházejí nejspíše proto, že Vynikal studoval štěrkopískovny staré 20–60 let. Až po překročení stáří cca 26 let u jedné ze štěrkopískoven se může objevit významný rozdíl v obsahu PO_4^{3-} a NO_3^- .

Těžba

Weilhartner et al. (2012) došli k závěru, že s rostoucím stářím štěrkopískovny roste čistá primární produkce, jak pelagická, tak i bentická. V souladu s tím je i tvrzení Krupauer et al. (1990), že turbidita vody, zapříčiněná těžbou a snižující tak množství pronikajícího světla, stojí za snížením primární produkce štěrkopískoven. Těžba byla v severní štěrkopískovně ukončena cca čtyři měsíce před prvním odběrem a na rozdíl od dalších dvou tato štěrkopískovna nemá téměř žádný litorál. Lze tedy předpokládat, že primární produkce by v severní štěrkopískovně měla být nižší než v dalších dvou. Nižší primární produkce by se na koncentracích NO_3^- a PO_4^{3-} projevila tak, že by množství těchto aniontů ve vegetačním období neklesalo, nebo by pokles nebyl tak výrazný, jako u starších, dlouhou dobu netěžených štěrkopískoven. Ale ve všech třech štěrkopískovnách je ve vegetačním období zřejmý pokles NO_3^- (obrázek 8). Menší pokles v severní

šterkopískovně nebyl zaznamenán. Z toho vyplývá, že limitace pelagické produkce turbiditou je minimální cca šest měsíců po těžbě.

O zvýšené turbiditě se dá mluvit i v případě prostřední šterkopískovny, kam jsou vypouštěny výpěrky ze zpracování vytěžených surovin. Na mapách (obrázek 5 a příloha č. 5) je vidět, že jižní část prostřední šterkopískovny a severní část průplavu mají světlejší barvu, způsobenou vypouštěním výpěrků. Pokles NO_3^- je i v prostřední šterkopískovně zřejmý, ale není tak výrazný, jako v případě severní a jižní šterkopískovny. Za nižším poklesem NO_3^- může být turbidita nebo množství dostupného fosforu. Bylo by potřeba zjistit, kolik výpěrků je vypouštěno, a kolik PO_4^{3-} je ve vodě. Bohužel koncentrace PO_4^{3-} nebyly v detekovány.

Rekreace – koupání, vodní sporty a rekreační rybolov

Krupauer et al. (1990) studovali koncentrace aniontů ve šterkopískovnách na Třeboňsku po dobu 5 let a domnívají se, že v rekreačně využívaných šterkopískovnách rostla po dobu výzkumu koncentrace NO_3^- a Cl^- . Rozdílná míra rekreačních aktivit (koupání, vodní sporty a rekreační rybolov) na šterkopískovnách na Mohelnicku se na celoročních koncentracích NO_3^- neprojevila. Lze předpokládat, že přísun z rekreace je nejvyšší v době vegetační sezony a nejspíše je tento přísun NO_3^- kompenzován fotosyntetizujícími organismy. Za rozdíly v celoročních koncentracích Cl^- by ale mohly být zodpovědné rekreační aktivity. Nejvyšší koncentrace Cl^- by se daly očekávat v prostřední šterkopískovně, kde se rybaří, nachází se kemp a lidé se tam koupou nejvíce, nejméně Cl^- by se dalo předpokládat v severní šterkopískovně (lidé se tam téměř nekoupou a je tam zákaz vstupu). V severní šterkopískovně se nejméně Cl^- naměřilo. Nejvyšší koncentrace Cl^- ale nebyly změřeny v prostřední, nýbrž v jižní šterkopískovně, kde je rekreace omezená. Jako možné vysvětlení se jeví fakt, že právě jižní šterkopískovna je o 10 m mělčí než další dvě a tím pádem její dno má nejspíše jiné podloží. Krupauer et al. (1990) tvrdí, že chemismus šterkopískoven se mění v závislosti na těžbě. To znamená, že minerály, které jsou ze dna odtěžovány, z vody posléze mizí. Nutno podotknout, že jejich studie trvala několik let. Jiné podloží dna jižní šterkopískovny může stát za vyšší koncentrací Cl^- .

Byla zjištěna korelace mezi Cl^- a SO_4^{2-} ve šterkopískovnách, což znamená, že když je v jedné šterkopískovně více Cl^- , než v ostatních, je velká pravděpodobnost, že i koncentrace SO_4^{2-} bude v této šterkopískovně větší než v ostatních šterkopískovnách.

Zároveň byl zjištěn rozdíl v koncentracích. SO_4^{2-} mezi severní a prostřední štěrkopískovnou. Vyšší koncentrace byly naměřeny v prostřední štěrkopískovně. Společným zdrojem Cl^- a SO_4^{2-} by mohla být rekreace, která je minimální v severní štěrkopískovně, což je v souladu s tím, že v severní štěrkopískovně bylo méně SO_4^{2-} než v prostřední (vysoká míra rekreace) i nejméně Cl^- v porovnání se všemi třemi štěrkopískovnami.

Z měření nevyplývá žádný sezónní (letní) nárůst Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} zapříčiněný rekreací (obrázek 8).

Hnojiva

Je možné, že do prostřední a jižní štěrkopískovny byly importovány SO_4^{2-} z hnojiv. Do prostřední více (množství celkové síry v aplikovaných hnojivech 141 kg) než do jižní (37 kg) a do severní (0 kg) viz tabulka 3. Prostřední štěrkopískovna má statisticky významně vyšší koncentrace SO_4^{2-} než severní štěrkopískovna. Možnou příčinou by mohla mimo rekreační příspěvek být právě hnojená pole. I když mohlo být do prostřední štěrkopískovny importována více SO_4^{2-} , statistky významně se koncentrace SO_4^{2-} v jižní a prostřední štěrkopískovně od sebe neliší. Je ale nutné připomenout, že tyto dvě štěrkopískovny jsou propojeny úzkým kanálem.

Jižní štěrkopískovna má v zimních a jarních měsících vyšší koncentrace NO_3^- než další dvě štěrkopískovny (obrázek 8). Toto bylo statisticky potvrzeno Cohenovým d. Dusíkatá hnojiva se aplikují na jaře, do již rostoucí vegetace (Frouz & Frouzová 2021). Do jižní štěrkopískovny (množství celkového N v aplikovaných hnojivech 12 010 kg) se mohlo dostat více NO_3^- než do prostřední (4633 kg) a severní (0 kg) štěrkopískovny (tabulka 3). Navíc, do jižní štěrkopískovny ústí tok Újezdka, který teče přes pole, která nebyla brána v úvahu pro výpočty do tabulky 3.

Klecový chov pstruhů

Vliv klecového chovu pstruha duhového v severní štěrkopískovně na koncentrace PO_4^{3-} , Cl^- a NO_3^- nebyl zaznamenán. Nejspíše dochází k naředění aniontů pocházející z výkalů a krmiva v hluboké štěrkopískovně (max. hloubka 35 m).

Solení silnic

Zimní případně po zimní nárůst koncentrací Cl^- a Br^- by nejspíše naznačoval vliv solení silnic na chemismus štěrkopískoven a řeky Moravy. Takový nárůst nebyl v žádné štěrkopískovně ani v řece Moravě zaznamenán (obrázek 8 a 9).

Podzemní vtok z řeky Moravy

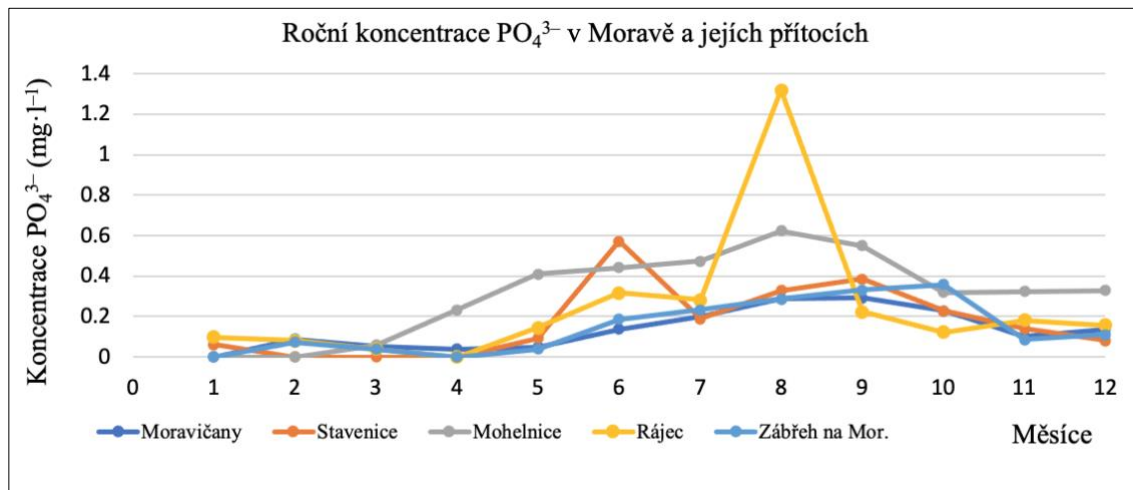
Do severní a prostřední štěrkopískovny proudí podzemní voda i směrem od řeky Moravy, viz příloha č. 3. Lze předpokládat větší podzemní vtok z Moravy do štěrkopískoven v době větších průtoků. Bylo by potřeba hledat korelace mezi koncentracemi aniontů v severní štěrkopískovně a odběrném bodě na řece Moravě 1 a mezi prostřední štěrkopískovnou a odběrným bodem na Moravě 2. Tyto informace pak vztáhnout k průměrným měsíčním průtokům. Jelikož jsou během roku ale koncentrace v Moravě značně rozkolísané a ve štěrkopískovnách spíše stabilní, lze odhadovat nepřítomnost významného podzemního vtoku z Moravy do štěrkopískoven.

6.2 Morava

Změřené únorové koncentrace některých aniontů v Moravě a F^- v prostřední štěrkopískovně jsou podezřele vychýlené, což lze nejspíše přičíst nové mobilní fázi nebo vyšší teplotě přístroje. Během únorového odběru vzorků (1. února), sice probíhalo odstraňování dřevin z vedlejšího ramene řeky Moravy bagrem, tato skutečnost ale nemohla způsobit zvýšené koncentrace v Moravě, protože zvýšení bylo změřeno i nad ústím ramene do hlavního toku, v odběrném bodě Morava 1.

