

**Gymnázium České Budějovice, Česká 64**

**STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**

**OBOR Č. 03. CHEMIE**

# **Vlivy na složení vody v potocích**

---

**Jiří Lísal  
František Novák**

**Vedoucí práce: Doc. Ing. Josef Hejzlar, CSc.**

**České Budějovice 2009**



**Hydrobiologický ústav, Biologické centrum AV ČR, v.v.i.**  
**Na Sádkách 7**  
**370 05 České Budějovice**

Odebrané vzorky byly skladovány a analyzovány na přístrojích na oddělení hydrochemie a ekologického modelování Hydrobiologického ústavu Biologického centra Akademie věd v Českých Budějovicích.

Technické zpracování a práce na přístrojích byla provedena pod vedením doc. Ing. Josefa Hejzlara, CSc a Mgr. Karla Murtingera

### **Poděkování:**

Děkujeme panu doc. Ing. Josefu Hejzlarovi, CSc. za odborné vedení, poskytnutí přístrojové techniky a podnětné připomínky k vlastnímu psaní práce.

Děkujeme panu Mgr. Karlu Murtingerovi za vedení při práci s analytickými přístroji a vysvětlení metodiky jejich funkce.

Děkujeme paní RNDr. Pavle Kodříkové za pomoc při nalezení práce, rady pro zpracování formální stránky a trpělivost, kterou s námi měla.

## **Anotace**

Cílem práce bylo prostudovat vlivy různých krajinných typů na kvalitu vody v potocích Kyselá voda a Dobrovodský potok. Základními třemi sledovanými krajinnými typy byly les, pole a urbanizované zóny, tedy oblasti do různé míry ovlivněné člověkem. Práce shrnuje způsob odběru, analýzy v laboratoři, zpracování výsledků a základní typy ovlivnění kvality vody působením člověka a přírody. Ve výsledcích se prokázalo, že člověk má na složení vody velký vliv, a to hlavně jednak používáním hnojiv obsahujících dusičnany, sírany, chloridy a sodné soli, jednak vypouštěním odpadních vod, ve kterých jsou hojněji zastoupeny fosfor, sodné soli, chloridy a amonné soli. Rozdíl mezi kvalitou vody v Dobrovodském potoce a Kyselé vodě je značný, a to nejen kvůli pramenům v oblastech s rozdílným podložím, ale i kvůli rozdílné míře urbanizace v povodí a umělé úpravě koryta.

# Obsah

Úvod .....	7
Hypotéza .....	7
Metodika .....	8
Lokalita .....	8
Označení vzorků .....	8
Výběr odběrových míst .....	8
Odběr .....	11
Analytické metody .....	12
Stanovení kyselinové neutralizační kapacity do pH 4,5 acidometrickou titrací (1) .....	12
Stanovení iontů na iontovém chromatografu .....	12
Měření pH pomocí pH metru založeném na skleněné elektrodě (1) .....	14
Stanovení vodivosti .....	14
Stanovení fosforu .....	15
Tabulka na ověření správnosti výsledků analýzy iontového složení vody .....	16
Mapa povodí .....	17
Tabulka pro přepočítání povodí z mm <sup>2</sup> na mapě na km <sup>2</sup> v krajině .....	18
Geologická mapa .....	18
Korelace .....	19
Tabulky a grafy pro porovnání vlivu jednotlivých složek krajiny .....	19
Výsledky .....	21
Růst koncentrací spolu s růstem průtoku .....	21
Vztah mezi koncentracemi vápenatých a hořečnatých iontů a alkality .....	22
Náhodný výskyt NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	23
Vztah mezi sodným a chloridovým iontem a jejich výskyt v povodí .....	23
Vztah mezi chloridovými a síranovými anionty .....	24
Vztahy nalezené pro dusičnanové a síranové anionty .....	25
Fosfor .....	26
Vztahy draselných kationtů .....	26
Závislost průtoku na ploše povodí profilu .....	27
Charakteristika jednotlivých krajinných typů .....	28
Diskuze .....	29
Růst koncentrací spolu s růstem průtoku .....	29

Vztah mezi koncentracemi vápenatých a hořečnatých iontů .....	29
Vztahy platné pro uhličitanový aniont .....	29
Rozdílné koncentrace $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ a $\text{HCO}_3^-$ .....	30
„Náhodný“ výskyt $\text{NH}_4^+$ .....	31
Vztah mezi sodným a chloridovým iontem.....	32
Vztah mezi chloridovými a síranovými anionty .....	32
Vztahy nalezené pro dusičnanové a síranové anionty.....	32
Fosfor .....	33
Vztah sodných a draselných iontů.....	33
Závislost průtoku na obsahu povodí profilu.....	34
Charakteristika jednotlivých krajinných typů .....	34
Závěry .....	37
Zdroje.....	38

## Úvod

Na kvalitě a složení vody se podílí mnoho faktorů. Některé jsou přírodní, jako geologický podklad, krajinný typ, roční období, množství srážek a činnost organismů. Další jsou antropogenní, tedy způsobené lidskou činností. Ty se ještě rozdělují do několika kategorií. První je zemědělská činnost a s tím spojené hnojení a přizpůsobování krajiny ke zvětšení výnosů. Mění se rychlost odtoku z povodí, ale hlavně iontové složení vody, protože člověk používá hnojiv, ve kterých je mnohem větší zastoupení určitých sloučenin, jako jsou dusičnany, sírany a další, než je v přírodě běžné. Ty se buď spláchnou deštěm, nebo prosáknou hlouběji a jejich vliv se projeví později. Další vliv člověka je způsoben industrializací. Člověk vypouští velikou škálu znečištěné vody z průmyslových provozů. Zde se dají najít ve vodě látky, které se tam žádným přirozeným způsobem dostat nemohou. Posledním vlivem, který nás zajímá, je vliv urbanizace a s ní spojené vypouštění odpadních vod a jiné lokální činnosti spojené s městem.

Cílem naší práce bylo poměřit kvalitu vody potoků ležících poblíž Českých Budějovic z hlediska obsahu iontů, kyselosti a vodivosti. Vybrali jsme si dva různé potoky protékající rozdílným typem krajiny- Dobrovodský potok a Kyselou vodu. Chtěli jsme porovnat kvalitu vody v přírodní, zemědělské a urbanizované oblasti – zkrátka vliv člověka a jeho činnosti na složení vody v daném povodí.

## Hypotéza

Z hlediska iontů předpokládáme postupný nárůst jejich koncentrace se vzdáleností od pramene a s příchodem vody z přítoků. Pole podle nás budou mít největší vliv na zastoupení dusičnanů a amoniaků kvůli používání hnojiv. Města by měla ovlivňovat množství fosforu, amoniaku a částečně možná i síranů, protože jsou zastoupeny v odpadních vodách. Nárůst uhličitánů,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{F}^-$  si myslíme, že bude plynulý a bude záležet hlavně na přírodních zdrojích a podloží. Předpokládáme, že kvůli malému pozorovanému území se budou oba potoky svým složením v přírodní oblasti nedaleko od pramene lišit jen minimálně. Myslíme si, že Kyselá voda dopadne z hlediska čistoty a kvality vody mnohem lépe než Dobrovodský potok.

## Metodika

(Odkazy na citovanou literaturu jsou uváděny číslem v kulatých závorkách, které odpovídá číslu na straně 38, kde jsou o zdroji uvedeny podrobné informace.)

### Lokalita

(Sledovaná oblast a odběrová místa jsou znázorněny na mapě na obrázku 1, souřadnice odběrových míst jsou v tabulce 1)

Dobrovodský potok, někdy také označovaný jako stoka, pramení v lese jižně od Třebotovic. Postupně protéká zemědělskou oblastí, ale brzy se dostává do města, kde je jeho koryto uměle upraveno a v určitých oblastech i svedeno ze svého původního směru. V jeho povodí jsou hlavně urbanizované oblasti a jeho složení je z velké části ovlivněno lidskou činností a odtokem odpadních vod. Náš druhý pozorovaný potok, Kyselá voda, má oproti tomu ve svém povodí měst a vesnic mnohem méně, zato lesy a pole tvoří jeho naprostou většinu. Zde můžeme porovnat přírodní vliv lesní vody a antropogenní vliv v oblasti zemědělské. Rozdílnost obou potoků nám zase umožní porovnat potok s téměř neupraveným přírodním korytem a s jen malým ovlivněním urbanizací s potokem na sto procent člověkem využitým.

### Označení vzorků

Pro zjednodušení v orientaci ve vzorcích jsme vymysleli jednoduché označení. Název začíná velkým P, které znamená potok. Za P je číslo 1 (Dobrovodský potok a jeho přítoky) nebo 2 (Kyselá voda a její přítoky). Dále následuje velké V (vzorek), za nímž je číslo vzorku.

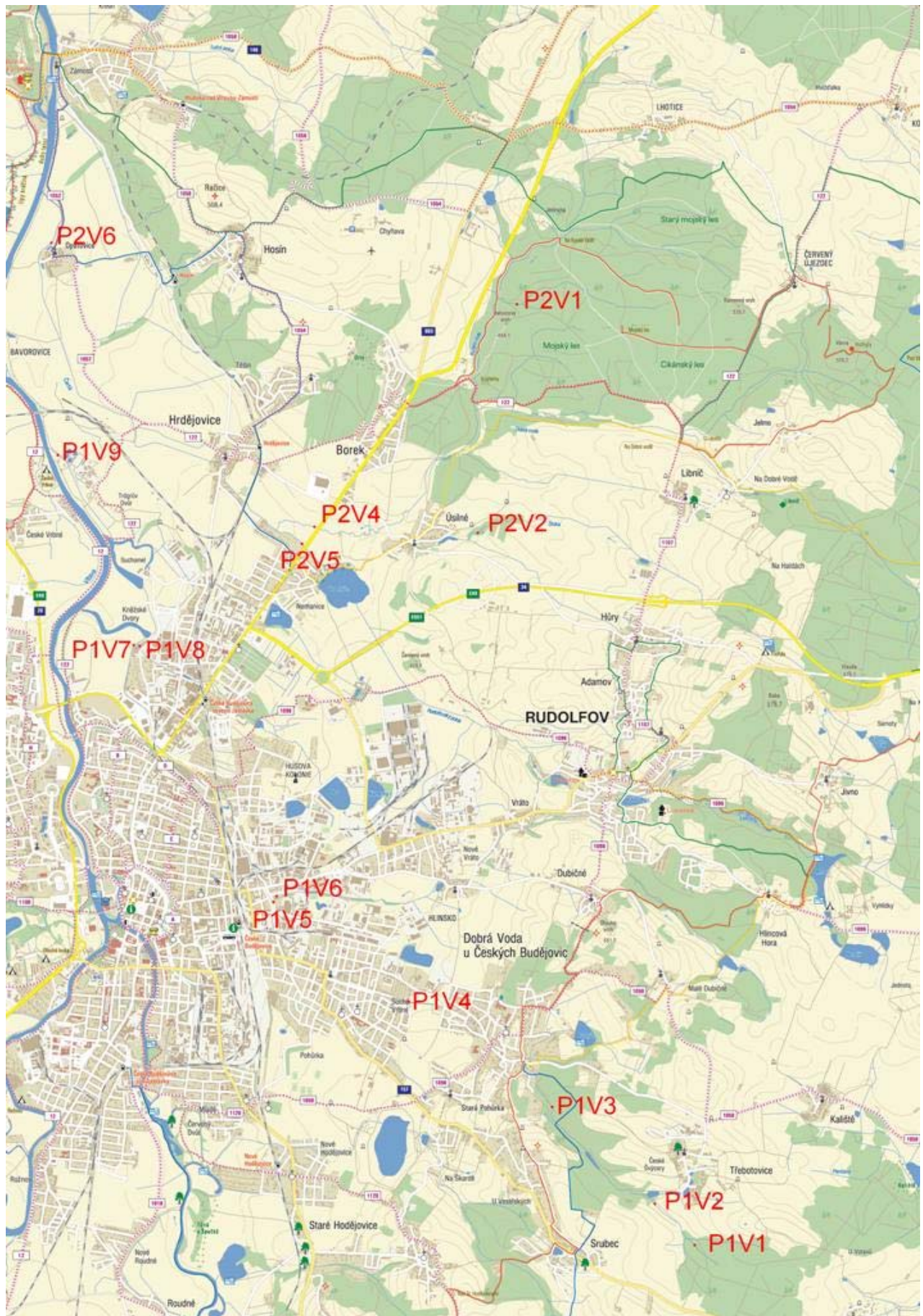
### Výběr odběrových míst

Vzorek	Souřadnice GPS	Vzorek	Souřadnice GPS
P1V1	48°56'59'' N, 14°33'50'' E	P1V8	48°59'57'' N, 14°28'8'' E
P1V2	48°57'12'' N, 14°33'13'' E	P1V9	49°0'59'' N, 14°27'10'' E
P1V3	48°57'40'' N, 14°32'13'' E	P2V1	49°2'11'' N, 14°30'58'' E
P1V4	48°58'9'' N, 14°30'51'' E	P2V2	49°0'50'' N, 14°30'51'' E
P1V5	48°58'37'' N, 14°29'34'' E	P2V4	49°0'46'' N, 14°29'29'' E
P1V6	48°58'38'' N, 14°29'34'' E	P2V5	49°0'39'' N, 14°29'25'' E
P1V7	48°59'58'' N, 14°28'5'' E	P2V6	49°2'11'' N, 14°26'55'' E

Tabulka 1



Obrázek 1



Odběrová místa jsme vybírali tak, aby nám vzorky pomohly co nejlépe charakterizovat vliv jednotlivých činitelů a zároveň aby jich nebylo obrovské množství.