Za značnou rozkolísaností aniontů v Moravě během roku by mohl být průtok a teplota, která ovlivňuje rozpustnost látek. U většiny látek rozpustnost s teplotou roste (Pitter 2015). Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a Br^- dosahují maxim v letních měsících, kdy se dá předpokládat vyšší teplota (obrázek 1) a kdy byly i nižší průtoky (obrázek 3). K letním nárůstům Cl^- a PO_4^{3-} by mohla přispívat i vodácká sezóna. NO_3^- klesají ve vegetačním období. Nejspíše se jedná o pokles kvůli spotřebě NO_3^- fotosyntetizujícími organismy. Vliv jarního hnojení NO_3^- se neprojevil (Frouz & Frouzová 2021). PO_4^{3-} byly změřeny pouze v červenci, srpnu a září. Dal by se očekávat pokles koncentrací PO_4^{3-} v těchto měsících vegetačního období. Ale i data od Povodí Moravy, s. p. vykazují vyšší koncentrace PO_4^{3-} ve stejných měsících. PO_4^{3-} byly sice měřeny jinou metodou než v této práci, ale bez předchozí hydrolýzy a bez jakéhokoliv rozkladu. Na obrázku 10 jsou vidět koncentrace

PO_4^{3-} v řece Moravě a jejích přítocích nad studovanou oblastí a v Moravičanech. Letní nárůst je vidět ve všech odběrných místech, největší v toku Moravská Sázava v obci Rájec. Většina ČOV v oblasti používá jako recipient Moravu, je možné, že některá z ČOV byla přetížená, protože v Moravské Sázavě byly změřeny hodnoty nad $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



Obrázek 10 – Roční koncentrace PO_4^{3-} v Moravě a jejích přítocích (Povodí Moravy, s. p. 2023)

6.3 Postřehy z měření na iontovém chromatografu

Měření fosforečnanů

V Moravě byly zjištěny koncentrace PO_4^{3-} již v setinách $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Je zřejmé, že koncentrace PO_4^{3-} změřené laboratoří Povodí Moravy, s. p. jsou vyšší (obrázek 9). Důvodem by mohla být odlišná metoda stanovení PO_4^{3-} nebo vyústění jižní štěrkopískovny do Moravy pod odběrným bodem a nad měřicí stanicí Povodí Moravy, s. p. Ale protože v této práci PO_4^{3-} ve štěrkopískovnách změřeny nebyly, dalo by se očekávat, že jsou tam koncentrace PO_4^{3-} nižší než v řece Moravě a vliv vyústění do řeky Moravy lze tudíž brát za zanedbatelný. Koncentrace PO_4^{3-} ve štěrkopískovnách by se měly pohybovat mezi setinami až jednotkami $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (tabulka 1), tedy podobně jako byly stanoveny v řece Moravě. Možná ale koncentrace ve štěrkopískovnách byly nižší než v řece Moravě a takto uspořádaný iontový chromatograf je již nedokázal detekovat. Možná byl problém v délce kolony, v délce nastříkové smyčky nebo se jedná o málo citlivou kolonu k zachycení PO_4^{3-} . Dalším vysvětlením by mohl být fakt, že v přírodních vodách převládají při neutrálním pH HPO_4^{2-} a H_2PO_4^- . PO_4^{3-} převládají až při pH 12 (Pitter 2015). Pokud by se problém vyřešil použitím delší smyčky, nejspíše by se muselo ředit mnohem častěji, protože i s používanou smyčkou koncentrace Cl^- a SO_4^{2-} přesahovaly rozsah chromatografu.

Měření dusitanů

NO_2^- nebyly změřeny v žádném vzorku. Očekávané koncentrace ve stojatých vodách se pohybují mezi setinami až desetinami $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Pitter 2015; Weilhartner et al. 2012). Povodí Moravy, s.p změřili koncentrace NO_2^- v tomto rozmezí a to jak v Moravičanech tak i v tocích nad studovanou oblastí. Nejspíše se koncentrace NO_2^- pohybují pod detekčním limitem takto uspořádaného iontového chromatografu. Ani kalibraci pro NO_2^- nešlo pod $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ udělat (už nevznikaly píky). Dalším možným vysvětlením by mohly být vysoké koncentrace Cl^- , které maskovaly NO_2^- . V manuálu k iontovému chromatografu se uvádí, že při vysokých koncentracích Cl^- jsou nízké koncentrace NO_2^- obtížně měřitelné.

Přesnost měření

Chromatograf v této konfiguraci měří přesně koncentrace NO_3^- , viz porovnání s daty od Povodí Moravy. Porovnávané koncentrace Cl^- a SO_4^{2-} takovou shodu nevykazují (obrázku 9). Mohla mít význam skutečnost, že u Cl^- a SO_4^{2-} se často braly hodnoty ředěných vzorků a ředěné vzorky byly měřeny později během dne, tedy při vyšší teplotě přístroje/kolony. A tudíž asi ovlivněné teplotou. Vliv rostoucí teploty během dne na retenční časy a na změřené koncentrace by se dal odhalit tak, že by se během několika hodin měřil tentýž standard. Během déle trvajícího měření by asi bylo vhodné mít zapojen kolonový termostat a termostatovou průtokovou celu.

Ředění

U většiny vzorků se muselo ředit kvůli vysoké koncentraci Cl^- , v některých případech i kvůli vysoké koncentraci SO_4^{2-} . Jejich koncentrace přesahovaly rozsah přístroje a vycházely tak „uříznuté“ píky. U F^- , Br^- a NO_3^- „uříznuté“ píky nevznikaly. Zvláštní je, že u těchto neuříznutých píků se hodnoty neředěných vzorků a vynásobené hodnoty ředěných vzorků nerovnaly. Někdy byly větší hodnoty vzorků ředěných, někdy neředěných, někdy byly téměř stejné. Jelikož se měnilo pořadí vzorků při měření, není možné zjistit zákonitost tohoto rozdílu. Možná se jedná o chybu při ředění nebo o vliv rostoucí teploty během používání přístroje. Ředěné vzorky byly vždy měřeny po neředěných.

Za další zvláštnost lze považovat to, že se měnil rozsah chromatografu, měnila se koncentrace, při které se píky uřezávaly. Opět, jelikož se měnilo pořadí vzorků při měření, není možné zjistit zákonitost.

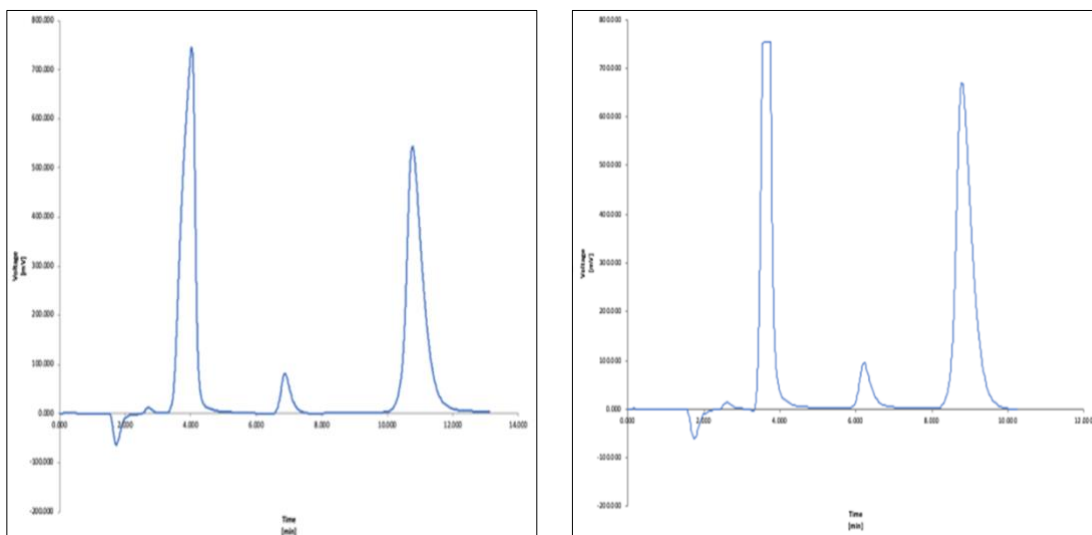
Měření se starou a novou mobilní fází

Ve vzorcích měřených novou mobilní fází byly změřeny i Br^- na rozdíl od vzorků měřených týden starou mobilní fází. Ale vliv na to, zdali se zaznamenají Br^- může mít i teplota kolony a chromatografu, která se během měření zvyšuje.

U všech analytů ze vzorků měřených novou mobilní fází byly nižší retenční časy než u analytů ze vzorků měřených starou mobilní fází. Měření novou mobilní fází probíhalo později ten samý den a nejspíše došlo ke zvýšení teploty kolony a celého přístroje. Teplota kolony a chromatografu ovlivňuje retenční časy, které se v průběhu měření (dne) snižují. Teplotou způsobené snižování retenčních časů během měření ale nevysvětluje tak velký pokles retenčních časů, jakého se dosáhlo vyměněním mobilní fáze za novou. Toto sice nebylo statisticky podloženo, ale bylo vypořádováno, že jak moc se retenční časy během dne (měření) snižují nedopovídá poklesu např. o dvě minuty u SO_4^{2-} , jakého bylo dosaženo výměnou mobilní fáze.

Cl^- měřené starou mobilní fází se vešly do rozsahu chromatografu a píky nebyly „uříznuty“ (vlevo). Cl^- měřené novou mobilní fází „uříznuty“ byly (vpravo) viz obrázek 11. Opět ale může jít o vliv teploty kolony a chromatografu.

Když byly porovnávány koncentrace získané měřením stejného vzorku, ale za použití jiné mobilní fáze, nebyl zjištěn žádný jasný vliv staří mobilní fáze na koncentrace Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} .

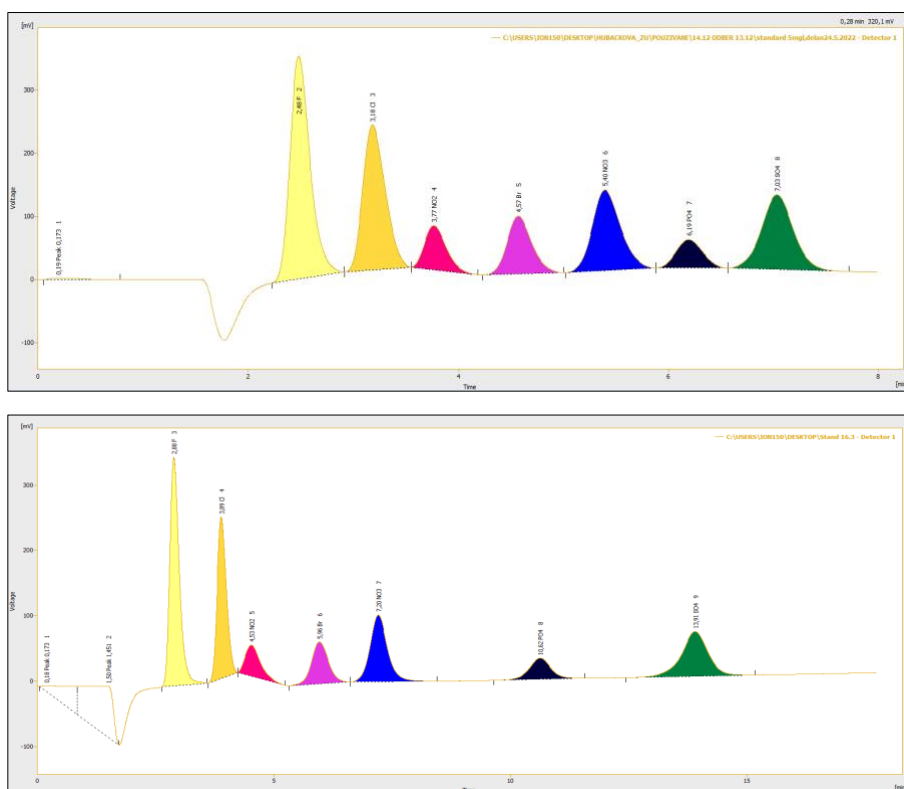


Obrázek 11 – Rozdíl při použití nové a staré mobilní fáze (printscreens z IC)

Doba od zapnutí přístroje

Při každém měření se vstříkoval standard až cca hodinu po zapnutí chromatografu. V jednom případě byl standard nastříknut ihned po zapnutí přístroje a retenční časy PO_4^{3-}

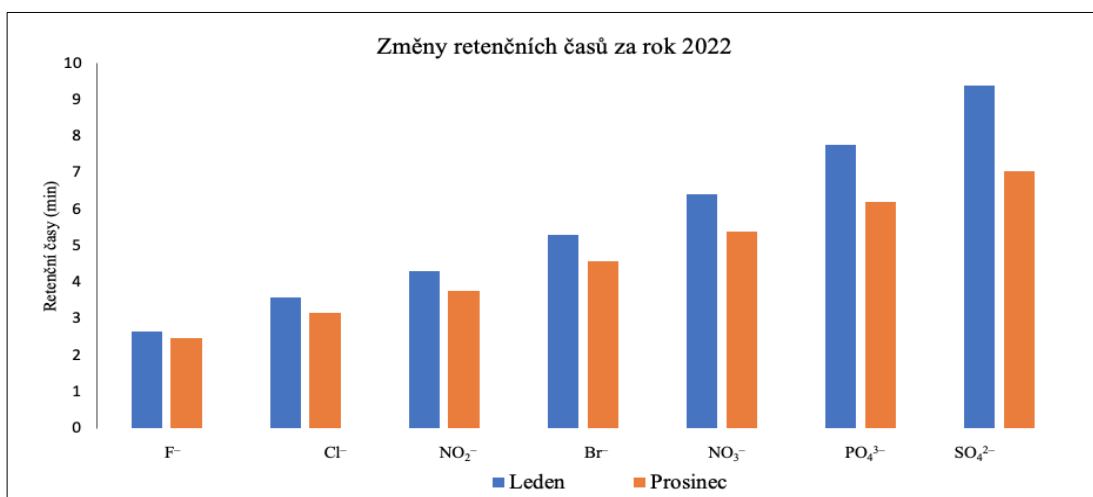
a SO_4^{2-} byly výrazně delší viz zelený a černý pík na obrázku 12. V obou případech se jednalo o standard připravovaný 24.5. 2022 a nadále uchovávaný v lednici. Vrchní obrázek zobrazuje měření tohoto temperovaného standardu v prosinci 2022 cca hodinu po zapnutí přístroje. Spodní obrázek zobrazuje tento netemperovaný standard změřený v lednu 2023 ale nastříknutý ihned po zapnutí přístroje.