**P1V1:** Místo odběru bylo naprosto jasné, protože celé jeho povodí leží v lese a v oblasti, kde je minimální vliv lidské činnosti. Tento vzorek by měl charakterizovat přírodní zdroj iontů v této oblasti a sloužit jako výchozí při posuzování vlivu přirozené krajiny a lidské činnosti na kvalitu vody.

**P1V2:** V této oblasti se kromě lesa charakterizovaného prvním vzorkem vyskytuje jen pole. Projeví se používaná hnojiva, ale také přizpůsobení krajiny k pěstování různých plodin, což nám po porovnání s dalšími vzorky prozradí, jak moc člověk ovlivní složení vody svou zemědělskou činností.

**P1V3:** V povodí pro vzorek tři se již nachází jedna vesnice, ale přesto zde převažuje hlavně pole a les. Místo je záměrně vybráno ještě před oblastí, kde začíná hustší městská zástava, a potok zde má člověkem téměř nepozměněné koryto. Na tomto vzorku můžeme pozorovat vliv malé oblasti obývané lidmi, ale jeho hlavními charakteristikami bude les a silně převažující zemědělská oblast, která by se měla projevit velmi výrazně.

**P1V4:** Tento vzorek byl odebrán za oblastí první hustší městské zástavby a hlavně v místech, kde jeho koryto je celé upraveno a uměle člověkem svedeno kolem silnice. Po odečtení vlivů předchozích povodí bychom zde měli vidět, jakým způsobem bude voda ovlivněna dopravou, odpadními vodami a další lidskou činností ve městě a jeho okrajových částech s poli a malými lesy.

**P1V5:** Místo je těsně před soutokem s Dubičným potokem, abychom mohli určit složení vody ještě před takto velkým přítokem s velkým povodím, který bude mít nesporný vliv. Když od tohoto vzorku odečteme povodí předchozích čtyř vzorků, získáme povodí, které leží celé ve městě a v oblastech trvalé městské a příměstské zeleně. Můžeme tedy zjistit vliv samotného města a odpadních vod.

**P1V6:** Tento vzorek pochází z velmi důležitého přítoku Dobrovodského potoka. Je odebrán těsně před soutokem a zaznamenává nejen to, jak se na něm projevilo jeho povodí, ve kterém jsou zastoupeny všechny složky krajiny, ale také nám říká, jak moc se projeví jeho složení na hlavním toku Dobrovodského potoka.

**P1V7:** Logicky před soutokem s jižním ramenem Rudolfovského potoka a vyústěním do slepého ramena bylo vybráno místo pro odběr P1V7. Charakterizuje celé povodí potoka až k tomuto

profilu a lze na něm zjistit, jak vypadá voda ještě předtím, než se mísí s prosakující vodou z Vltavy a vzorkem P1V8, který má část povodí společnou s potokem 2.

**P1V8:** Tento potok má společný pramen a první část s Čertíkem, který vtéká do Kyselé vody tedy do potoka č. 2. Po rozdělení Rudolfovského potoka se odklání směrem na jih, prochází územím mnoha továren a napájí několik rybníků. P1V8 je odebrán těsně před vyústěním tohoto potoka do Dobrovodské stoky.

**P1V9:** Kousek před ústím potoka je poslední místo odběru. Je vybráno pod vyústěním odlehčení kanalizace před čističkou odpadních vod. Dalším faktorem je blízká Vltava. To způsobuje výměnu vody mezi potokem a řekou a my pozorujeme, jak moc je významná a jakým směrem probíhá.

**P2V1:** Vzorek má stejnou funkci jako P1V1 a tedy charakterizuje přírodní vodu v této oblasti.

**P2V2:** Místo odběru leží na vodoteči jménem Stoka, která protéká hlavně zemědělskou oblastí, a my podle ní můžeme pozorovat vliv zemědělství v jejím povodí na množství iontů ve vodě. Záměrně jsme vzorek odebrali ještě před Úsilným, aby nevzniklo zkreslení kvůli odpadním vodám.

**P2V4:** V povodí tohoto potoka se nacházejí především zemědělské oblasti, lesy a menší vesnice, díky čemuž lze odhalit složení vody ještě před větším ovlivněním městskou zástavbou, které se jistě projeví po soutoku s Rudolfovským potokem.

**P2V5:** Charakterizuje severní větev Rudolfovského potoka po jeho rozdělení a zároveň důležitý přítok Kyselé vody. V jeho povodí jsou všechny typy porovnávaných oblastí. Jelikož potok protéká přímo obcí (Rudolfovem) a před soutokem s Kyselou vodou ještě okrajovou částí města je velmi pravděpodobné, že se projeví i vliv odpadních vod. Na celém toku potoka je několik rybníků a my tedy můžeme zjistit, jak se projevují na kvalitě vody.

**P2V6:** Místo odběru se nachází za obcí (Opatovicemi) kousek před vyústěním potoka do Vltavy. Vzorek je důležitý, protože vypovídá svým složením o celém svém povodí a povodí všech přítoků dohromady a my ho můžeme použít na porovnávání s Dobrovodským potokem, ale i se samostatnými úseky tohoto potoka.

## **Odběr**

Z potoku jsme odebírali vzorky pokud možno z tekoucí vody, z hloubky okolo pěti centimetrů. Používali jsme plastové lahve o objemu 500 ml, které jsme napřed vymyli vodou z vodovodu a poté při odběru vzorkem. Takto upravenou lahev jsme naplnili vzorkem, přičemž

jsme využili jejího objemu právě z cca. 0,5l. Všechny vzorky jsme odebrali v jeden den a poté jsme je dali do chladného prostředí, v němž byla udržována konstantní teplota 5°C, kde jsme je uchovávali až do vlastního měření.

Odběr našich vzorků proběhl 26.10.2008

## **Analytické metody**

### **Stanovení kyselinové neutralizační kapacity do pH 4,5 acidometrickou titrací (1)**

Na stanovení kyselinové neutralizační kapacity do pH 4,5 (dále jen alkalita) jsme používali roztok HCl o koncentraci 0,019 mol/l. Nejdříve jsme si odpipetovali 100 ml vzorku do destilovanou vodou vymyté titrační baňky, přidali jsme několik kapek směsného indikátoru methylové červeně a brom kresolové zeleně a titrovali jsme do růžového zbarvení. Pro každý vzorek jsme titraci opakovali třikrát. Po každé titraci jsme vymyli baňky destilovanou vodou a pak jsme začali titrovat další vzorek. Ze všech tří měření jsme spočítali aritmetický průměr a tím jsme získali průměrnou spotřebu HCl. Jelikož reakce probíhá v poměru 1:1, zjistili jsme po přepočítání spotřeby HCl na látkové množství látkové množství hydrogenuhličitanů ve 100 ml roztoku a určili jsme koncentraci v  $\mu\text{mol/l}$ .

### **Stanovení iontů na iontovém chromatografu**

#### **Princip**

Přístroj měří vodivost roztoku v závislosti na čase. Vodivost roste s aktivitou iontů, které jsou momentálně přítomné, a podle jejich druhu. Ionty se rozdělují na koloně podle rychlosti, kterou procházejí. Kolona je tvořena ionexem naneseném na silikagelu nebo polymerní pryskyřici. Rychlost průchodu je závislá nepřímo úměrně na velikosti iontů a také jejich náboji. Také záleží na složení iontů, pokud mohou reagovat s vodou, tak je jejich rychlost průstupu kolonou mnohem vyšší. Takovými ionty jsou oxoniový kation a hydroxidový anion, které prostupují nejdříve. Toho se využívá u mobilní fáze (eluent), která vnáší vzorek do kolony. Soutěží s ostatními ionty o vazebné místo na koloně, a přestože se neváže příliš silně, tak díky svému nadbytku postupně vytěsňuje ionty vzorku z kolony. Pro kationty je to kyselina sírová nebo methansulfonová a pro anionty směs hydrogenuhličitanu a uhličitanu nebo hydroxid draselný. Vyšší teplota (asi 40°C) způsobuje větší tepelný pohyb částic, tím zajišťuje vyšší rovnoměrnost rychlosti jejich průchodu kolonou – jde o méně náhodný proces. Teplota kolony se udržuje pomocí termostatu; běžně dostupné termostaty umožňují teplotní rozsah 10-100°C. Přístroj pracuje s relativně malými

objemy roztoků, používá malé kapiláry, aby se vzorek nepromíchal s jinými kvůli rozdílným rychlostem uprostřed a po stranách trubičky.

### **Průběh**

Vzorek se nasaje z vialky autosamplermem a je vytlačen do smyčky o zvoleném objemu. Je smíchán s mobilní fází, jež je hnána pod vysokým tlakem pomocí vysokotlaké pumpy. Vzorek putuje do předkolony, která chrání kolonu před ucpáním velkými atomy či molekulami (před pomalu prostupujícími ionty), tím že se jimi sama zahltí. Odtud už přechází do kolony, kde se směs iontů ve vzorcích vody dělí. Z kolony vstupuje roztok do supresoru, který odstraňuje  $H^+$  nebo  $OH^-$ , aby se zvýšila přesnost měření. Po neutralizaci přechází do konduktometru, který měří vodivost roztoku. Vodivost roztoku se mění s okamžitou aktivitou a typem iontu. Chromatograf odesílá naměřenou konduktivitu do počítače, jež vytváří vodivostní křivku. Mobilní fáze jde do regenerátoru, kde se jí vrací ionty  $H^+$  nebo  $OH^-$ . Potom se eluent vrací do zásobníku, ze kterého jsme ho původně odčerpali.

Námi použitý chromatograf: DIONEX IC 25 Ion Chromatograph

Kolony: 1)Kationtová – CS 16

2)Aniontová – Watrex IC aniont II

Autosampler: GILSON

Supresor: kationový – CMMS 3

aniontový – AMMS 3

Mobilní fáze: kationty – 16 mmol/l  $H_2SO_4$

anionty – 0,9 mmol/l  $Na_2CO_3$  a 1,7 mmol/l  $NaHCO_3$

### **Standardy**

Standardy byly připraveny zředěním zakoupeného standardu od firmy Merck. Základní koncentrace iontů v tomto standardu je pro  $F^-$  a  $PO_4^{3-}$  8 mmol/l a pro  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$  - N 80 mmol/l. Standardů jsme použili 18, jejich koncentraci jsme zvolili tak, aby odpovídala geometrické posloupnosti s kvocientem 1,25. Ty jsme změřili a proložili funkcí závislosti obsahu plochy pod křivkou vodivostního píku na koncentraci roztoku (jedná se o mocninnou funkci s exponentem menším než 1) a vyřadili ty, které se od ní příliš odchylovaly.

## **Měření pH pomocí pH metru založeném na skleněné elektrodě (1)**

### **Princip**

Skleněná elektroda je typem iontově selektivní elektrody, u níž semipermeabilní membránu představuje rozhraní sklo-roztok. Elektroda je naplněna roztokem o konstantní pH. Na povrchu je hydratovaná vrstvička speciálně upraveného skla, která umožňuje po ponoření difundovat dovnitř ionty  $H^+$  a ven kationty alkalických kovů. Měřicí přístroj zaznamenává pH na základě naměřených standardních elektrických potenciálů a aktuální teploty vzorků.

### **Kalibrace**

Přístroj se kalibruje pomocí dvou standardů, u kterých známe přesnou hodnotu pH. Nastaví se, jakou hodnotu pH standard má, a pak se ponoří vzorek standardu a proběhne měření pH a teploty. To samé se provede s druhým standardem. Potom se přístroj sám nakalibruje úpravou křivky proložené body vymezenými standardy.

### **Měření**

Připravili jsme si malou kádinku s měřeným vzorkem, umístili ji na míchadlo, elektrodu ponořili do roztoku a za stálého míchání jsme čekali na ustálení hodnoty pH na displeji přístroje. Naměřenou hodnotu jsme si zaznamenali.

Námi použitý přístroj: TACUSSEL electronique, TT – Processeur 2

Standardy: Radiometr – pH 4,005 – 25°C

pH 7,000 – 25°C

### **Stanovení vodivosti**

#### **Princip**

Vodivost se stanovuje konduktometrem. Elektrodami ponořenými v roztoku prochází elektrický proud, který se mění v závislosti na koncentraci roztoku, složení roztoku a teplotě. Rozdíly vytvářeného a měřeného proudu přístroj zaznamenává a určuje vodivost v siemens. Přístroj díky známé křivce závislosti vodivosti na teplotě a teploměru, který neustále zaznamenává teplotu vzorku, dokáže vypočítat vodivosti vzorků o standardní teplotě i při analýze roztoků o jiné než standardní laboratorní teplotě 25°C.