Obrázek 12 – Rozdílná doba nástřiku vzorků po zapnutí chromatografu (printscreen z IC)

Změny retenčních časů

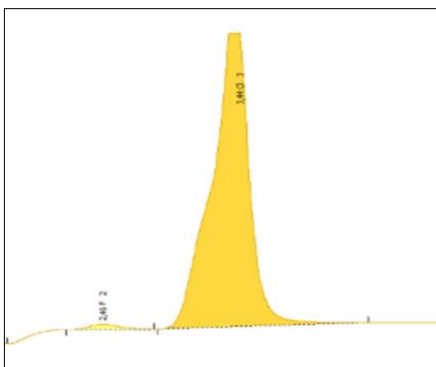
Během roku docházelo ke snižování retenčních časů všech měřených aniontů (z obrázku 13). Jedná se o projevy stárnutí kolony, dochází k nevratným změnám její funkčnosti. Kolonu je potřeba po určitém počtu měření regenerovat nebo vyměnit.



Obrázek 13 – Snížení retenčních časů za rok 2022

Frontování píků

U některých měření Cl⁻ docházelo k tzv. frontování píků – vzniku nesymetrických píků (obrázek 14). Jelikož koncentrace Cl⁻ většinou přesahovaly rozsah chromatografu a u standardů (nižší koncentrace Cl⁻ než vzorek) měřených ve stejný den k frontování píků Cl⁻ nedocházelo, lze se tedy domnívat, že měření probíhala v nelineární oblasti adsorpční izotermy, kdy kolona již přestává separovat (Nováková et al. 2021, 2.díl).



Obrázek 14 – Frontující píky (printscreen z IC)

7 ZÁVĚR

Po dobu jednoho roku bylo sledováno, jak se antropogenní vlivy projevují na chemismu tří štěrkopískoven a řeky Moravy na Mohelnicku. Jako antropogenní aktivity s významným vlivem na chemismus vody štěrkopískoven byly zjištěny rekreace, hnojení polí a vypouštění výpěrků.

Ve štěrkopískovnách byly změřeny F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- a SO_4^{2-} . Největší pozornost byla věnována Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} . Nejvíce Cl^- bylo v jižní štěrkopískovně a nejméně v severní. V prostřední štěrkopískovně sice nebylo nejvíce Cl^- , jak by naznačovala nejvyšší míra rekreace, ale je možné, že podstatnou roli hraje jiné horninové složení dna jižní štěrkopískovny. K sezónnímu (letnímu) nárůstu Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} zapříčiněného rekreací nedochází. Statisticky významná korelace mezi Cl^- a SO_4^{2-} ve štěrkopískovnách nasvědčuje tomu, že se rekreační aktivity mohly projevit i na koncentracích SO_4^{2-} . Další vliv na koncentrace SO_4^{2-} mělo pravděpodobně i hnojení polí. V jižní štěrkopískovně bylo v zimních a jarních měsících více NO_3^- , asi také pocházející z okolních polí. V prostřední štěrkopískovně by se dala očekávat nejvyšší míra primární produkce, podpořená nutrienty pocházejícími z rekreačních aktivit. Ale byl zde zjištěn nejnižší pokles dusičnanů ve vegetačním období zřejmě v důsledku nižší primární produkce, způsobené nejspíše turbiditou z výpěrků nebo limitací PO_4^{3-} . Solení silnic, klecový chov a průsak z řeky Moravy se ve štěrkopískovnách neprojevily. Bylo potvrzeno, že v obsahu NO_3^- se štěrkopískovny do stáří 26 let (od ukončení těžby) neliší.

Na rozkolísanost koncentrací aniontů v řece Moravě během roku mohly mít významný vliv změny průtoku a teploty. PO_4^{3-} dosahují maxim v létě a je možné, že za zvýšenými koncentracemi PO_4^{3-} stojí nedočištěné vody z některé z ČOV. Jarní hnojení NO_3^- se v řece Moravě neprojevilo.

Pro případný příští výzkum by bylo dobré měřit i amoniakální dusík a celkový dusík, aby se získaly komplexnější informace o koncentracích jednotlivých forem dusíku ve vodách. K měření kationtů se ale používá jiná kolona než k měření aniontů, a jejich výměna je časově náročná. Dále by asi bylo vhodné měřit pH, výšku hladiny v severní štěrkopískovně (prostřední a severní mají společnou výpusť), zaznamenávat si přesné časy odběrů a udržovat stejné pořadí vzorků při měření v laboratoři.

Jedná se o pilotní práci, jejíž vedlejším cílem bylo optimalizovat metodu analýzy vzorků vody na novém iontovém chromatografu. Analýza všech 7 aniontů trvá poměrně krátkou dobu, cca 10 min a ihned jsou k vidění píky i změřené koncentrace. Na druhou

stranu ale je potřeba klást zvýšenou pozornost na čistotu chemikálií, laboratorního nádobí, nechat přístroj cca 1 hodinu po zapnutí stabilizovat, temperovat vzorky na laboratorní teplotu, ředit vzorky, používat pouze deionizovanou vodu a novou mobilní fázi. Pro zachování stejných retenčních časů a rozsahů chromatografu během dne by možná stačilo zařadit kolonový termostat a termostatovou průtokovou celu. Po určitém počtu měření se musí kolona vyměnit za novou nebo se musí regenerovat.

8 LITERATURA

- AMMANN A. A. a RÜTTIMANN T. B. 1995. *Simultaneous determination of small organic and inorganic anions in environmental water samples by ion-exchange chromatography*. Journal of chromatography A., 706, 259-269. ISSN 00219673.
- ANIPSITAKIS G. P., TUFANO T. P. a DIONYSIOU D. D. 2008. *Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxydisulfate*. Water Research., 42(12), 2899–2910. ISSN 00431354.
- AOPK ČR. 2019. *Plán péče o přírodní památku Zátrže na období 2019–2028*.
- BAVEYE P., VANDEVIVERE P., HOYLE B. L., DELEO P. C. a DE LOZADA. D. S. 1998. *Environmental Impact and Mechanisms of the Biological Clogging of Saturated Soils and Aquifer Materials*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology., 28(2), 123-191. ISSN 1064-3389.
- BRAUNOVÁ M. 2013. *Vybrané aspekty těžby štěrkopísků v Polabí*. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- BUSTOS MEDINA D. A., VAN DEN BERG G. A., VAN BREUKELEN B. M., JUHASZ-HOLTERMAN M. a STUYFZAND P. J. 2013. *Iron-hydroxide clogging of public supply wells receiving artificial recharge: near-well and in-well hydrological and hydrochemical observations*. Hydrogeology Journal., 21(7), 1393-1412. ISSN 1431-2174.
- COHEN J. 1988. *Statistical power analysis for the behavioral sciences*, 2nd edition. New York, NY: Lawrence Erlbaum Associates.
- CORTINA J. M., NOURI, H. 2000. *Effect size for ANOVA design*. Thousand Oaks, CA: Sage publications.
- CROSS I. D., MCGOWAN S., NEEDHAM T. a POINTER C. M. 2014. *The effects of hydrological extremes on former gravel pit lake ecology: management implications*. Fundamental and Applied Limnology., 185(1), 71-90. ISSN 1863-9135.
- CULEK M., GRULICH V. a POVOLNÝ D. 1996. *Biogeografické členění České republiky*. Praha: Enigma, ISBN 80-85368-80-3.
- ČERVENKOVÁ J. 2005. *Režim podzemních vod v okolí dobývacích území štěrkopísků východně od Mohelnice*. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně.
- ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav). 2023. *Webová stránka nebo osobní korespondence*.
- ČESKÝ RYBÁŘSKÝ SVAZ. 2023. *Územní svaz pro Severní Moravu a Slezsko, Zarybňovací plány (2020, 2021 a 2022)*, osobní korespondence.
- DVOŘÁK M. 2014. *Ovlivnění krajinné struktury Urbanické brázdy těžbou štěrkopísků*. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- DUŠKOVÁ M. 2008. *Těžba nerostných surovin v Mohelnické brázdě*. Bakalářské práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- FROUZ J. a FROUZOVÁ J. 2021. *Aplikovaná ekologie*. Praha: Univerzita Karlova, nakladatelství Karolinum. ISBN 978-80-246-4577-3.
- FUGE R. a ANDREWS M. J. 1988. *Fluorine in the UK environment*. Environ-Geochem Health., 10:96–104.
- HADDAD P. R., JACKSON P. E. a SHAW M. J. 2003. *Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection*. Journal of Chromatography A. 1000(1–2), 725–742. ISSN 00219673.

- HÁNLOVÁ P. 2020. *Aplikace oboru restaurační ekologie při těžbě štěrkopísku v krajině údolní nivy řeky Moravy*. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- JUDD S. J a BULLOCK G. 2003. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*. 51(9), 869–879. ISSN 00456535.
- JACKSON P. E. 2000. *Ion Chromatography in Environmental Analysis: in Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2779–2801.
- KABATA-PENDIAS A. a PENDIAS H. 1984. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton.
- KANAN A. a KARANFIL T. 2011. Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research*., 45(2), 926–932. ISSN 00431354.
- KRUPAUER V., BICAN J. a DRBAL K. 1990. *Extracted Sand Pits: Man-made Ecosystem of Třeboň Biosphere Reserve*. Praha: Academia, ISBN 80-200-0085-2.
- MARION L., CLERGEAU P., BRIENT L. a BERTRU G. 1994. *The importance of avian-contributed nitrogen (N) and phosphorus (P) to Lake Grand-Lieu, France*. *Hydrobiologia*. 279/280(1), 133-147 ISSN 0018-8158.
- MOLENDÁ T. a KIDAWA J. 2020. *Natural and Anthropogenic Conditions of the Chemical Composition of Pit Lake Waters (Based on Example Pit Lakes from Central Europe)*. *Mine Water and the Environment*., 39(3), 473-480. ISSN 1025-9112.
- MOLLEMA N. P., ANTONELLINI M., GABBIANELLI G., LAGHI M., MARCONI V. a MINCHIO A. 2012. *Climate and water budget change of a Mediterranean coastal watershed, Ravenna, Italy*. *Environmental Earth Sciences*., 65(1), 257-276. ISSN 1866-6280
- MOLLEMA N. P. 2016. *Water and chemical budgets of gravel pit lakes: Case studies of fluvial gravel pit lakes along the Meuse River (the Netherlands) and coastal gravel pit lakes along the Adriatic Sea, Ravenna, Italy*. Maastricht, Nether, 205 s., Ph.D thesis. Technical University Delft a University of Bologna. ISBN 978-94-6233-214-0.
- MUELLEGGER C., WEILHARTNER A., BATTIN T. J. a HOFMANN T. 2013. *Positive and negative impacts of five Austrian gravel pit lakes on groundwater quality*. *Science of The Total Environment*., 443, 14-23. ISSN 00489697.
- NEILSON L.F. 2013. Gravel pits were scene of multiple deaths by drowning, Wilmington Town, Crier Posted: Sunday, August 4.
- NIESAR M., ARLINGHAUS R., RENNERT B. a MEHNER T. 2004. *Coupling insights from a carp (Cyprinus carpio) angler survey with feeding experiments to evaluate composition, quality and phosphorus input of groundbait in coarse fishing*. *Fisheries Management and Ecology*., 11(3-4), 225-235. ISSN 0969-997X.
- NOVÁKOVÁ L., DOUŠA M. a ČESLA P. 2021. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 1. přepracované a rozšířené vydání. Brno: Česká chromatografická škola, ISBN 978-80-270-8559-0.
- NOVÁKOVÁ L., DOUŠA M. a ČESLA P. 2021. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 2. přepracované a rozšířené vydání. Brno: Česká chromatografická škola, ISBN 978-80-270-8560-6.
- PASQUARELLA C., VERONESI L., NAPOLI C. et al. 2014. *What about behaviours in swimming pools? Results of an Italian multicentre study*. *Microchemical Journal*., 112, 190-195. ISSN 0026265X.
- PITTER P. 2015. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze., ISBN 978-80-7080-928-0.