## **Kalibrace**

Přístroj se kalibruje pomocí roztoku o přesně známé a teplotně co nejméně proměnlivé vodivosti. Elektroda se ponoří do roztoku, nastaví se jeho vodivost při určité teplotě a přístroj se sám nakalibruje úpravou zaznamenané vodivostní křivky.

## **Měření**

Ponořili jsme elektrodu do kádinky s malým množstvím našeho vzorku a čekali jsme, až se hodnota vodivosti na displeji ustálila. Výsledek jsme si zapsali. Po každém měření jsme elektrodu omyli destilovanou vodou, aby nedocházelo ke zkreslení vlivem přenosu iontů na povrchu elektrody.

Námi použitý přístroj: WTW LF2000

## **Stanovení fosforu**

### **Princip**

Fosfor byl stanoven spektrofotometrickou metodou. Jde v podstatě o absorpční spektrální analýzu, tzn. měří se intenzita záření po průchodu kyvetou se vzorkem a porovnává se standardním roztokem a destilovanou vodou. Ze známé délky části paprsku procházejícího prostředím a intenzity prošlého záření se vypočítá pomocí molární absorptivity koncentrace barviva.

### **Postup (2)**

Nejprve byl vzorek mineralizován pomocí koncentrované kyseliny chloristé - převeden za vysoké teploty všechen fosfor na orthofosforečnanový aniont. Pak pomocí molybdenanu a antimónité soli převeden na barevný fosfo-antimonylomolybdenanový komplex, jehož tmavě modrá barva je velmi dobře měřitelná i při nízkých koncentracích. Takto zbarveným vzorkem se nechá procházet monochromatický paprsek dané vlnové délky a měří se změna jeho intenzity po průchodu vzorkem. K tomu slouží přístroj zvaný spektrofotometr.

### **Popis kolorimetru**

Přístroj se skládá ze zdroje emitujícího světlo známé vlnové délky, interferenční mřížky, na které se světlo rozloží na monochromatické záření, prostoru pro umístění vzorku a fotodetektoru, který zaznamenává vlnovou délku světla odraženého nebo prošlého vzorkem.

Námi použitý spektrofotometr: SPEKOL 11

## Tabulka na ověření správnosti výsledků analýzy iontového složení vody

(příloha 2a-2c)

**(Tuto a všechny ostatní tabulky a grafy jsme dělali v programu MS Excel 2007)**

Správnost analýzy iontového složení byla ověřena porovnáním koncentrací aniontů a kationtů a porovnáním naměřené vodivosti s vodivostí vypočtenou z naměřených koncentrací iontů. Prvním krokem bylo zanesení naměřených hodnot do tabulky seřazené podle veličin a vzorků. Veličinami byly alkalita, vodivost, pH roztoku a koncentrace iontů v mg/l. Dále jsme přepsali tabulkové hodnoty vodivosti pro ionty (3), které jsme měřili, a převedli je na vodivost molární vynásobením nábojem iontu. Hodnoty koncentrace  $[c_0]$  z chromatografu jsou v hmotnostních koncentracích, a proto jsme si je převedli vydělením relativní molekulovou hmotností  $[M_r]$  na látkové koncentrace  $[c]$ .

$$c = c_0/M_r \quad \text{Vzorec 1}$$

Zjistili jsme koncentraci  $H_3O^+$  pomocí známého pH. Tento výsledek jsme ještě vynásobili  $10^3$ , abychom ho převedli na mmol/l.

$$c = 10^3 \cdot 10^{-pH} \quad \text{Vzorec 2}$$

Teď jsme si mohli vypočítat celkovou vodivost  $[\gamma]$ (4) vynásobením koncentrace každého iontu v mmol/l jeho molární konduktivitou  $[\gamma_0]$  a velikostí jeho náboje  $v_i$ .

$$\gamma = \gamma_0 \cdot c \cdot v_i \quad \text{Vzorec 3}$$

Dále jsme si vyjádřili samostatně součet celkového náboje kationtů a aniontů (3).

$$\Sigma_+ = \Sigma c_+ \cdot v_i \quad \Sigma_- = \Sigma c_- \cdot v_i \quad \text{Vzorec 4}$$

Museli jsme sečíst množství iontů v mmol/l vynásobených jejich nábojem. Nyní jsme sečetli anionty a kationty dohromady, abychom získali celkový náboj roztoku. Nakonec jsme porovnali množství kationtů a aniontů vůči sobě, čímž jsme také zjistili přesnost své práce. Odečetli jsme od náboje kationtů náboj aniontů a to celé vydělili celkovým nábojem (3).

$$100 \cdot (\Sigma_+ - \Sigma_-) / (\Sigma_+ + \Sigma_-) \% \quad \text{Vzorec 5}$$

Protože všechny hodnoty byly v mmol/l, došlo k vykrácení jednotek a dostali jsme kladné nebo záporné číslo námi vyjádřené v procentech. Pokud je kladné, máme přebytek kationtů, a



když záporné, máme přebytek aniontů. Výsledek je přípustný v hodnotách  $\pm 5\%$ , a proto jsme použili podmíněčné formátování, aby nám zobrazilo nevyhovující hodnoty červeně.

Jako další prvek na ověření přesnosti práce nám posloužil rozdíl mezi naměřenou a vypočítanou vodivostí roztoku. Kvůli různé aktivitě iontů v rozdílně koncentrovaném roztoku jsme ovšem museli nejdříve zjistit aktivitu roztoku a až pak jeho teoretickou vodivost. Nejdříve jsme si spočítali iontovou sílu [I] pomocí empiricky zjištěného vzorce (5):

$$I = 0,5 \cdot \Sigma c \cdot (v_i)^2 \quad \text{Vzorec 6}$$

Ještě jsme vynásobili  $10^{-3}$ , aby hodnota byla v mol/l.

Nyní jsme mohli získat aktivitní koeficient [y] pro každý vzorek, a to pomocí empiricky odvozeného vzorce (5), kde [I] je iontová síla.

$$\log y = -0,5 \cdot (I^{0,5}) / (1 + I^{0,5}) - 0,3 \cdot I \quad \text{Vzorec 7}$$

Dále jsme si spočítali celkovou vodivost upravenou pomocí aktivity roztoku [CE<sub>cor</sub>]. Dostali jsme se k ní dalším empiricky odvozeným vzorcem (5), kde [CE] je celková vodivost roztoku, kterou jsme spočítali hned na začátku.

$$CE_{cor} = CE \cdot y^2 \quad \text{Vzorec 8}$$

Pro snadnější porovnání jsme si naměřenou vodivost ještě vydělili desíti (dostaneme se do stejných jednotek mS/m).

Nakonec jsme si tedy spočítali procentuální rozdíl mezi naměřenou a spočítanou vodivostí, teď už řádně upravenou. Od naměřené vodivosti [CM] jsme odečetli vodivost vypočítanou [CE<sub>cor</sub>], to celé vydělili naměřenou vodivostí a nakonec vynásobili stem (5).

$$\text{Odchylka} = 100(CM - CE_{cor} \cdot CM) / CM \% \quad \text{Vzorec 9}$$

Dostali jsme výsledek v procentech. Když je kladný, naměřili jsme více, než jsme vypočítali z naměřeného iontového složení a v analýze tedy chybí ionty, když je záporný, analýza množství iontů nadhodnotila.

## Mapa povodí

(Příloha 6a-6b a 7a-7b)

Mapu povodí jsme zpracovali v programu OCAD 9. Jako zdrojové mapy jsme použili turistickou a leteckou mapu ze serveru Mapy.cz a jako ověření leteckou mapu ze serveru Google.

Mapy jsme vložili do programu OCAD volbou Background map Open a výběrem požadované části mapy. Jednotlivé části jsme stisknutím F9 (nástroj Adjust), vybráním přesouvané mapy a zvolením bodů posunu uspořádali tak, aby na sebe přesně navazovaly. Nejdříve jsme zakreslili pomocí fialové čáry a kreslení rovnými čarami (Straight line mode) hranice povodí pro každé odběrové místo, a to podle pravidla, že čára vždy musí být kolmá na vrstevnici, kterou uvažujeme. Po zakreslení hranice jsme vzniklé ohraničené plochy vyplnili nějakou barvou (označení hranice, výběr typu plochy a stisknutí Fill na liště, nebo pomocí nástroje vybrat typ plochy a ručně při držení ctrl nechat okraj plochy kopírovat předkreslenou hranici), aby byly lépe zřetelné a daly se spočítat jejich obsahy. Dalším krokem bylo zakreslení ploch lesů, luk, polí, vod a urbanizovaných oblastí pro každé povodí zvlášť, a to způsobem analogickým k tvorbě hranice povodí a jejího vyplnění. K lepší orientaci jsme k tomuto účelu používali leteckou mapu oblasti. Potom jsme spočítali všechny plochy tím, že jsme je označili a použili nástroj Measure, který vyjádří plochu v  $\text{mm}^2$ . Výsledky jsme zapsali do připravené tabulky.

### **Tabulka pro přepočítání povodí z $\text{mm}^2$ na mapě na $\text{km}^2$ v krajině** (Příloha 3)

Naměřené hodnoty z mapy celého povodí jsme zadali samostatně pro každý vzorek zvlášť do sloupce pod sebou. Kvůli odběru vzorků na různých místech toku jednoho potoka jsme museli povodí pro určité vzorky sčítat, abychom získali úplné povodí potoka až po místo odběru, a to včetně přítoků, které před místem odběru do potoka ústí. Vytvořením čtverce nad měřítkem podkladové mapy a změřením jeho obsahu jsme získali převodní číslo, pomocí kterého jsme mohli převést naměřené hodnoty v  $\text{mm}^2$  na  $\text{km}^2$ . To jsme udělali vydělením povodí touto hodnotou. Stejným způsobem jsme stanovili plochu lesa, pole, urbanizované zóny, louky a vodní plochy pro povodí náležící ke každému odebranému vzorku. Pro kontrolu jsme sečetli všechny tyto samostatné celky a součet porovnali s celkovou plochou daného povodí. Dále jsme jednotlivé zóny vyjádřili jako procenta celého povodí pro každé odběrové místo samostatně. Dalším charakteristickým ukazatelem je specifický odtok vody z povodí, který jsme stanovili vydělením naměřeného průtoku celkovou plochou povodí. Výsledek vyšel v  $\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$  a tedy charakterizuje množství vody v litrech, která odečte z  $1 \text{ km}^2$  plochy za 1 s.

### **Geologická mapa** (Příloha 8)

Mapa byla vytvořena spojením map dvou samostatných povodí a odstranění jejich vnitřních ploch (zůstaly tedy jen hranice povodí). Jako podkladovou mapu jsme použili

geologickou mapu okolí Českých Budějovic. Sloučili jsme dva listy (6,7). Nakonec jsme hranice napasovali co nejpřesněji na podkladovou mapu pomocí nástroje Adjust.

## **Korelace**

(Příloha 4a-4c)

Pro snazší diskuzi a odhalení vztahů mezi koncentracemi jednotlivých iontů, průtokem, plochou povodí, odtokem z povodí a procentuálním zastoupením jednotlivých typů krajiny (les, pole, voda, urbanizované zóny a louka), jsme použili analytický nástroj korelační analýza, který je součástí tabulkového editoru MS Excel. Nejdříve jsme vytvořili pomocí „=“ odkazy na výsledky koncentrace iontů v mmol/l, fosforu v μmol/l a průtoku na listě Tabulka na ověření správnosti výsledků analýzy iontového složení vody (Příloha 2). Z listu Povodí (Příloha 3) jsme vytvořili odkazy plochy, odtoku z povodí a procentuálního zastoupení typů krajiny. Teď jsme mohli použít korelaci. To jsme udělali celkem třikrát – jednou pro všechny vzorky a potom pro každý potok zvlášť. Jako výsledek vyšly tři tabulky s čísly mezi -1 a 1. Abychom zvýraznili výsledky, které nás zajímají, použijeme podmíněné formátování. Označili jsme celou požadovanou oblast, vybrali podmíněné formátování, zvolili jsme podmínku „není mezi“, vyplnili hranice, které ukazují statistickou významnost lineárních regresních vztahů mezi testovanými veličinami, a které se liší pro každou tabulku, a nastavili jsme změnu formátu pro hodnoty splňující podmínku. Podmínky jsme pro každou tabulku nastavili dvě – jedna, která říká, že mezi dvěma veličinami je vztah na 99%, a druhou, která vypovídá o 95% pravděpodobnosti vztahu. Formátem pro 99% je tučné písmo a podbarvení a pro 95% jen podbarvení pole.