- PLACKOVÁ R. 2010. *Štěrkopískovna Oldřichov: Zhodnocení revitalizačního potenciálu a návrh revitalizace území po těžbě*. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- POKORNÝ J. a KVĚT J. 2004. *Aquatic plants and lake ecosystems In: The Lakes Handbook*. ISBN:9780632047970.
- POJER M. 2009. *Těžba štěrkopísků v Dyjsko-svrateckém úvalu*. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- POTOČÁROVÁ L. 2009. *Vliv těžebních jam štěrkopísků na podzemní vod*. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně.
- POVODÍ MORAVY, s. p. 2023. *Osobní korespondence*.
- RULÍŠEK P. 2023. *Vedoucí těžařské společnosti KÁMEN Zbraslav, a.s. Pískovna. Osobní korespondence*.
- SKOPALOVÁ I. 2015. *Režim podzemních vod v okolí DP Mohelnice*. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita v Brně.
- QUITT E. a Geografický ústav ČSAV Brno. 1971. *Klimatické oblasti Československa*.
- SØNDERGAARD M., LAURIDSEN T. L., JOHANSSON L.S. a JEPPESEN E. 2018. *Gravel pit lakes in Denmark: Chemical and biological state*. Science of The Total Environment. , 612, 9-17. ISSN 00489697.
- SZKLAREK S., GÓRECKA A. a WOJTAL-FRANKIEWICZ A. 2022. *The effects of road salt on freshwater ecosystems and solutions for mitigating chloride pollution – a review*. Science of The Total Environment., 805. ISSN 00489697.
- SUCHÝ M. 2023. *Majitel malé vodní elektrárny ve studované oblasti. Osobní korespondence*.
- ÚKZÚZ (Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský). 2023. *Osobní korespondence*.
- VYNIKAL T. 2010. *Hydrobiologická charakteristika pískoven na Hané v oblasti Olomoucka v závislosti na jejich stáří*. Diplomové práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- WALPERSDORF E., NEUMANN T. a STÜBEN D. 2004. *Efficiency of natural calcite precipitation compared to lake marl application used for water quality improvement in an eutrophic lake*. Applied Geochemistry., 19(11), 1687-1698. ISSN 08832927.
- WEILHARTNER A., MUELLEGGER C., KAINZ M., MATHIEU F., HOFMANN T. a BATTIN T. J. 2012. *Gravel pit lake ecosystems reduce nitrate and phosphate concentrations in the outflowing groundwater*. Science of The Total Environment., 420, 222-228. ISSN 00489697.
- WEISS, J. 2016. *Handbook of ion chromatography: Volume 1*. Fourth, completely revised and enlarged edition. Weinheim,. ISBN 978-352-7651-610.
- WEISS J. a JENSEN D. 2003. *Modern stationary phases for ion chromatography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry., 375(1), 81-98. ISSN 1618-2642.
- WEINER J. S. 1857. *Human perspiration*. By Kuno, Yas. Springfield, Illinois: Charles C. Thomas. Blackwell Scientific Publications. Quarterly Journal of Experimental Physiology and Cognate Medical Sciences., 42(3), 327-327. ISSN 00335541.
- WETZEL R. G. a LIKENS G. E. 2000. *Limnological analyses*. Springer New York, NY. 3th edition, ISBN 978-1-4757-3250-4.
- WOLOS A., TEODOROWICZ M. a GRABOWSKA K. 1992. *Effect of ground-baiting on anglers' catches and nutrient budget of water bodies as exemplified by Polish lakes*. Aquaculture Research., 23(4), 499-509. ISSN 1355557X.

ZEMANCOVÁ M. 2015. *Oznámení záměru: Pokračování těžby na pískovně Mohelnice, činnost prováděná hornickým způsobem na ložisku Mohelnice 4*. Oznamovatel: KÁMEN Zbraslav, a.s.

ŽERNÍČKOVÁ O. 2023. Vodohospodář, Oddělení SCHKO Litovelské Pomoraví, ústní sdělení.

Internetové zdroje

- [1] *Český úřad zeměměřický a katastrální: Katastrální mapy* [online]. [cit. 2023-03-16].
Dostupné z: <https://www.cuzk.cz/>
- [2] *Google Earth* [online]. [cit. 2023-03-31].
Dostupné z: <https://www.google.cz/intl/cs/earth/>
- [3] *Mapy Google* [online]. [cit. 2023-04-05].
Dostupné z: <https://www.google.com/maps>
- [4] *MAPY.CZ (Seznam)* [online]. [cit. 2023-04-05].
Dostupné z: <https://mapy.cz/>
- [5] *Ředitelství silnic a dálnic ČR: Mapy silnic* [online]. [cit. 2023-03-16].
Dostupné z: <https://www.rsd.cz>
- [6] *Zákon 114/1992 Sb. o ochraně přírody a krajiny*. In: .
Dostupné také z: <https://www.mzp.cz/>
- [7] *Otevřená data AOPK ČR* [online]. [cit. 2023-03-16].
Dostupné z: <https://drusop.nature.cz/portal/>
- [8] *Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský – eAGRI* [online]. [cit. 2023-03-23].
Dostupné z: <https://eagri.cz/public/app/lpisext/lpis/verejny2/plpis/>
- [9] *Centrální registr vodoprávní evidence* [online]. [cit. 2023-03-16].
Dostupné z: <https://eagri.cz/public/web/mze/voda/aplikace/centralni-registr-vodopravni-evidence.html>

9 PŘÍLOHY

Příloha A

Příloha č. 1 Mapy chráněných území

Příloha č. 2 Teploty, srážky, průtoky

Příloha č. 3 Nátokové a odtokové strany štěrkopískoven

Příloha č. 4 Výpustný objekt na JV okraji jižní štěrkopískovny

Příloha č. 5 Odlišné zabarvení štěrkopískoven

Příloha č. 6 Nové těžební místo

Příloha č. 7 Vzácný biotop písčin tvořený umělými výpěrky

Příloha č. 8 Chovná klec s pstruhy

Příloha č. 9 Mapa zemědělských pozemků

Příloha č. 10 Detaily o stacionární fázi

Příloha č. 11 Detaily o supresoru

Příloha č. 12 Kalibrace

Příloha č. 13 Přesné lokace odběrných míst

Příloha č. 14 Základní statistická analýza aniontů ve štěrkopískovnách a řece Moravě

Příloha č. 15 Základní statistická data

Příloha č. 16 Cohenovo d

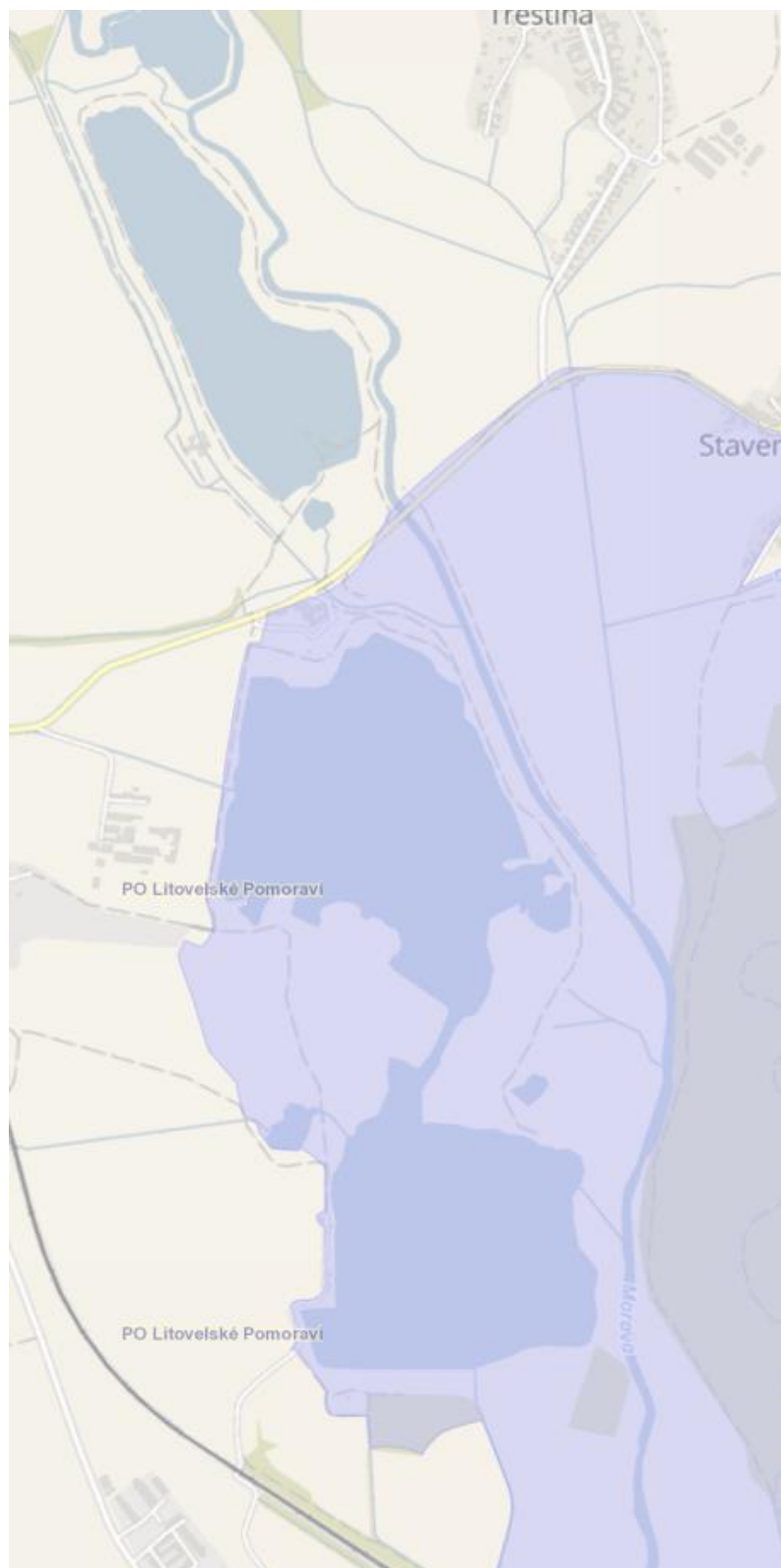
Příloha č. 17 Statistické výsledky ze softwaru Statistica

Příloha B

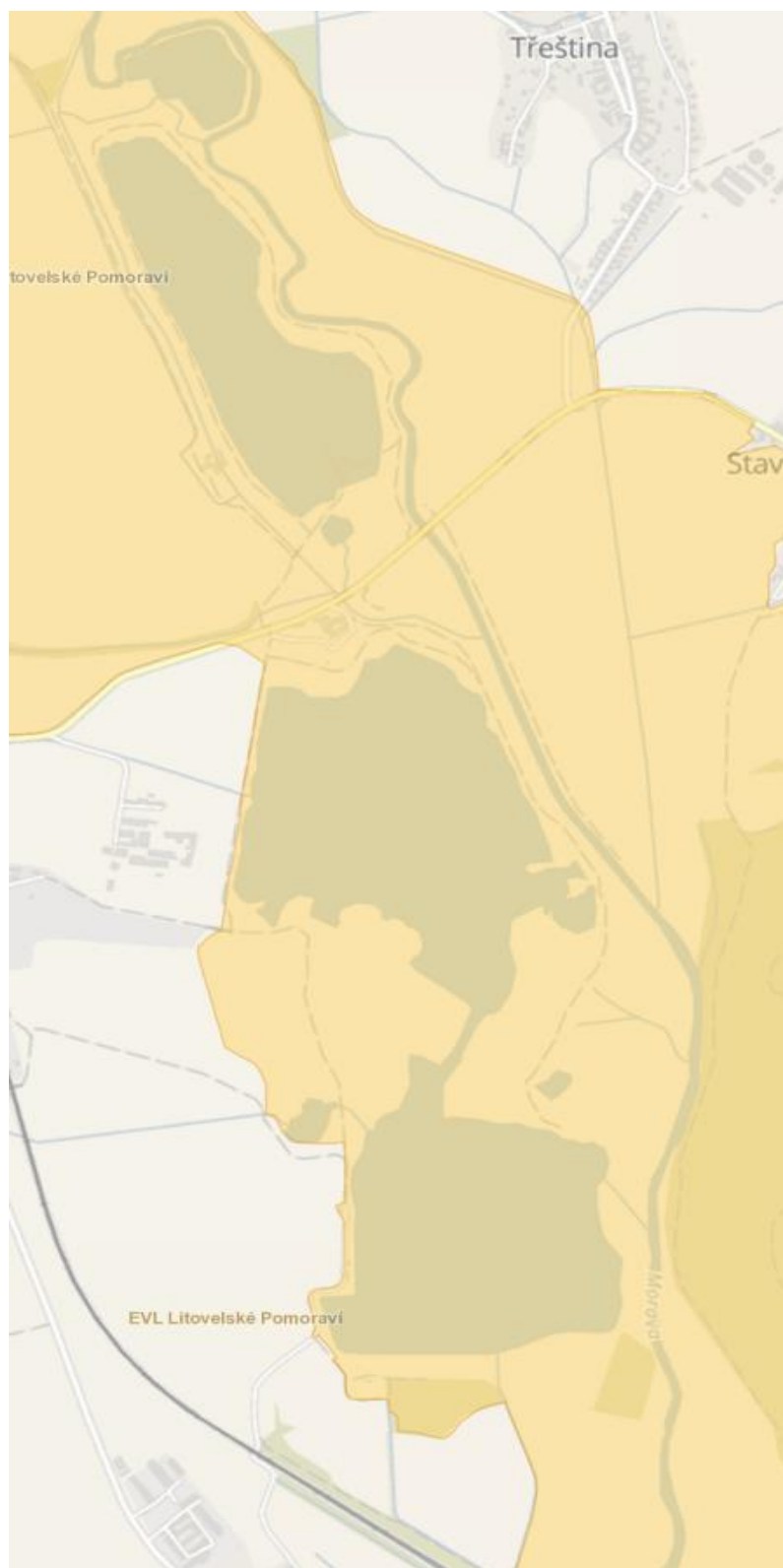
Tabulky se změřenými koncentracemi (přiloženo v jiném souboru, pouze v elektronické podobě)

Příloha č. 1 Mapy chráněných území [7]

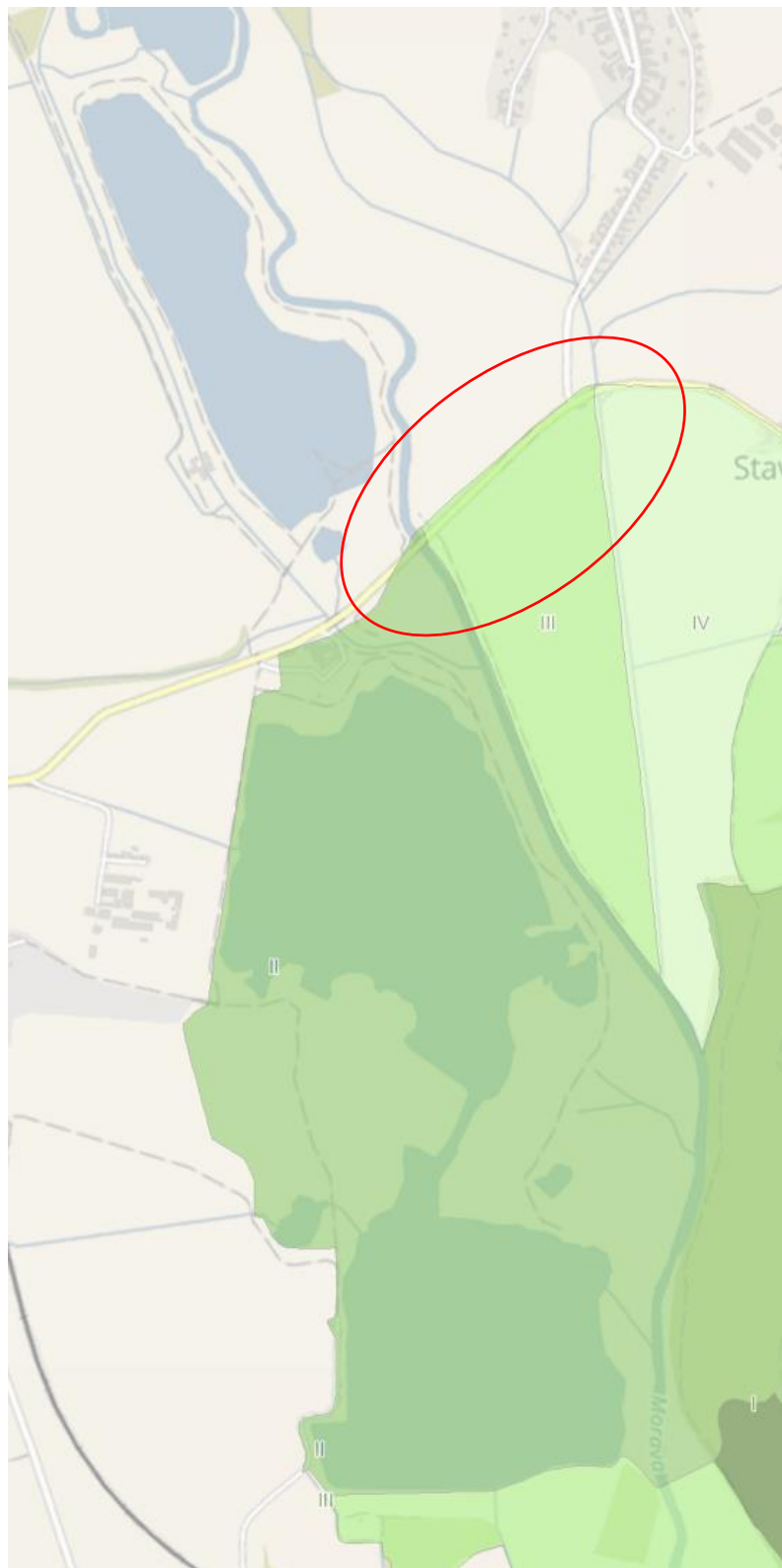
Ptačí oblast Litovelské Pomoraví



Evropsky významná lokalita Litovelské Pomoraví



Zóny CHKO Litovelské Pomoraví, silnice druhé třídy č. 444 ^[5] je označena červeným kruhem



Přírodní památka Zátřže a její ochranné pásmo na jihu



Příloha č. 2 Teploty, srážky, průtoky

Průměrné měsíční teploty v roce 2022 v obci Dubicko (ČHMÚ 2023).

Měsíc	L	Ú	B	D	K	Č	Č	S	Z	Ř	L	P
Teplota (°C)	0,8	3,2	3,6	7,6	14,7	19,4	19,4	20,1	12,6	10,6	4,3	-0,1

Měsíční srážkové úhrny v roce 2022 v obci Dubicko (ČHMÚ 2023).

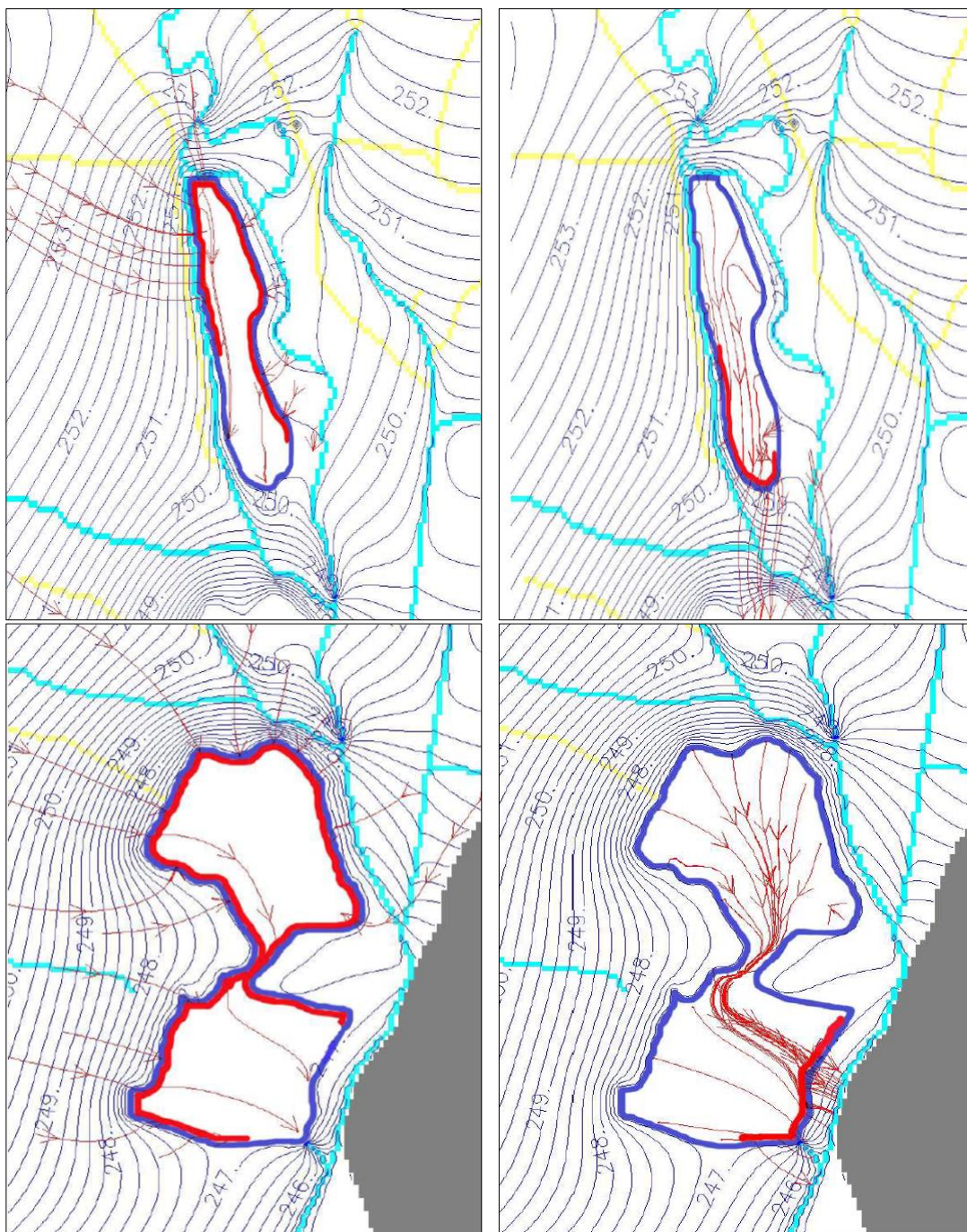
Měsíc	L	Ú	B	D	K	Č	Č	S	Z	Ř	L	P
Srážky (mm)	28,8	38,9	18,8	29,6	81,1	61	88,9	99,8	49,1	17,9	22,4	55

Okamžité průtoky řeky Moravy v době odběru vzorků (Povodí Moravy, s. p. 2023).