## **Tabulky a grafy pro porovnání vlivu jednotlivých složek krajiny**

(Příloha 5a-5d)

Na výpočty jsme potřebovali množství všech iontů v mmol/l, pro které jsme vytvořili odkaz na list Tabulka na ověření správnosti výsledků analýzy iontového složení vody, a procentuální zastoupení jednotlivých krajinných složek, a tedy odkaz na list Povodí. První vzorek nám vždy charakterizuje krajinu 100% les, a proto pro zjištění vlivu nám stačí naměřené hodnoty. Pro vypočítání podílu dalších typů krajiny, urbanizované a zemědělské oblasti, jsme použili vzorec:

$$C_c = C_L * A_L + C_P * A_P + C_M * A_M \quad \text{Vzorec 10}$$

Kde  $[C_c]$  je celková koncentrace iontu v povodí,  $[C_L]$ ,  $[C_M]$  a  $[C_P]$  jsou koncentrace iontů pocházejících z daného krajinného typu (L=les, P=pole a M=město) a  $[A_L]$ ,  $[A_M]$  a  $[A_P]$  jsou relativní zastoupení krajinného typu v povodí. Pro vypočítání vlivu pole jsme použili vzorky

s větším podílem zemědělské oblasti a lesa, jehož charakteristiku jsme už znali, a s co nejmenším podílem města a jiných oblastí (nejlépe nulový). Při počítání pole pro vzorek P1V3 jsme kvůli zastoupení města v oblasti museli použít cyklický vzorec a iteraci, protože bylo nutné odečíst vliv města, jelikož docházelo k velkému zkreslení vlivem odpadních vod. To jsme ovšem mohli udělat, až když jsme měli spočítaný průměr hodnot koncentrací pro město. U výpočtu vlivu města a pole jsme zanedbali vodní plochy, a proto jsme místo 100% použili  $(100 - \{\text{podíl vodních ploch v povodí}\}) \%$ . Pole a město je lepší počítat pro více vzorků, ze kterých uděláme aritmetický průměr. Pro průměr jsme ještě spočítali průměrnou odchylku. Vytvořili jsme sloupcový graf i s odchylkami.

Aby se nám podíl vlivu jednotlivých typů krajiny lépe srovnával, přepočítali jsme výsledky i průměrné odchylky na vzájemný poměr vlivu les:pole:město pro vybraný vzorek na dolním toku (v tomto případě to bylo P1V7 a P2V6) podle vzorce:

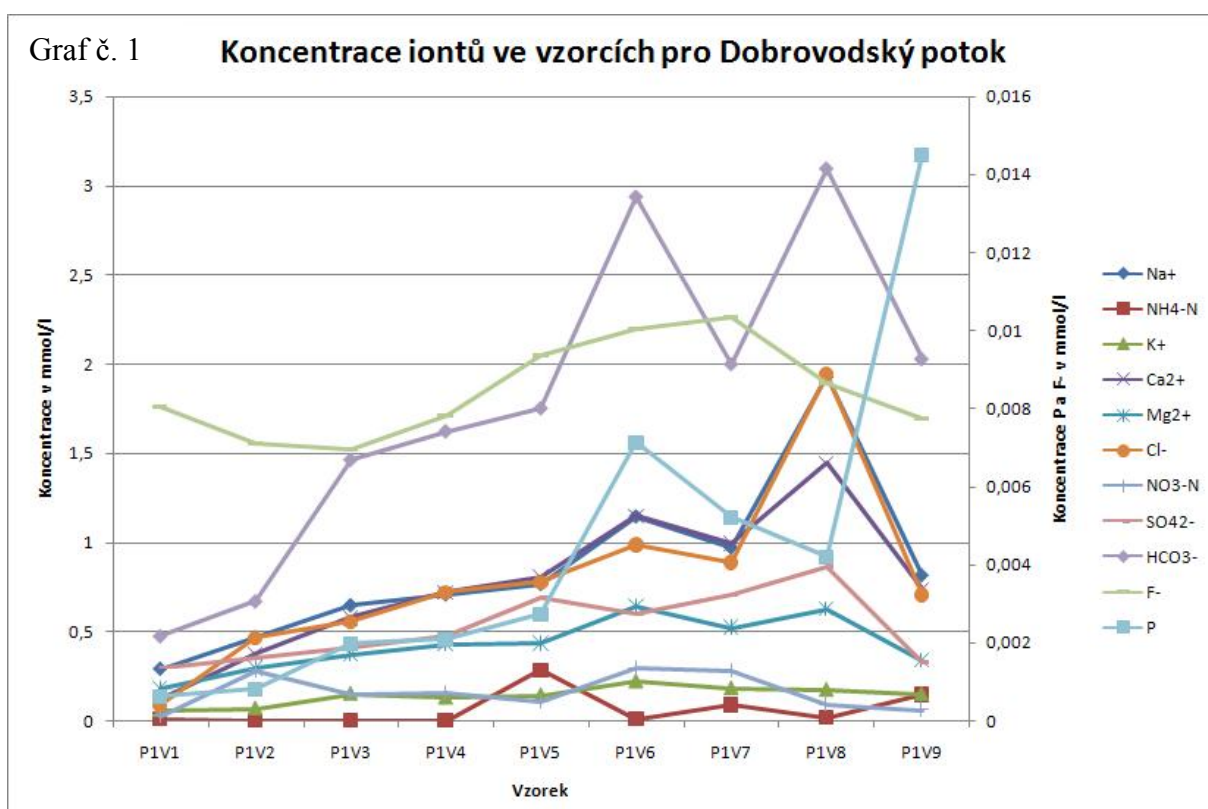
$$\text{podíl} = (C_K * A_K) / (C_L * A_L + C_P * A_P + C_M * A_M) \quad \text{Vzorec 11}$$

Kde  $[C_K]$  je koncentrace iontů z krajinného typu nebo odchylky v mmol/l, jejichž podíl chceme zjistit, a  $[A_K] =$  jejich  $[A]$ . Teď jsme vytvořili sloupcový graf, do kterého jsme zanesli i odchylky. Pomocí grafu můžeme velmi dobře vidět, jak moc se na přítomnosti určitých iontů podílejí jednotlivé oblasti. To samé jsme udělali i pro druhý potok, kde jsme ovšem použili hodnoty pro město z P1, aby nebyly výsledky příliš nepřesné. Nemůžeme je zjistit výpočtem, protože podíl města v povodí P2 je velmi malý a to by nám jen způsobilo problémy.

## Výsledky

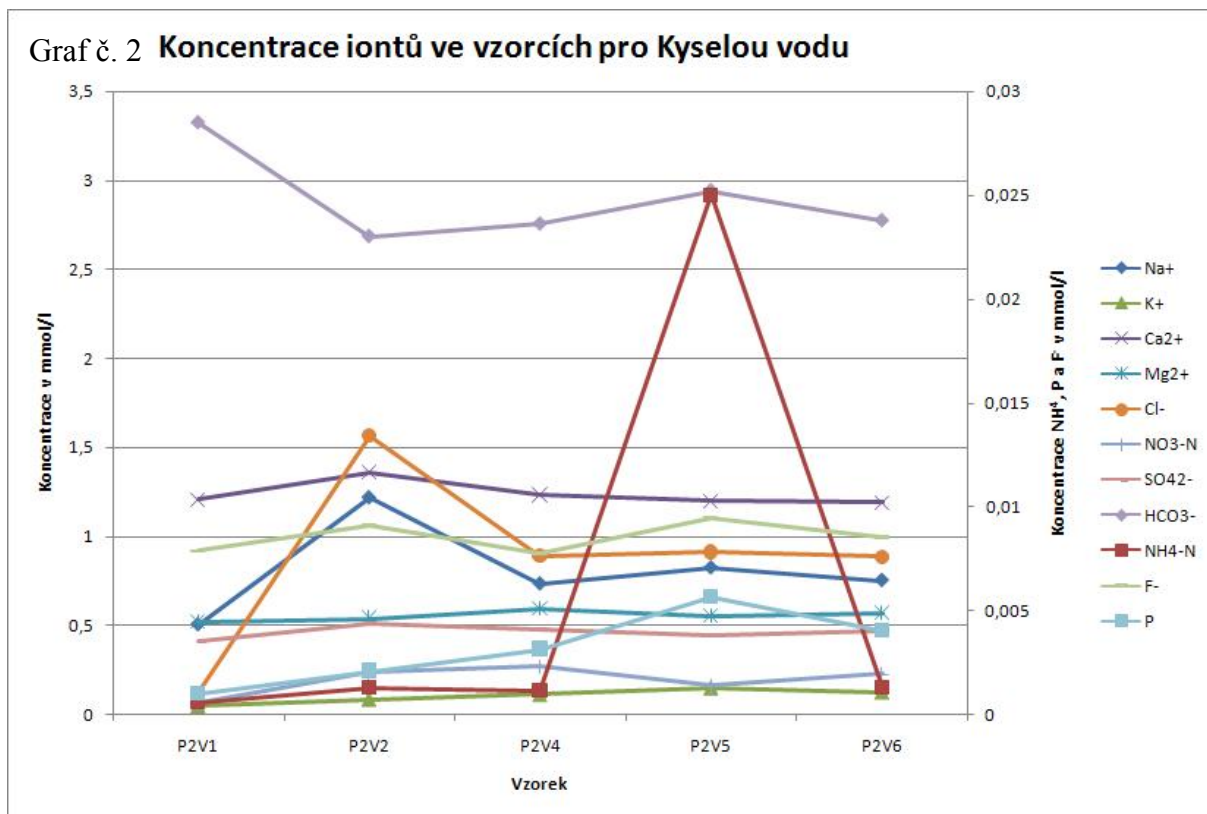
(Hodnoty koncentrace iontů, průtoku, vodivosti a pH se nacházejí v tabulce Výsledky v Příloze 1 a v Tabulce na ověření správnosti výsledků analýzy iontového složení vody v Příloze 2a-2c, zastoupení krajinných typů je v tabulce Povodí v Příloze 3 a použité korelační koeficienty se nacházejí v tabulce Korelace v Příloze 4a-4c)

Pro začátek je třeba uvést, že všechny výsledky kromě vzorků P1V1 až P1V3 splnily první kontrolu pomocí sumy aniontů a kationtů. Druhou kontrolu pomocí vypočtené a naměřené vodivosti splnily také téměř všechny s odchylkou do deseti procent. V následujících dvou grafech jsou přehledně zachyceny důležité koncentrace iontů pro Dobrovodský potok a Kyselou vodu. Jejich zdrojová data jsou v podobě tabulky dostupná v přílohách.



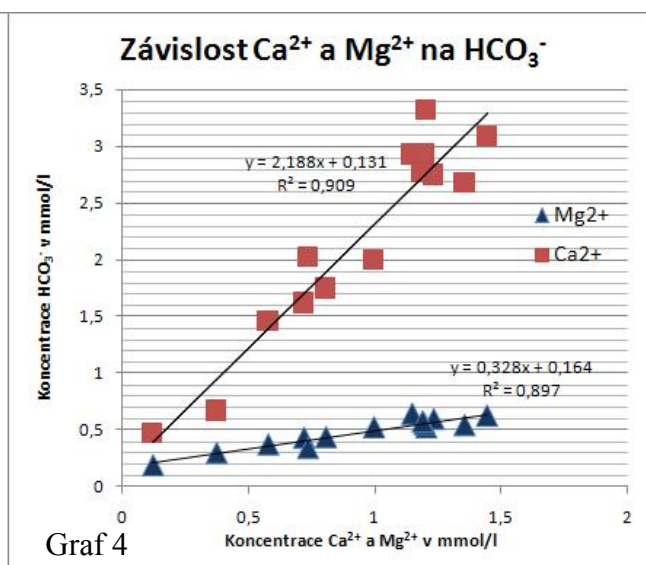
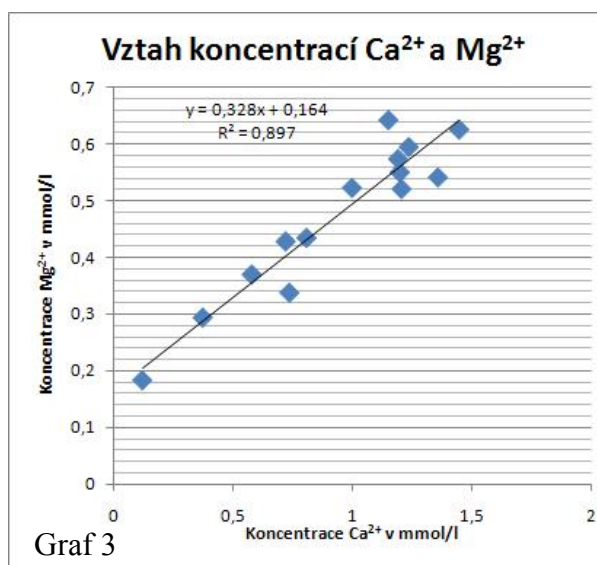
### Růst koncentrací spolu s růstem průtoku

V našich vzorcích prvního potoka lze pozorovat růst koncentrací vápenatých a hořečnatých kationtů spolu s tím, jak se zvyšuje i průtok. Výjimkou byla Kyselá voda, kde vzorky z horního toku obsahovaly více vápenatých a hořečnatých iontů než vzorky v dolních částech toku. Ve středních částech toku se objevují i chloridy, dusičnany a sírany, spolu s draselnými a sodnými ionty. Celková vodivost v závislosti na obsahu povodí Dobrovodského potoka také roste, jak ukazuje následující graf. Výjimkou je v něm vzorek P1V9, kde vodivost i koncentrace klesají. Kyselá voda neukazuje žádnou závislost růstu vodivosti, co se týče koncentrací, rostou koncentrace síranů, dusičnanů a chloridů. Koncentrace vápenatých, hořečnatých a hydrogenuhličitanových aniontů naopak klesají. (Viz grafy č. 1 a 2 a tabulka Výsledky v Příloze 1)



### Vztah mezi koncentracemi vápenatých a hořečnatých iontů a alkality

Závislost mezi vápenatými a hořečnatými kationty je téměř přímo úměrná, korelační koeficient se blíží jedné. Tuto závislost lze rovněž snadno odvodit, a to z velmi podobných vlastností těchto dvou prvků (graf č. 3).  $\text{HCO}_3^-$  je stejně tak závislý na vápenatém kationtu, jako na hořečnatém, jde opět o přímou úměru (graf č. 4). Ve vzorcích z vyšších toků hraje větší roli než v těch z dolních, kde se již vyskytuje více chloridových a síranových aniontů.