Den odběru	7.1.	1.2.	9.3.	6.4.	8.5.	7.6.	13.7.	2.8.	11.9.	3.10.	1.11.	12
Průtok (m ³ ·s ⁻¹)	22,6	11,0	9,7	12,4	12,4	4,41	3,4	3,7	3,9	6,7	6,7	8,0

Příloha č. 3 Nátokové a odtokové strany štěrkopískoven

Nátokové hrany (vlevo) a odtokové hrany (vpravo) štěrkopískoven, Červenková (2005)



Příloha č. 4 Výpustný objekt na JV okraji jižní štěrkopískovny (archiv autorky)



Příloha č. 5 Odlišné zbarvení štěrkopískoven [4]



Příloha č. 6 Nové těžební místo (archiv autorky)



Příloha č. 7 Vzácný biotop písčín tvořený umělými výpěrky (archiv autorky)

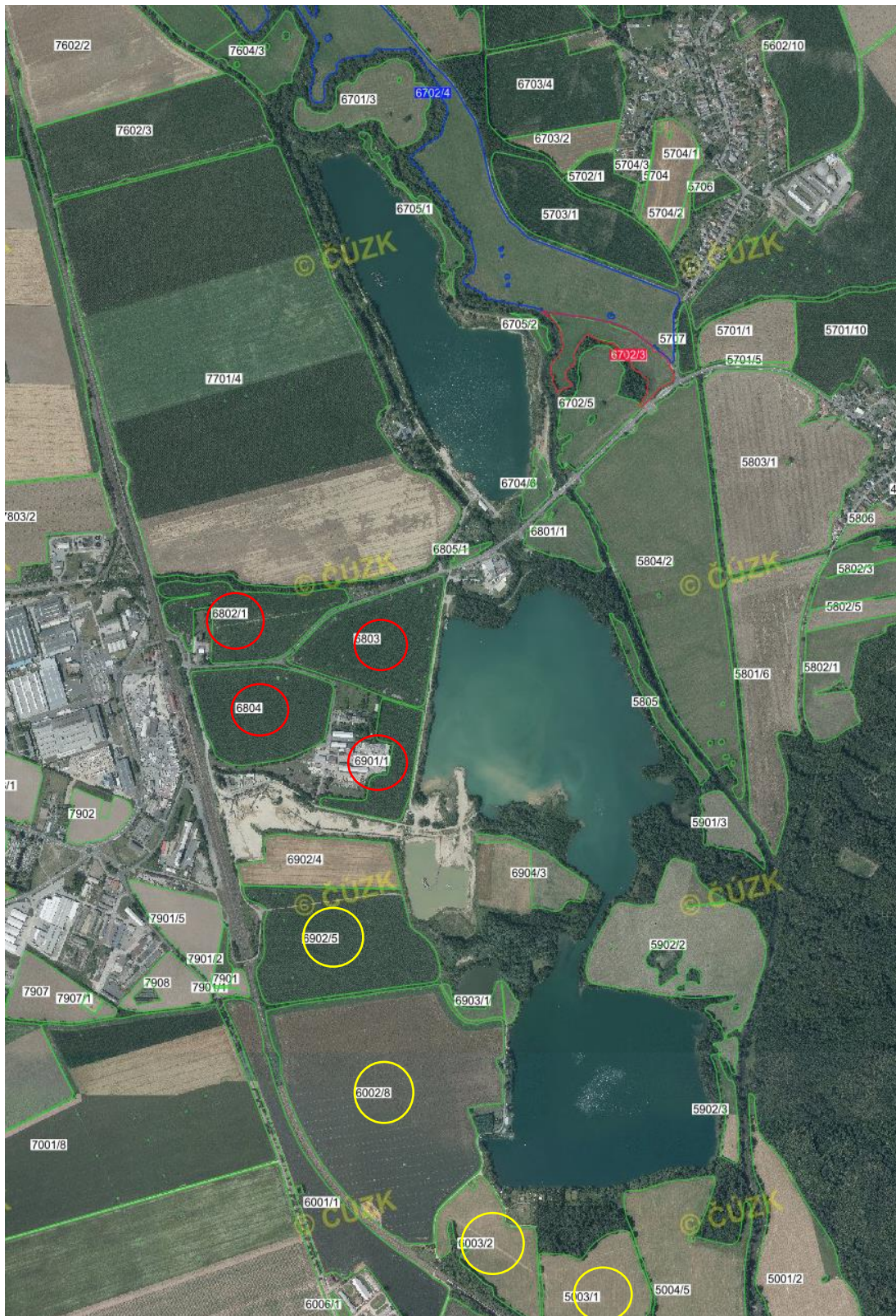


Příloha č. 8 Chovná klec s pstruhy, vrchní obrázek (archiv autorky), letecký snímek části severní štěrkopískovny (obrázek dole) [4]



Příloha č. 9 Mapa zemědělských pozemků [8]

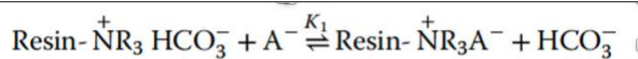
Pozemky s vlivem na jižní štěrkopískovnu (označeno žlutým kruhem) a pozemky s vlivem na prostřední štěrkopískovnu (označeno červeným kruhem)



Příloha č. 10 Detaily o stacionární fázi

Ionexy mají ve své blízkosti protiiont, proto je stacionární fáze elektricky neutrální. Při separaci dochází k výměně protiiontu za ionty analytů. Procesy na iontoměničce lze popsat následovně, viz rovnice 1. Zprvu jsou molekuly hydrogenuhličitanu z mobilní fáze navázány na kvartérní aminy stacionární fáze. Po nástřiku vzorku jsou hydrogenuhličitanu vyměněny za analyty A^- . Rovnováha procesu se popisuje koeficientem selektivity K , viz rovnice 2, kde spodní indexy s a m značí, zda-li se jedná o koncentraci ve stacionární nebo v mobilní fázi a X^- zastupuje ionty analytů A (Weiss 2016).

Rovnice 1 (Weiss 2016)



Rovnice 2 (Weiss 2016)

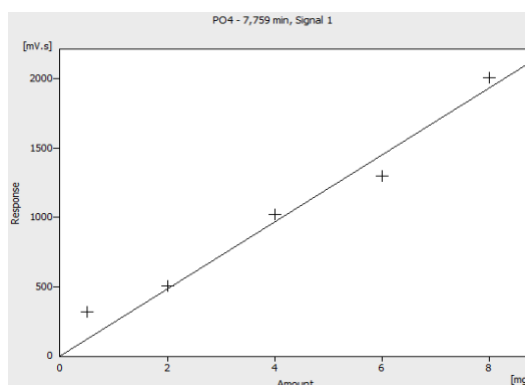
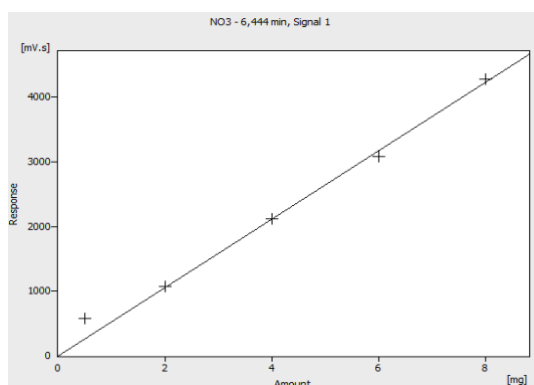
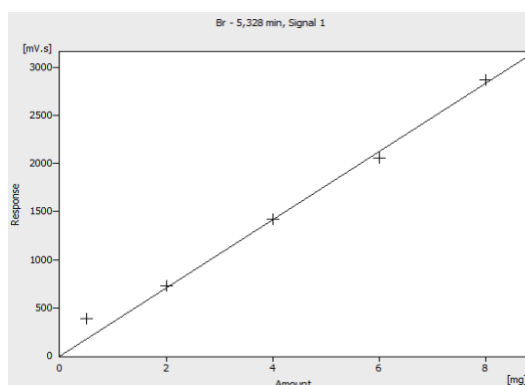
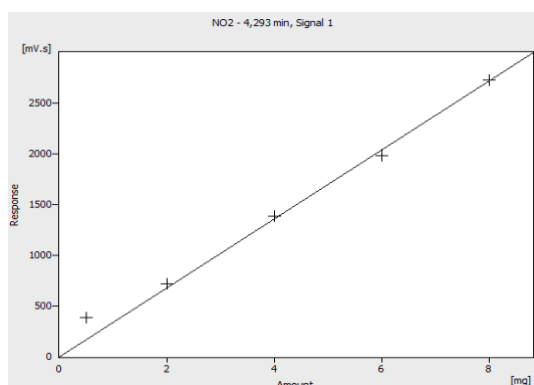
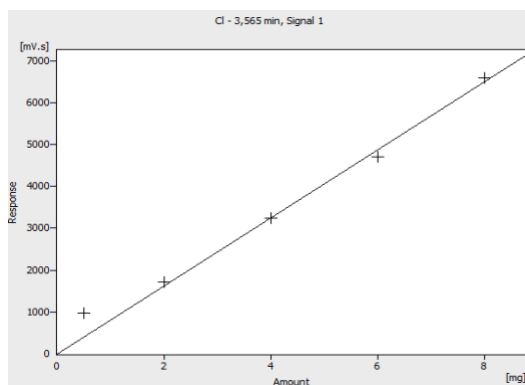
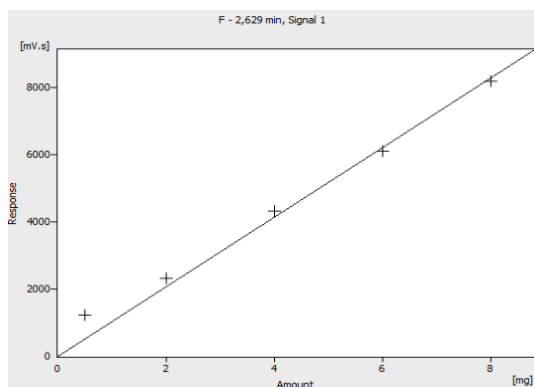
$$K = \frac{[\text{X}^-]_s \cdot [\text{HCO}_3^-]_m}{[\text{HCO}_3^-]_s \cdot [\text{X}^-]_m}$$

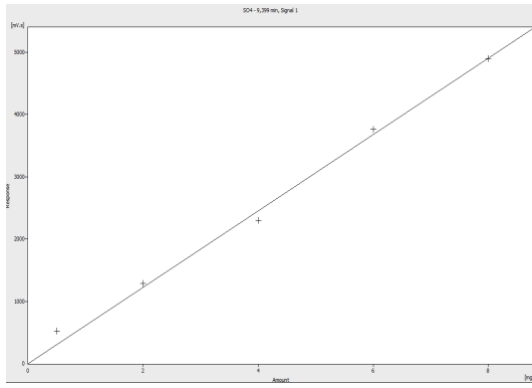
Příloha č. 11 Detaily o supresoru

Chromatograf používaný v této práci k měření aniontů měl zařazen supresor, protože mobilní fáze obsahovala NaHCO_3 , Na_2CO_3 a KSCN . Tyto látky se disociují a ionty přispívají k pozadřové vodivosti. Supresor je v tomto případě kolona se silně kyselým katexem s vyměnitelnými H^+ . V supresoru jsou kationty mobilní fáze (Na^+ a K^+) vyměněny za H^+ . HCO_3^- , CO_3^{2-} a SCN^- vytvoří s H^+ slabě vodící (málo disociovanou) kyselinu uhličitou (H_2CO_3) a mírně silnou kyselinu thiokyanatou HSCN ve velmi nízké koncentraci. Ve výsledku je snížena vodivost mobilní fáze tím, že se odstranily její anionty (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SCN^-) a zároveň vzrostla vodivost aniontů díky výměně Na^+ za H^+ (Haddad et al. 2003). Anionty analytů jsou vlastně převedeny na silné kyseliny, které se disociují více než původní sodné soli a proto jsou snadněji detekovatelné (Weiss 2016). Zároveň se zvýšením vodivosti analytu roste jeho mez detekce. Další, méně časté typy suprese probíhají na principu komplexace a srážení (Haddad et al. 2003).

Příloha č. 12 Kalibrace

Pořadí kalibrací: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Osa x: koncentrace ($mg \cdot l^{-1}$), osa y: magnetický indukční tok ($mV \cdot s$). Pozn. jedná se o printscreen a program chybně uvádí na ose x hmotnost (mg).