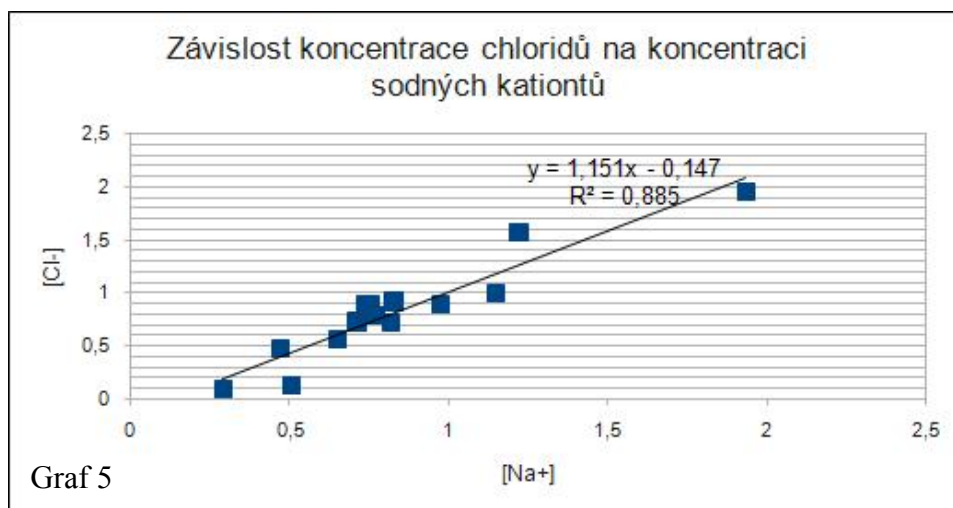
Naším výsledkem, a to pro nás dosti překvapivým, byly dosti odlišné výsledky koncentrací vápenatých, hořečnatých a především hydrogenuhličitanových iontů. V Kyselé vodě, ve vzorku P2V1 byla koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  více jak šestkrát vyšší, než tomu bylo u vzorku P1V1. Podobně tomu bylo i s koncentracemi vápenatých a hořečnatých iontů v prvním vzorku (P2V1) Kyselé vody, jejichž součet vzrostl též přibližně na šestnásobek vzhledem k jejich součtu ze vzorku Dobrovodského potoka. Dále pak byl u Dobrovodského potoka pozorován růst koncentrací těchto iontů směrem od pramene k ústí, ale u Kyselé vody tento trend pozorován nebyl. (Viz grafy č. 1 a 2 a tabulka Výsledky Příloze 1)

### Náhodný výskyt $\text{NH}_4^+$

Poměrně dost nás zarazily i výsledky měření koncentrací amonných iontů. S vlivem na jejich koncentraci jsme původně spojovali urbanizovaný krajinný typ, ale změřené koncentrace byly vzorek od vzorku v této krajině odlišné. Navíc se nedaly spojit koncentrace amonného kationtu s koncentrací celkového anorganického fosforu v případě vzorku P1V5. Tento fakt neodpovídal našemu předpokladu, že koncentrace fosforu je svázána s koncentrací amonného kationtu. (Viz grafy č. 1 a 2 a tabulka Výsledky Příloze 1)

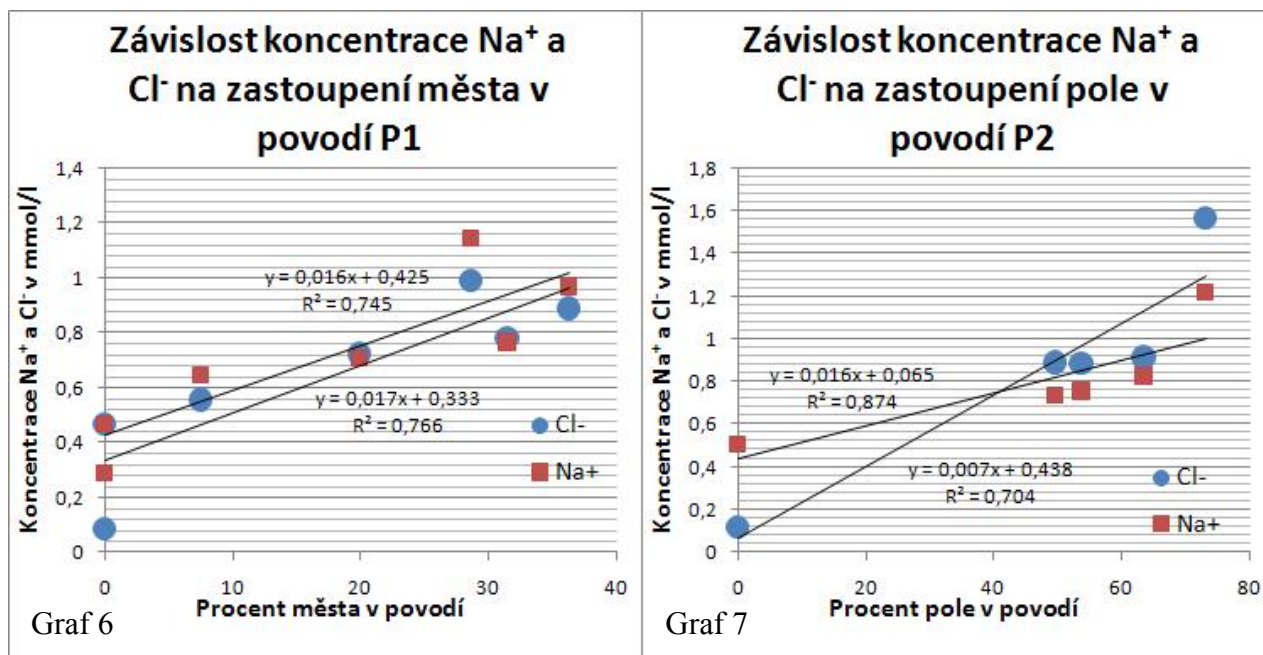
### Vztah mezi sodným a chloridovým iontem a jejich výskyt v povodí

Koncentrace kationtu sodného roste spolu s koncentrací aniontu chloridového přímo úměrně, hodnota korelačního koeficientu je 0,94. I z grafu č. 5 vyplývá, že jsou na sobě zcela závislé.



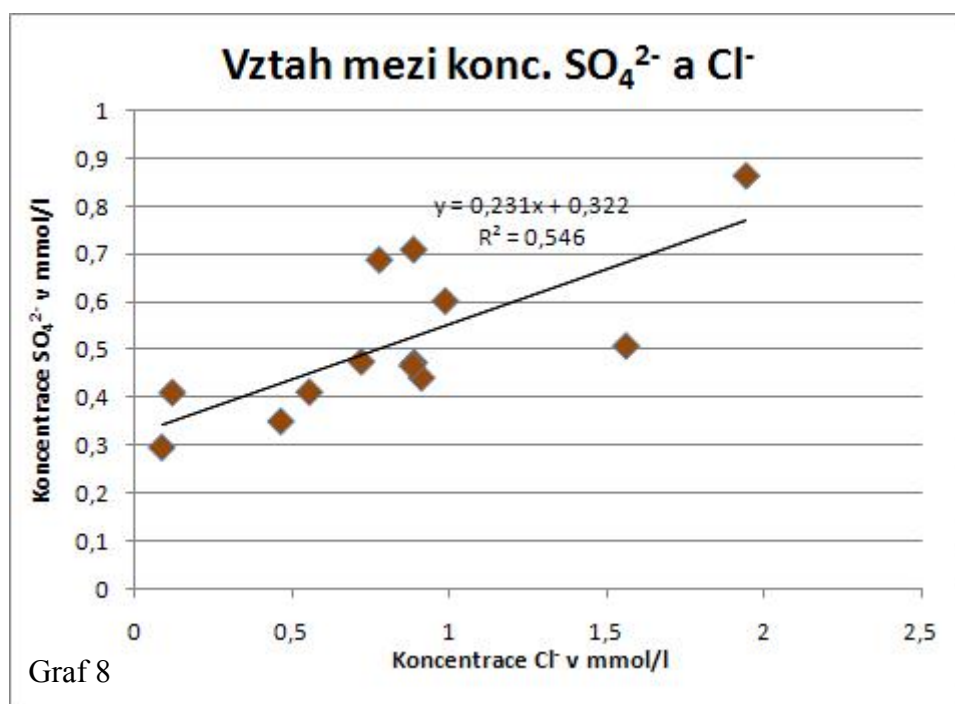
Koncentrace chloridových i sodných iontů je u Dobrovodského potoka závislá na podílu zastavěné plochy v povodí, korelační koeficient je 0,87 a 0,86 (graf č. 6), kdežto u Kyselé vody

nejdou úměrné výskytu městské krajiny vůbec. Na druhou stranu jsou úměrné s korelačními koeficienty 0,97(Cl<sup>-</sup>) a 0,87(Na<sup>+</sup>) podílu polí v povodí (graf č. 7).



### Vztah mezi chloridovými a síranovými anionty

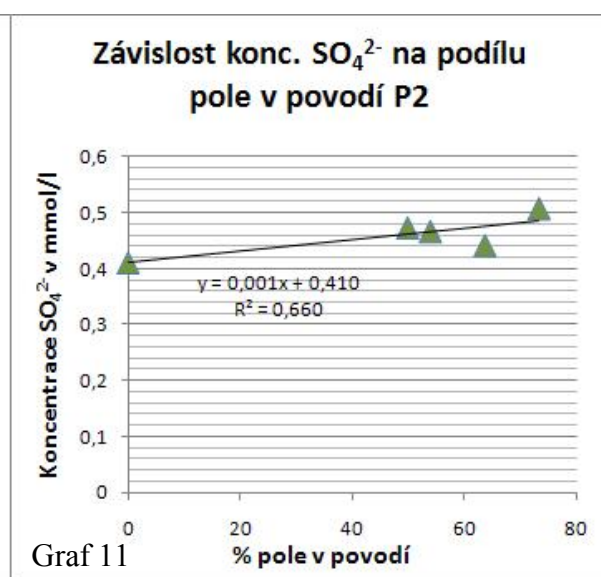
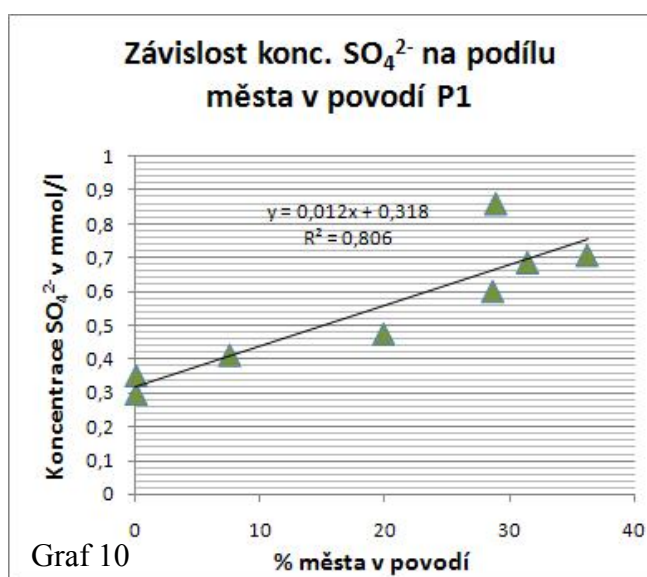
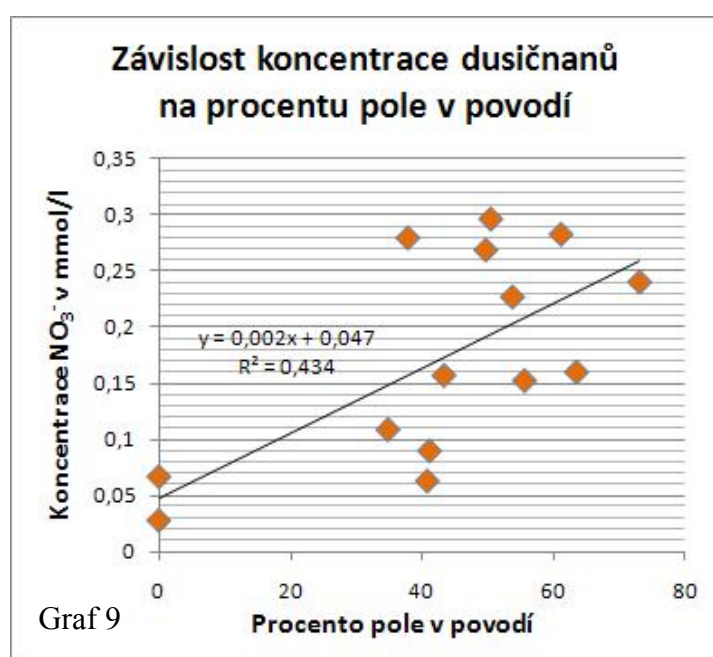
Koncentrace síranů a chloridů je přímo úměrná s korelačními koeficienty 0,85 (P1) a 0,94 (P2) (graf č. 8).





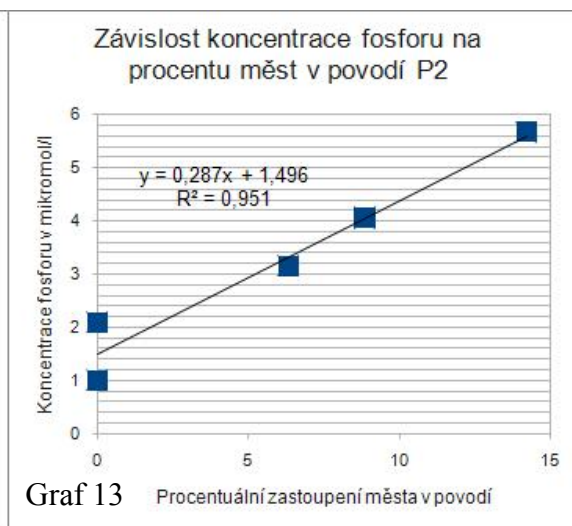
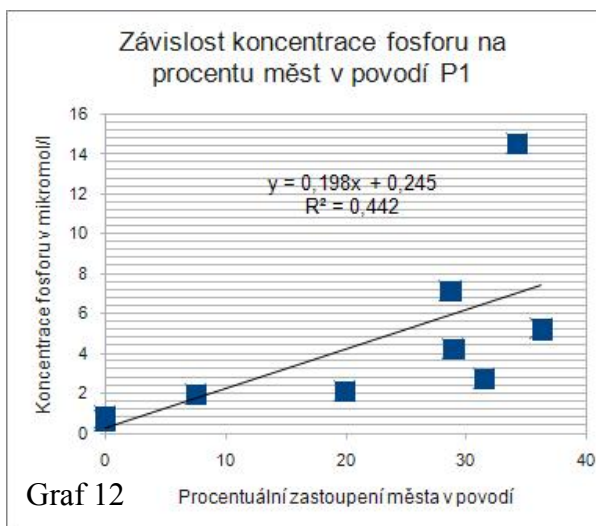
## Vztahy nalezené pro dusičnanové a síranové anionty

Koncentrace dusičnanových aniontů je přímo úměrná podílu polí v povodí, korelační koeficienty jsou 0,83 (P2) a 0,69 (P1) (graf č. 9). V povodí Kyselé vody (P2) jsou přímo úměrné s korelačním koeficientem 0,88 síranovým aniontům, avšak u Dobrovodského potoka není vztah mezi naměřenými koncentracemi zmíněných iontů. Dále pak koncentrace síranů je v P1 úměrná zastavěné ploše, ne však poli, v druhém právě naopak, úměrná poli a bez závislosti na zastavěné ploše (grafy č. 10 a 11). Rovněž není síranový aniont závislý na obsahu povodí, tedy pro něj platí to samé co pro chloridové anionty. Není závislý na obsahu povodí profilů ani na průtoku v místě odběru.



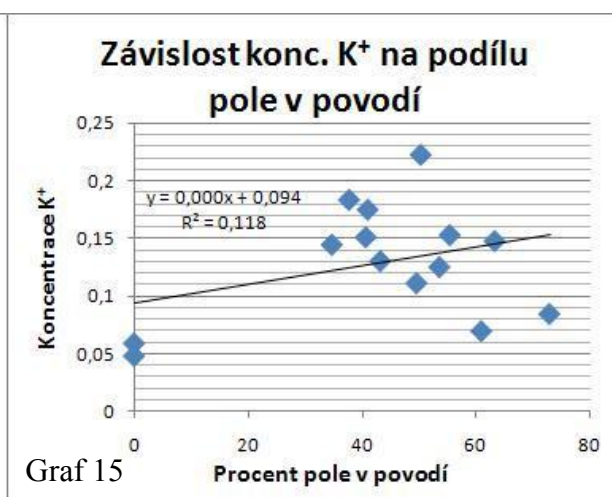
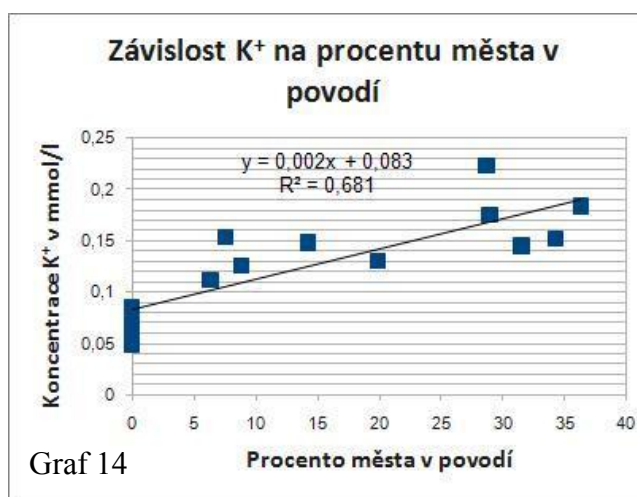
## Fosfor

Závislost koncentrace celkového anorganického fosforu na podílu městské krajiny v povodí je sice málo patrná u Dobrovodského potoka, zato je jasně vidět u Kyselé vody. U Dobrovodského potoka je korelační koeficient mírně pod hranici významnosti - 0,58 (0,6 je limit), u Kyselé vody naopak nasvědčuje jeho hodnota 0,98 přímé úměrnosti (grafy č. 12 a 13).



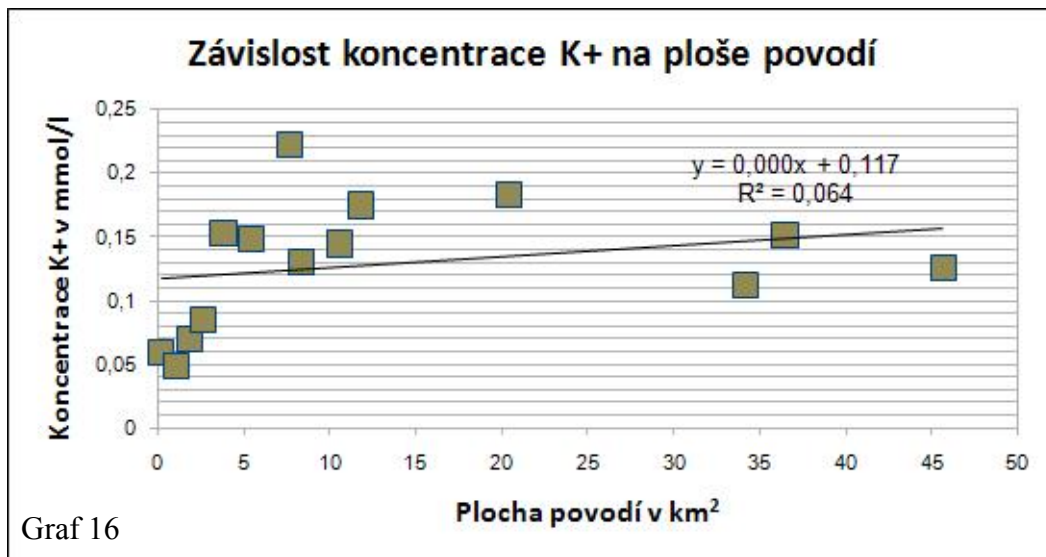
## Vztahy draselných kationtů

Překvapivě malou závislostí je vztah mezi sodnými a draselnými kationty. U Dobrovodského potoka je závislost dána korelačním koeficientem 0,7, u Kyselé vody to je pouze 0,2. Navíc oba korelační koeficienty koncentrace  $K^+$  iontů vzhledem k zastavěné ploše jsou poměrně vysoké - 0,93(P2) a 0,71(P1) (graf č. 14).



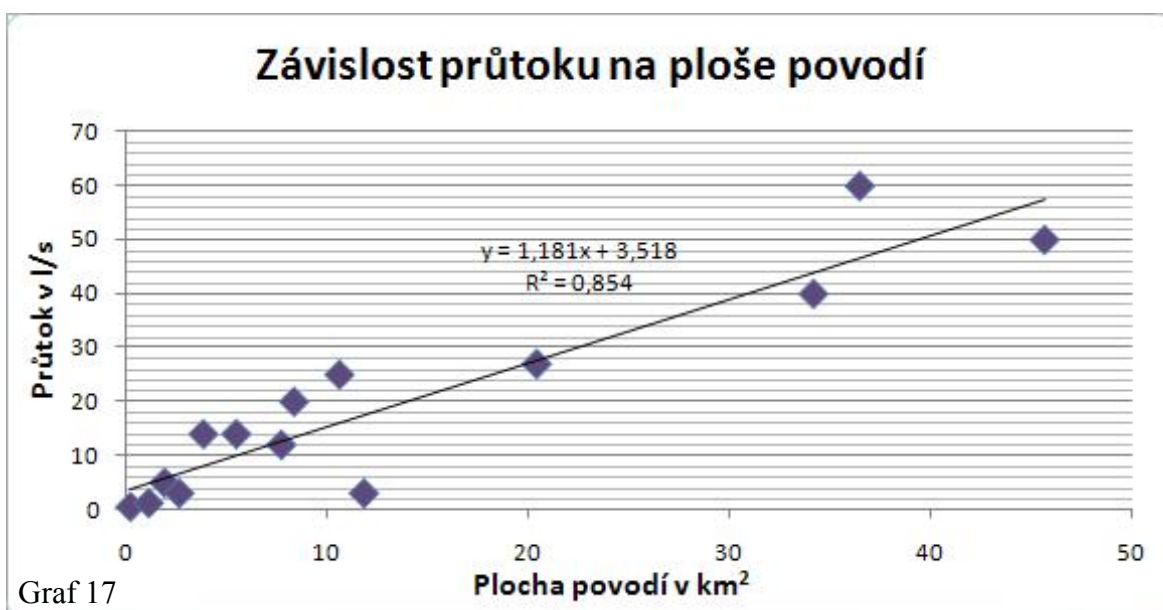
Na druhou stranu koncentrace draslíku je v případě Dobrovodského potoka (P1) sice závislá na podílu městské krajiny v povodí, ale není tomu tak v případě Kyselé vody (P2), kde je závislá

namísto na zastavěné ploše sídla na podílu polí v povodí (grafy č. 14 a 15). Dlužno dodat, že se na daném výběru profilů nepodařilo prokázat, jestli nejsou náhodou koncentrace  $K^+$  spíše úměrné tomu, jak dlouho je vystavena voda vlivu hornin, protože nemáme žádné vzorky z dolních toků bez vyššího podílu urbanizované plochy v povodí (graf č. 16).



#### Závislost průtoku na ploše povodí profilu

Opravdu snadno předpokladatelná, přesto však důležitá závislost, která je nutná pro další výpočty, je závislost průtoku na povodí (graf č. 17). Ta byla v našem případě dána celkovými korelačními koeficienty 0,88 (celkový), 0,99 (P2) a 0,95 (P1). Na druhou stranu některé vzorky se projeví velmi zvláštními poměry povodí a průtoku, a to u vzorků: P1V9, P1V8, P1V7. V případě devátého vzorku z Dobrovodského potoka to byl náhlý vzrůst průtoku, v případě osmého to byl, stejně jako v případě sedmého, pokles průtoku.



### **Charakteristika jednotlivých krajinných typů**

Čtyři grafy a dvě tabulky v příloze 5a-5d popisují vlastnosti obou povodí, a + b znázorňuje Dobrovodský potok, c + d Kyselou vodu. V grafu představují úsečky se středem na vrcholu každého sloupce vypočtenou odchylku výpočtu. Velikosti koncentrací většiny iontů spolu s postupem od lesního krajinného typu po městský rostou. Výjimkou je dusičnanový aniont, který má nejvyšší koncentrace pro polní krajinný typ. Velký rozdíl pro odtokové koncentrace polních a městských vzorků je u fosforu a amoniaku.