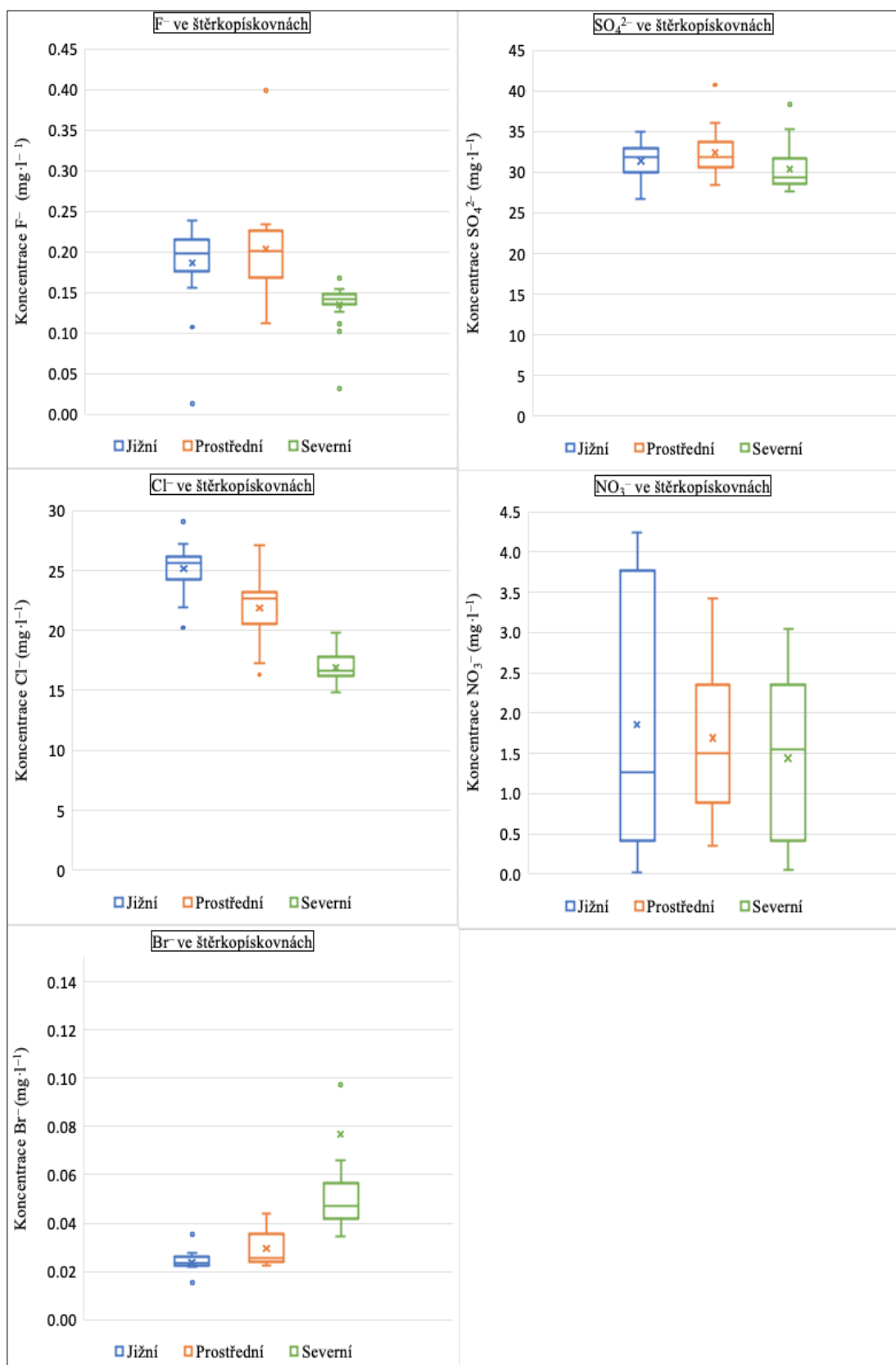


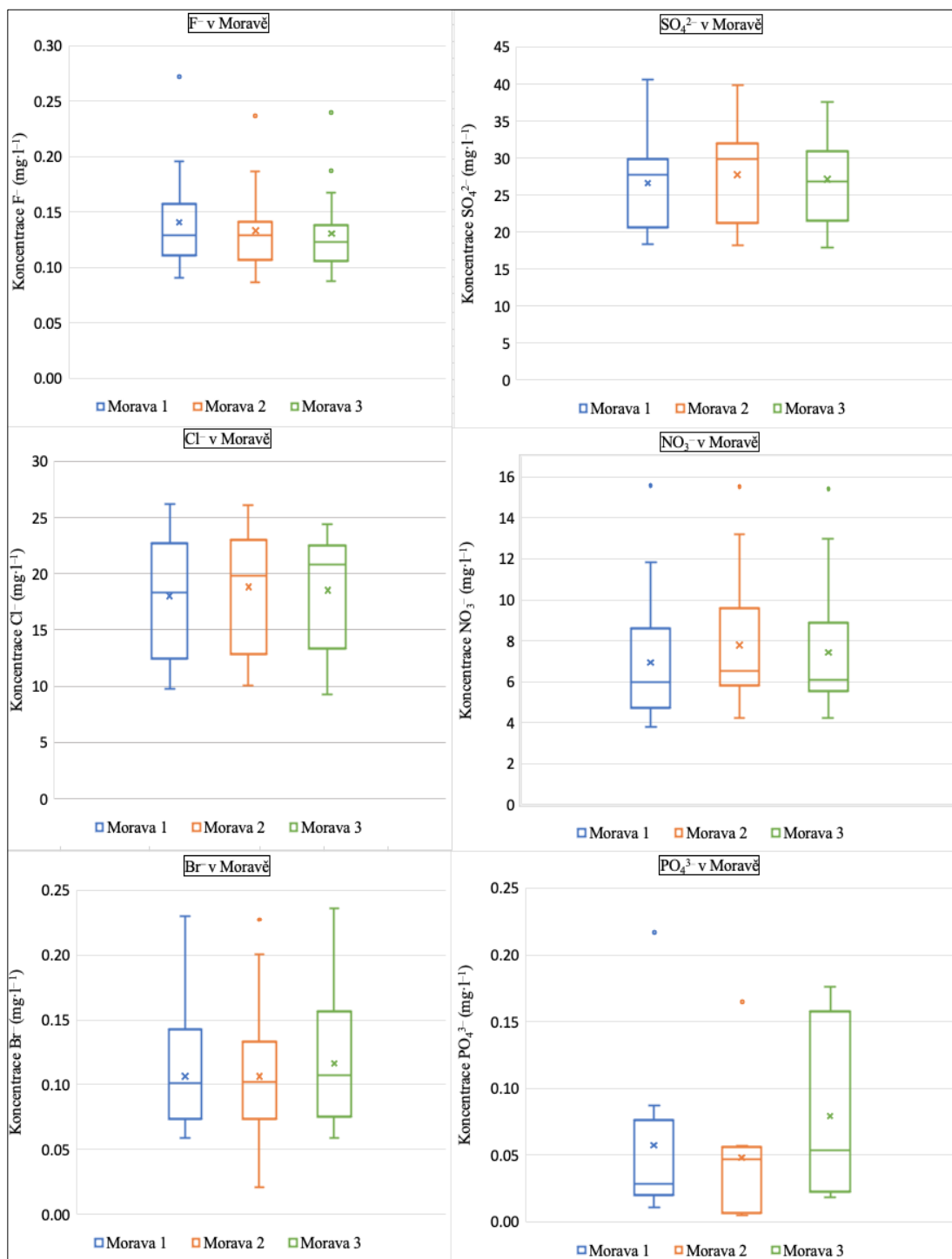


Příloha č. 13 Přesné lokace odběrných míst

<i>Jižní</i>	<i>49°45'56.5" severní šířky</i>	<i>16°57'30.1" východní délky</i>
<i>Prostřední</i>	<i>49°46'48.2" severní šířky</i>	<i>16°57'42.6" východní délky</i>
<i>Severní</i>	<i>49°47'06.7" severní šířky</i>	<i>16°57'21.9" východní délky</i>
<i>Morava 1</i>	<i>49°47'05.2" severní šířky</i>	<i>16°57'32.2" východní délky</i>
<i>Morava 2</i>	<i>49°46'49.8" severní šířky</i>	<i>16°57'45.9" východní délky</i>
<i>Morava 3</i>	<i>49°46'28.7" severní šířky</i>	<i>16°58'10.6" východní délky</i>

Příloha č. 14 Základní statistická analýza aniontů ve štěrkopískovnách a řece Moravě





Příloha č. 15 Základní statistická data ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Morava				Štěrkopískovny		
F^-	1	2	3	Jižní	Prostřední	Severní
Průměr	0,14	0,13	0,13	0,19	0,20	0,13
Medián	0,13	0,13	0,12	0,20	0,20	0,14
Minimum	0,09	0,09	0,09	0,01	0,11	0,03
Maximum	0,27	0,24	0,24	0,24	0,39	0,16
Směr. odchylka	0,040	0,034	0,035	0,047	0,053	0,026
Cl^-	1	2	3	Jižní	Prostřední	Severní
Průměr	18,04	18,83	18,53	25,15	21,87	16,90
Medián	18,35	19,86	20,84	25,57	22,69	16,64
Minimum	9,78	10,12	9,24	20,22	16,32	14,84
Maximum	26,26	26,10	24,41	29,05	27,14	19,83
Směr odchylka	5,208	5,175	4,961	1,762	2,449	1,126
Br^-	1	2	3	Jižní	Prostřední	Severní
Průměr	0,11	0,11	0,12	0,02	0,03	0,08
Medián	0,10	0,11	0,11	0,02	0,03	0,05
Minimum	0,06	0,02	0,06	0,015	0,02	0,03
Maximum	0,23	0,23	0,24	0,03	0,04	0,56
Směr. odchylka	0,044	0,049	0,047	0,005	0,008	0,115
SO_4^{2-}	1	2	3	Jižní	Prostřední	Severní
Průměr	26,58	27,74	27,17	31,36	32,37	30,33
Medián	27,67	29,87	26,87	31,81	31,88	29,34
Minimum	18,32	18,26	17,97	26,70	28,46	27,54
Maximum	40,56	39,09	37,63	34,95	40,74	38,32
Směr odchylka	6,001	6,126	5,674	2,010	2,668	2,598
NO_3^-	1	2	3	Jižní	Prostřední	Severní
Průměr	6,93	7,80	7,42	1,85	1,69	1,44
Medián	5,98	6,52	6,08	1,26	1,51	1,54
Minimum	3,79	4,26	4,22	0,02	0,35	0,05
Maximum	15,59	15,53	15,41	4,24	3,42	3,05
Směr. odchylka	2,934	2,889	2,819	1,545	0,928	0,946
PO_4^{3-}	1	2	3			
Průměr	0,06	0,05	0,08			
Medián	0,03	0,05	0,05			
Minimum	0,01	0,01	0,02			
Maximum	0,22	0,17	0,18			
Směr. odchylka	0,064	0,046	0,060			