## Diskuze

(Geologické složení podloží je vyčtené z geologické mapy v Příloze 8 a ze zdrojových map (7,8))

### Růst koncentrací spolu s růstem průtoku

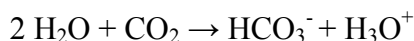
Závislost byla už na první pohled snadno odvoditelná, voda protékající okolo hornin z nich rozpouští některé minerály. Čím déle je ve styku s touto horninou, tím více minerálů dokáže rozpustit. Pro Kyselou vodu tato závislost zcela neplatí, koncentrace iontů vápenatých a hořečnatých námi odebraného lesního vzorku (P2V1) a dokonce i převážně polního vzorku (P2V2) jsou vyšší než koncentrace zmíněných iontů ve vzorcích na dolním toku. Toto si vysvětlujeme tím, že složení podloží v povodí obou těchto vzorků je odlišné od složení dolní části povodí. Po změření jsme si v geologické mapě zjistili, že matečná hornina je zde tvořena vápenci. Předpokládáme, že právě ty jsou zdrojem zvýšeného množství vápenatých i hořečnatých kationtů v povrchových vodách.

### Vztah mezi koncentracemi vápenatých a hořečnatých iontů

Tuto závislost lze rovněž snadno odvodit, a to z velmi podobných vlastností těchto dvou prvků. Oba se nacházejí ve stejných horninách i sloučeninách, proto je mezi jejich koncentracemi jasně patrný vztah. Bohužel v našich vzorcích byly poměry koncentrací vápníku k hořčíku ovlivněny biotitem (9) (minerál neobsahující vápník, ale hořčík ano), který běžný poměr 3:1 zvrátil na námi vypočtený 2:1 (Dobrovodský potok).

### Vztahy platné pro uhličitý aniont

Tento iont se nachází spolu s vápenatými a hořečnatými ionty v horninách v jedné sloučenině, ze které se také uvolňují společně. To platí v případě kalcitu, dolomitu, aragonitu a magnezitu (9). V případě, že se vápník či hořčík uvolňují z jiných hornin, vzniká příslušný hydrogenuhličitý aniont reakcí oxidu uhličitého s vodou a následným vytvořením oxoniového kationtu. Tím dochází k vytěsnění byť i silnější kyseliny z její soli, například v případě křemičitanů.



Tato reakce je umožněna vlastností kyseliny křemičité, která je stejně jako uhličitá nestabilní, ale na rozdíl od ní se rozkládá na vodu a pevný oxid křemičitý. Takové horniny jsou tvořeny minerály, jako jsou biotit, albit, plagioklas a anortit (9). Výsledkem těchto reakcí je, že se ionty

hořečnaté a vápenaté vyskytují v horních tocích v poměru přibližně 1:2 s ionty hydrogenuhličitanovými.

### **Rozdílné koncentrace $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ a $\text{HCO}_3^-$**

Zvýšení koncentrace právě šestkrát spojujeme právě se šestinásobným zvýšením koncentrace hydrogenuhličitanů. Odlišnosti obou potoků uspokojivě vysvětluje odlišné minerálové složení podloží. V případě vzorku P1V1 je podloží tvořeno biotitickými pararulami, což jsou horniny tvořené především biotitem (tmavá slída). Chemické složení biotitu je  $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$  (čárka mezi hořčíkem a železem znamená nebo) (9), z čehož jsme odvodili, že odlišnosti v poměru  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  jsou způsobeny právě rozkladem tohoto minerálu. Jeho rozkladem totiž vzniká kationt hořečnatý, nikoliv však již vápenatý. Chybějícími ionty v našem měření pravděpodobně budou ionty železnaté, či pokud již podlely oxidaci tak železité. Proti této hypotéze se ale staví fakt, že železnaté ionty na vzduchu podléhají velmi rychle oxidaci na železité, které se z roztoku sráží v podobě železitého hydroxidu. Aby byl kompenzován scházející kladný náboj v roztoku, musela by být koncentrace železnatých iontů natolik vysoká, že by se nedokázaly ani rozpustit. To nás opět vrací k hypotéze chybějícího vápníku. Protože je ale nepříliš pravděpodobné, aby chromatograf udělal tutéž chybu právě u jednoho jediného iontu třikrát za sebou, museli jsme přijít s jiným vysvětlením. Tím by mohla být chyba měření při stanovení alkality acidometrickou titrací. Tato metoda založená na snížení pH a následné změně zbarvení směšného indikátoru má bohužel jednu Achillovu patu, a tou je příliš rozvleklý přechod mezi jednotlivými zbarveními, jež jsou navíc od sebe nepříliš odlišné. Tento přechod mohl velmi ovlivnit měření prvních třech vzorků z Dobrovodského potoka, stejně tak i ostatní vzorky. Největší vliv měl ale na vzorky 1 až tři, protože jejich vodivosti dosahovaly nejnižších hodnot (hodnoty vodivosti jsou přímo závislé na koncentracích rozpuštěných iontů). Tato úvaha nám umožňuje vysvětlit jak vysoké odchylky v kontrolních výpočtech prvních třech vzorků, ale i přebývající množství aniontů ve všech vzorcích.

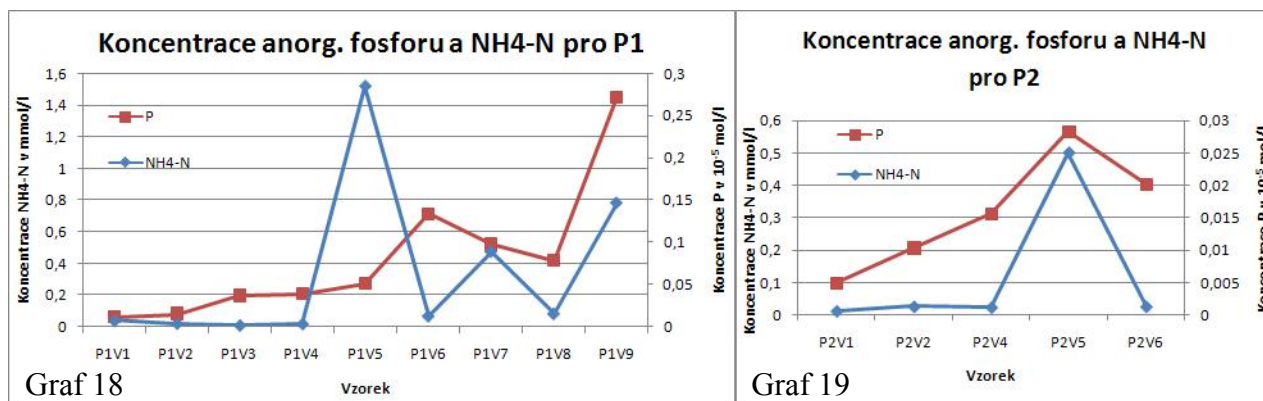
Biotitická pararula pokrývá celé povodí ještě u vzorku P1V2, většinu pak i u P1V3. Další část až po vzorek P1V4 je tvořena přeměněnými biotitickými rulami, tj. biotitickým migmatitem, konkrétně flebit-stromatitového typu (9). V tomto místě má už Dobrovodský potok průtok 20 litrů za sekundu, tedy je jeho současné složení pro další vzorky řídicí. Vzorky P1V5, P1V7 a P1V9 tedy samy přebírají poměr vápníku a hořčíku 2:1, nestíhají se již ustálit na 3:1.

V případě Kyselé vody, konkrétně vzorku P2V1 je povrch tvořen šedými a pestrými jílovci a pískovci, ale matečná hornina je tvořena především karbonáty (9), tj. hlavně uhličitanu vápníku a

hořčíku. V místě odběru je stejné složení matečné horniny i svrchní vrstvy usazených hornin rovněž v případě vzorku P2V2.

### „Náhodný“ výskyt $\text{NH}_4^+$

Na první pohled náhodný výskyt amonného kationtu bylo pro nás skutečně problematické vysvětlit. Nakonec nás napadlo použít graf spolu s celkovým anorganickým fosforem (grafy č. 18 a 19).



Jak je vidět z tohoto grafu, prudce roste koncentrace amonného kationtu mezi vzorky P1V4 a P1V5. Zato koncentrace fosforu se v tomto místě příliš nemění. Dále pak koncentrace amonného kationtu jasně stoupá u vzorku devět (P1V9), ale v tomto případě je jasně následována i vzrůstem koncentrace fosforu. V obou případech jde o velmi vysoké koncentrace. Vzorek P1V7 má rovněž zvýšenou koncentraci amonného kationtu, ale protože jeho koncentrace je váženým průměrem z koncentrací ze vzorků P1V5 a P1V6, tak jsme jej z dalších úvah vyloučili (úbytek průtoku nemá na koncentrace vliv). Prudký vzrůst koncentrace amonného kationtu ve vzorku P1V9 jsme přiřkli vyústění kanalizace. Na druhou stranu koncentrace amonného kationtu ve vzorku P1V6 byla téměř nulová, zatímco koncentrace fosforu byla přibližně dvakrát vyšší než ve vzorku P1V5. Odběrové místo P1V9 se nachází asi 50m od Českobudějovické čistírny odpadních vod, kdežto místo odběru vzorku P1V6 leží v povodí několika satelitních vesnic, jejichž kanalizace pravděpodobně prosakuje, či přímo ústí, do Dubičného potoka. A nakonec P1V5 – prudký nárůst koncentrace amonných iontů oproti vzorku čtyři jsme nemohli vysvětlit pomocí prosakující kanalizace, protože by to odporovalo faktu, že koncentrace fosforu je svázaná s koncentrací amonného kationtu (pakliže pochází z lidské činnosti, jeho zdroj musí být něco jiného než fekální odpady). Zbýl nám už jen jeden jediný pravděpodobný možný zdroj, a tím byl průmyslový odpad. Pátrali jsme, které firmy se zde vyskytují a našli jsme pouze Jihočeskou plynářskou akciovou společnost a několik tiskáren. Vyloučením tiskářských společností na účasti na znečišťování vody

amoniakem jsme dospěli k jedinému nám zbývajícimu řešení, a to k již zmíněné plynárenské společnosti.

### **Vztah mezi sodným a chloridovým iontem**

Z našich výsledků a z vědomosti, že u Kyselé vody není podíl zastavěné plochy vyšší než patnáct procent, usuzujeme, že za přítomnost chloridových iontů mohou jak pole, tak i zastavěná plocha. Navíc korelační koeficienty v hodnotách  $\pm 0,1$  jak pro průtok profilu a koncentrace těchto iontů v obou potocích, tak i pro obsah povodí profilu a jejich koncentrace, nasvědčují, že umístění v dolních částech toků nemá vliv. Z našich grafů (graf č. 6 a 7) závislosti koncentrací sodných a chloridových iontů na obsahu polí či měst vyplývá, že chloridové ionty se objevují spolu s lidskou činností, kdežto sodné pochází i z hornin. Tento rozdíl je poměrně malý, poměr koncentrací těchto iontů v dolních tocích je již 1:1. Hlavními zdroji  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  iontů jsou odpadní vody a zimní solení silnic (jehož vliv přetrvává po celý rok), dále pak se zdrojem může stát hnojení polí pomocí dusičnanů a fosforečnanů sodných či chloridu draselného. Zdrojem  $\text{Na}^+$  je i podloží, které ho v malém množství také uvolňuje.

### **Vztah mezi chloridovými a síranovými anionty**

Z vzájemného vztahu koncentrací usuzujeme, že tyto ionty mají společný zdroj, co se lidské činnosti týče. Z tohoto vztahu se vymykají vzorky P1V1 a P2V1 (oba lesní s nejmenší plochou povodí). To si vysvětlujeme tím, že na rozdíl od ostatních vzorků se zde projevuje vliv dalšího zdroje síranového aniontu, který se u chloridových nevyskytuje, a tím je podloží.

### **Vztahy nalezené pro dusičnanové a síranové anionty**

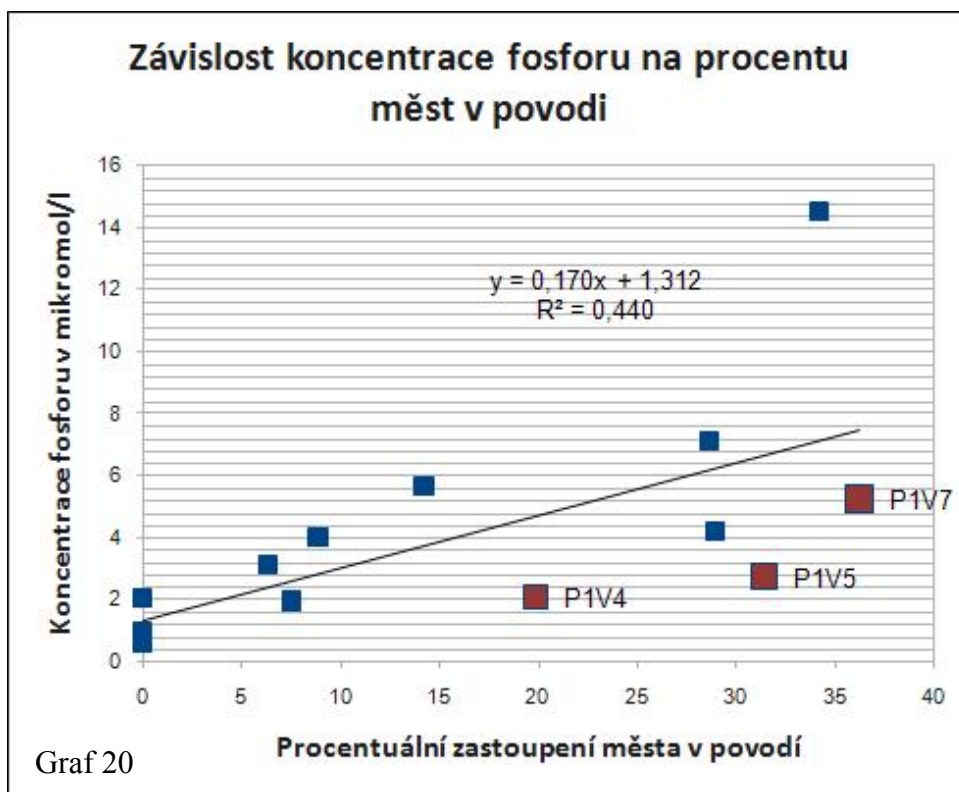
Pro síranový anion platí to samé, co pro chloridové anionty - je pravděpodobně závislý jak na podílu polí tak i zastavěné plochy v povodí profilu. Ale vliv zastavěné plochy sídla na koncentraci síranů výrazně převládá. Nezávislost koncentrace síranů na obsahu povodí i průtoku zase dokazuje, že vliv města není zastíněn vlivem delšího vystavení vody horninám. Proto jsou v případě Dobrovodského potoka ionty síranové nezávislé na dusičnanových, kdežto v případě Kyselé vody je tomu naopak.