Příloha č. 16 Cohenovo d

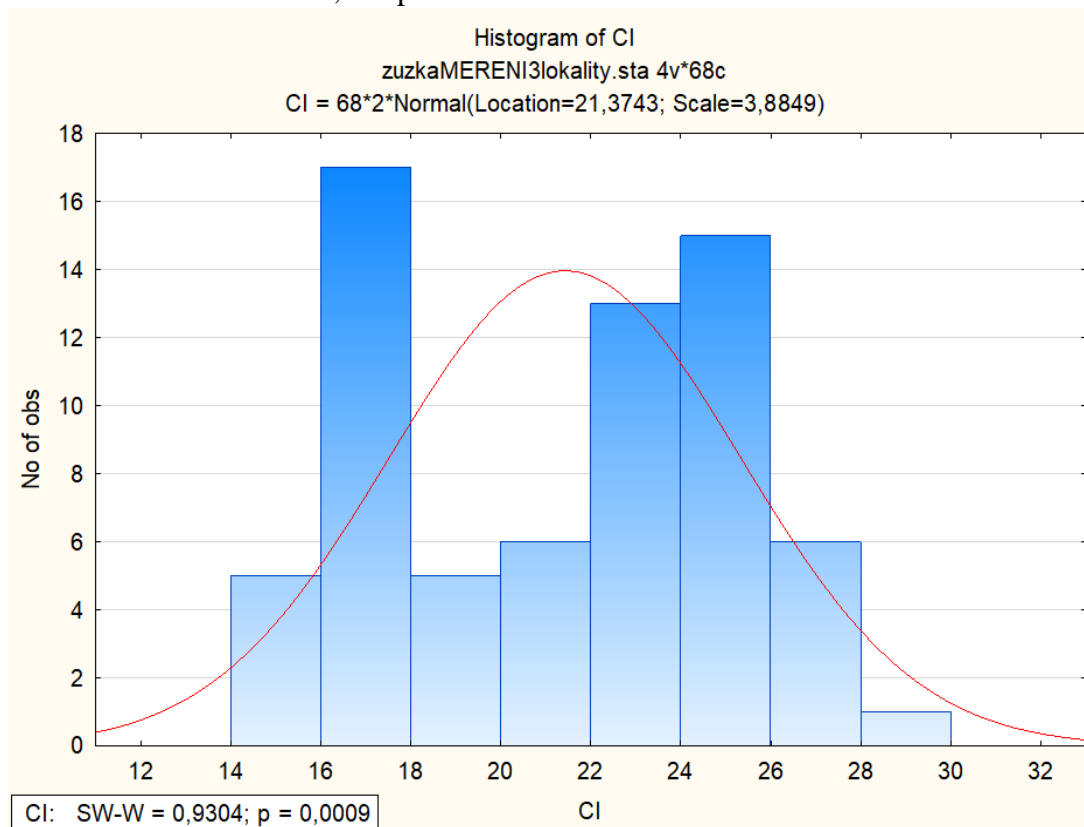
Cohenovo d se počítá podle rovnice 3. Tato statistika řeší vzdálenosti průměrů. Nejčastěji se interpretuje tak, že $d < 0,2$ znamená malý efekt, $d < 0,5$ vychází pro střední efekt a $d > 0,8$ pro velký efekt. Velký efekt byl zvolen pro $d > 1$ (Cortina & Nouri 2000).

Rovnice 3 (Cohen 1988)

$$d = \frac{M_1 - M_2}{SD_{control}} \quad (12)^* \quad d = \frac{M_1 - M_2}{SD_{pooled}} \quad (13)^* \quad SD_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)SD_1^2 + (n_2 - 1)SD_2^2}{[n_1 + n_2 - 2]}}$$

Příloha č. 17 Statistické výsledky ze softwaru Statistica

Nenormální rozdělení Cl⁻, Shapiro–Wilkův test



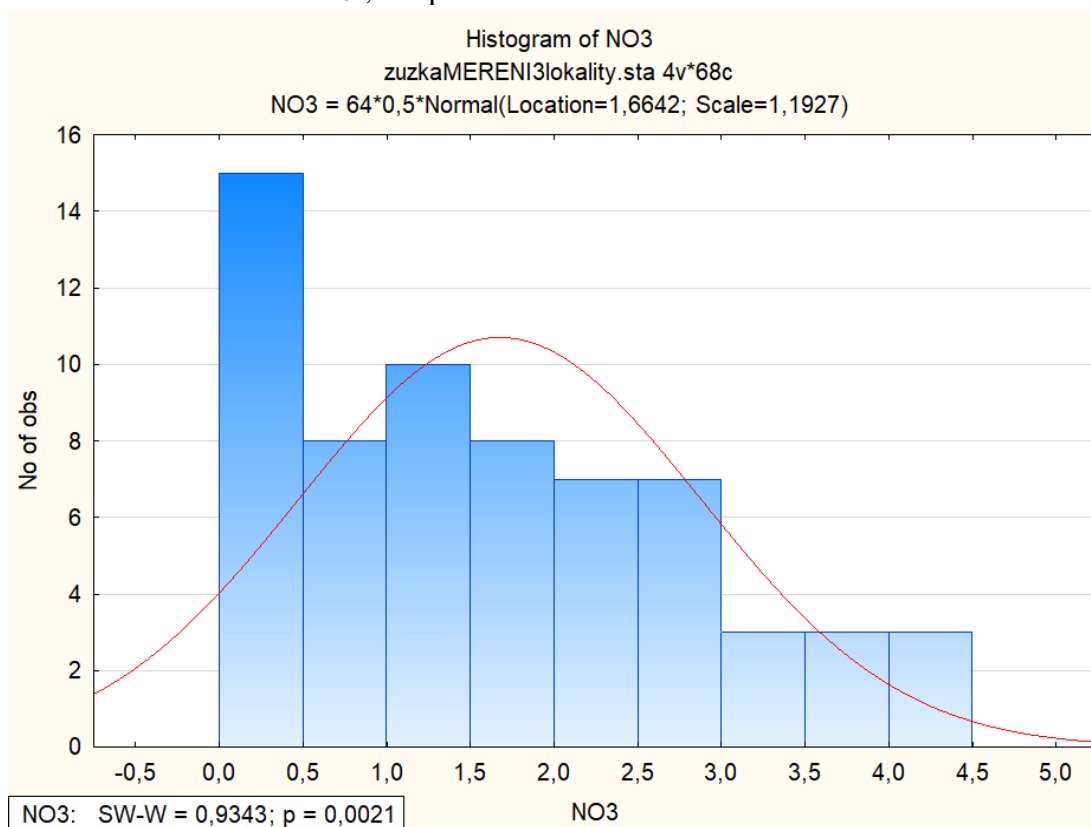
Na základě Kruskal–Wallisova testu se koncentrace Cl⁻ ve štěrkopískovných liší (p = 0,00001)

Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; Cl (zuzkaMERENI3lokality)				
Independent (grouping) variable: OBLAST				
Kruskal-Wallis test: H (2, N= 68) =50,00065 p =,0000				
Depend.:	Code	Valid N	Sum of Ranks	Mean Rank
Cl				
jižní	1	23	1251,000	54,39130
prostřední	2	23	815,000	35,43478
severní	3	22	280,000	12,72727

V koncentracích Cl⁻ se liší všechny tři štěrkopískovny mezi sebou (červené hodnoty p)

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Cl (zuzkaMERENI3lokality)			
Independent (grouping) variable: OBLAST			
Kruskal-Wallis test: H (2, N= 68) =50,00065 p =,0000			
Depend.:	jižní	prostřední	severní
Cl	R:54,391	R:35,435	R:12,727
jižní		0,003450	0,000000
prostřední	0,003450		0,000353
severní	0,000000	0,000353	

Nenormální rozdělení NO₃⁻, Shapiro–Wilkův test



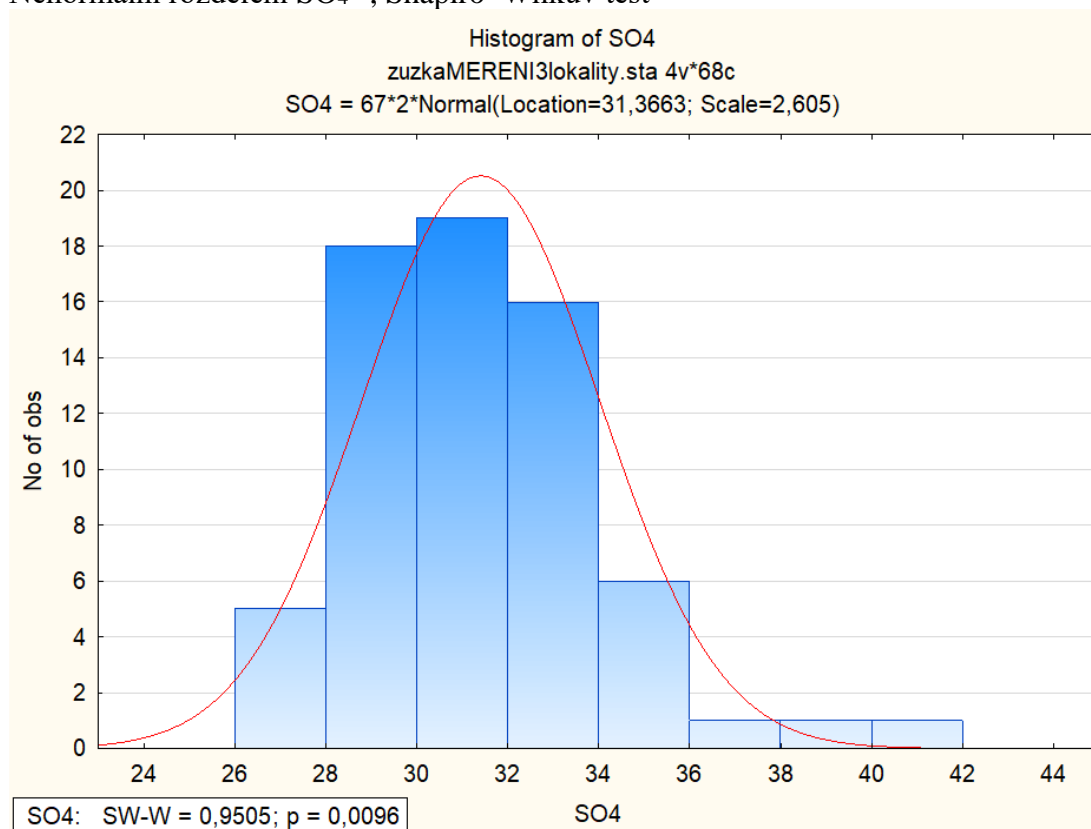
Na základě Kruskal–Wallisova testu se koncentrace NO₃⁻ ve šterkopískovných neliší (p = 0,77)

Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; NO3 (zuzkaMERENI3lokality)				
Independent (grouping) variable: OBLAST				
Kruskal-Wallis test: H (2, N= 64) =,5122740 p =,7740				
Depend.:	Code	Valid N	Sum of Ranks	Mean Rank
NO3				
jižní	1	21	693,0000	33,00000
prostřední	2	23	784,5000	34,10870
severní	3	20	602,5000	30,12500

V koncentracích NO₃⁻ se šterkopískovny neliší

Multiple Comparisons p values (2-tailed); NO3 (zuzkaMERENI3loka			
Independent (grouping) variable: OBLAST			
Kruskal-Wallis test: H (2, N= 64) =,5122740 p =,7740			
Depend.:	jižní	prostřední	severní
NO3	R:33,000	R:34,109	R:30,125
jižní		1,000000	1,000000
prostřední	1,000000		1,000000
severní	1,000000	1,000000	

Nenormální rozdělení SO_4^{2-} , Shapiro–Wilkův test



Na základě Kruskal–Wallisova testu se koncentrace SO_4^{2-} ve štěrkopískovných liší (p = 0,009)

Kruskal-Wallis ANOVA by Ranks; SO4 (zuzkaMERENI3lokality) Independent (grouping) variable: OBLAST Kruskal-Wallis test: H (2, N= 67) =9,412476 p =,0090				
Depend.:	Code	Valid N	Sum of Ranks	Mean Rank
SO4				
jižní	1	22	796,0000	36,18182
prostřední	2	23	953,5000	41,45652
severní	3	22	528,5000	24,02273

V koncentracích SO_4^{2-} se liší pouze severní a střední štěrkopískovny (červená hodnota p)

Multiple Comparisons p values (2-tailed); SO4 (zuzkaMERENI3lokality) Independent (grouping) variable: OBLAST Kruskal-Wallis test: H (2, N= 67) =9,412476 p =,0090			
Depend.:	jižní	prostřední	severní
SO4	R:36,182	R:41,457	R:24,023
jižní		1,000000	0,115456
prostřední	1,000000		0,008092
severní	0,115456	0,008092	

Spearmanův korelační koeficient mezi Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} . Korelace byla zjištěna mezi Cl^- a SO_4^{2-} (červená hodnota p)

Spearman Rank Order Correlations (zuzkaMERE NI3lokali MD pairwise deleted Marked correlations are significant at p <,05000			
Variable	Cl	NO3	SO4
Cl	1,000000	-0,047987	0,272007
NO3	-0,047987	1,000000	-0,105440
SO4	0,272007	-0,105440	1,000000