Dusičnany jsou závislé na podílu polního krajinného typu v povodí profilu vzorků. Z toho usuzujeme, že se v povodí nevyskytuje žádný jiný zdroj. Hlavním zdrojem dusičnanů v povrchové vodě jsou pravděpodobně hnojiva.



## Fosfor

Po přeměření prvního vzorku při stanovování obsahu anorganického fosforu, jak bylo popsáno v metodice, byl nalezen vztah koncentrací fosforu s procentuálním zastoupením urbanizované krajiny v povodí profilu daného vzorku. Tento vztah byl lépe pozorovatelný v Kyselé vodě – vysvětlujeme si to především tím, že místní sídla jsou mnohem menší, tedy mají pravděpodobně horší kanalizaci a vlastní čističky odpadních vod, ze kterých se sloučeniny fosforu dostávají do povrchových vod. Podobně tomu bylo i u Dubičného potoka (přítok Dobrovodského potoka, vzorek P1V6), který má ve svém povodí rovněž několik menších sídel. Ve větších sídlech je kanalizace dokonalejší, nedochází tolik k průniku fosforu do povrchových vod, proto ve vzorcích P1V4, P1V5 a P1V7 je koncentrace fosforu o mnoho nižší než by měla být ve srovnání s povodím Kyselé vody a Dubičného potoka. To je také pravděpodobný důvod toho, proč je tak nízký korelační koeficient (koncentrací fosforu a podílů měst v povodí profilů vzorků) pro tento potok. Z tohoto se dá usoudit, že koncentrace fosforu ve vodách je přímo úměrná zastoupení městské zástavby v povodí (graf č. 20).



## Vztah sodných a draselných iontů

Mezi sodnými a draselnými ionty nebyl námi nalezen významný vztah. Vysoký korelační koeficient v povodí Dobrovodského potoka si vysvětlujeme jen tím, že obhospodařovaná a městská krajina se vyskytuje ve víceméně stejném procentuálním zastoupení. Takový poměr se ale

nevyskytuje u Kyselé vody, kde značně převládá zastoupení polní krajiny nad městskou. Koncentraci draslíku ovlivňuje především zastoupení městské krajiny, koncentrace sodných iontů ovlivňuje jak město, tak zastoupení polního typu krajiny, ale převládá vliv městského typu. Nabízí se vysvětlení, že látkový tok draslíku v daleko větší míře ovlivňuje městský typ krajiny, než obhospodařovaný typ, protože vliv by i jen 6% urbanizované zóny v povodí je patrný. Dlužno dodat, že se na daném výběru profilů nepodařilo prokázat, jestli nejsou náhodou koncentrace  $K^+$  spíše důkazem toho, jak dlouho je vystavena voda vlivu hornin, protože nemáme žádné vzorky z dolních toků bez vyššího podílu urbanizované plochy v povodí.

### **Závislost průtoku na obsahu povodí profilu**

V nalezení tohoto vztahu však, navzdory jeho logičnosti, stálo hned několik překážek, které jsme u tak malého toku neočekávali. Tak především, povodí Kyselé vody se silně lišilo od povodí Dobrovodského potoka svým průměrným odtokem z kilometru čtverečního – byl asi dvakrát nižší. Tento jev si vysvětlujeme odlišnou geologií oblasti. V oblasti povodí Kyselé vody je složení vrchní vrstvy takové, že dokáže zadržet méně vody. Proto odsud rychle voda odteče po srážkách, ale v sušším období zde odtéká méně vody než v oblasti povodí Dobrovodského potoka, kde vyšší vrstva půdy vodu více vsákne a v sušších dobách ji vypouští rovnoměrněji. Protože v době, kdy jsme vzorky odebírali, šlo o poměrně suché období, byl odtok vyšší z povodí Dobrovodského potoka.

Dalším problémem byl lidský vliv na potoky – V některých místech je tok regulován rybníky (P1V3, P2V5), v dalším se jeden potok (Čertík) rozděluje na dva a vede svou vodu do povodí jak Dobrovodského potoka, tak i Kyselé vody. V dalších případech se potok vsakuje do země a ztrácí tím asi třetinu svého průtoku (P1V7), či je jeho část svedena, ať už úmyslně nebo jen průsakem do kanalizace (P1V8). V předposledním případě je průtok potoka navýšen průsakem z Vltavy, kde je vyvolána vyšší hladina vlivem jezu v Českém Vrbném (P1V9). Tím se asi zdvojnásobuje celkový průtok a zároveň klesají koncentrace většiny iontů, protože voda z Vltavy má asi třetinový vodivostní součin. A úplně posledním případem je přítok vody z kanalizace, čímž se vytváří další nerovnoměrnost (P1V9, P1V5). Pouze vyloučením všech těchto jevů lze zjistit, jestli je odtok vody z povodí rovnoměrný a využít ho pro výpočty odtokových koncentrací vybraných iontů z daného povodí vzorku.

### **Charakteristika jednotlivých krajinných typů**

(Tabulky a grafy jsou v Příloze 5a-5d)

Celý tento výpočet předpokládá, že odtok z daného povodí je přímo úměrný ploše povodí, a to pro celý tok rovnoměrně. Vzorky nesplňující toto pravidlo nebyly brány v potaz (P1V9).

Rovněž byly provedeny dva samostatné výpočty, první pro Dobrovodský potok, druhý pro Kyselou vodu. Bylo tak učiněno, protože odtok na kilometr čtvereční se kvůli odlišné geologii podloží liší.

### **Kyselá voda**

Je nutné zmínit, že pro dosti malý počet vzorků v Kyselé vodě jsou odchylky mnohem vyšší. Dále pak, vzorek P2V1, který je použit pro výpočet vlastností polního krajinného typu, je znečištěn amoniakem a fosforem mnohem víc, než je tomu u vzorků pocházejících z Dobrovodského potoka. To je i vysvětlením, proč se jeví městské vzorky z hlediska přídavku těchto iontů jako zanedbatelné. Pro vápenaté a hořečnaté ionty v druhém grafu (Příloha 5d) platí, že odtokové koncentrace z města jsou trochu nižší než by měly být, protože vzorky P2V1, který je brán pro lesní krajinný typ, a P2V2, jenž je spolu s P2V4 počítán pro polní krajinný typ, obsahují vysoké koncentrace těchto iontů, jak již bylo zmíněno. Pro ostatní ionty platí obdobné pravidlo jako pro Dobrovodský potok (viz dále), ale pro polní krajinný typ. Odtokové koncentrace většiny iontů se jeví mnohem vyšší než ty z městských částí, což je způsobeno mnohem vyšší plochou polního povodí, než jaké má městský krajinný typ. Tyto úvahy nás vedly k pominutí grafu povodí Kyselé vody při charakterizaci jednotlivých krajinných typů z hlediska látkového odtoku. Jediné, co lze spolehlivě z grafu povodí druhého potoka vyvodit, je vztah existující mezi koncentrací dusičnanového aniontu ve vzorku a podíl polního typu krajiny v povodí vzorku.

### **Dobrovodský potok**

Vysoké koncentrace některých iontů přičítané městskému povodí mohou plynout z odlišného geologického složení podloží, či z toho, že lesní povodí je bráno z horního toku, takřka půl kilometru od pramene, kdežto městské části povodí se nachází vždy v dolní části toku. Jak už bylo zmíněno výše, pro přesnější výpočet bychom museli najít stejně velký potok s povodím tvořeným pouze zalesněnou krajinou a obdobným podložím. Pak by byl tento model poněkud vyrovnanější, smazaly by se rozdíly mezi městem a lesem u těch iontů, jejichž koncentraci město neovlivňuje.

Dosazení hodnot koncentrací lesního vzorku (P2V1) z Kyselé vody dokáže, že především koncentrace dusičnanového aniontu je nezávislá na složení podloží. Z pohledu na odchylky je zřejmé, že amonný kation může a nemusí být závislý na městské krajině, alespoň co se obyvatelstva týče. V našem případě je možné interpretovat největší výchylku pomocí průmyslového znečištění amoniakem. Rovněž vysoká koncentrace amoniaku ve vzorku šest pochází pravděpodobně z nedalekého kravína, oproti vzorku čtyři je ve vzorku šest až trojnásobná koncentrace anorganického fosforu. Poměrně jednoznačná je i interpretace podílu koncentrace

fosforu pro městský krajinný typ. Z toho usuzujeme, že koncentrace amoniaku je přibližně úměrná zastoupení urbanizované krajiny v povodí, ale vztah je zakryt dalšími jevy, které znemožňují jeho další interpretaci bez opakovaných měření několika desítek potoků.

Koncentrace fosforu jsou díky těmto grafům jednoznačně přiřknutelné městskému krajinnému typu.

Velmi dobře, stejně jako u Kyselé vody, lze z grafu vyčíst i silný vztah mezi koncentracemi dusičnanového aniontu a podílem polního krajinného typu v povodí.

## Závěry

Z našeho měření a analýzy plynou tyto závěry:

1) Koncentrace iontů závislých na podloží se zvětšujícím se obsahem povodí pozvolna roste (za předpokladu že chemické složení podloží na celém toku není různorodé). Rostoucí tendence platí i pro vodivost.

2) Ionty závislé na složení podloží jsou: vápenatý, hořečnatý a sodný kation, z aniontů jsou to síranové a hydrogenuhličitanové. Vápenaté a hořečnaté kationty se vyskytují v horninách většinou společně a ve vodě jsou obsaženy ve stálém poměru. Tento vztah může být ovlivněn přítomností většího množství minerálů neobsahujících oba prvky, jako to v našem případě způsobily biotitické pararuly. Poměr koncentrací uhličitanových aniontů k součtu vápenatých a hořečnatých kationtů je v horních čistých tocích 2:1. Koncentrace iontů chloridových a sodných jsou na sobě přímo úměrné. Mezi koncentracemi síranových a chloridových aniontů existuje vztah, protože pochází ze stejných převládajících zdrojů spojených s činností člověka.

3) Iont závislejší na podílu zemědělské půdy v povodí je iont dusičnanový, dále pak v menší míře, není-li přítomný silnější zdroj, chloridový, síranový a sodný.

4) Ionty závislé na poměru obsahu městské krajiny k povodí jsou: sodný, síranový, chloridový a především anorganický fosfor. Znečištění fosforem se projevuje přímo, ale znečištění amonným kationtem není přírůžitelné obydlí oblasti. Míra závislosti koncentrace fosforu na podílu města v povodí profilu vzorků klesá s jeho růstem.

5) U obou potoků jsme našli známky znečištění odpadními vodami. Výrazněji se projevilo vzhledem k hustotě osídlení u Kyselé vody, ale co se týče koncentrací, převládá Dobrovodský potok. Průmyslové znečištění se projevilo pouze u Dobrovodského potoka, který je znečištěn amoniakem z blízkých plynáren. Znečištění zemědělského charakteru se projevilo na obou potocích, v případě Kyselé vody nejvíce na Stoce. Jednalo se především o dusičnanový anion, v případě Stoky navíc i o anorganický fosfor. Na chromatografu se navíc podařilo prokázat, že voda v okolí Dobré vody obsahuje ve větším množství hořčík, nepřímo to ukazuje i na vyšší obsah železa, které se vyskytuje v biotitu spolu s hořčíkem.

## Zdroje

- 1) Chemické a fyzikální metody analýzy vod; Ing. Marta Horáková, CSc, Ing. Peter Lischke, CSc, Ing. Alexander Grünwald, CSc; SNTL, Alfa; Praha 1986
- 2) Jiří Kopáček, Josef Hejzlar: Semi-micro determination of total phosphorus in fresh waters with perchloric acid digestion. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 53, 1993, 173-183.
- 3) Hydrochemické tabulky; Doc. Ing. Pavel Pitter, CSc, a kolektiv; SNTL; Praha 1987
- 4) Fyzikální chemie; Walter J. Moore; překlad: doc. Ing. Čestmír Černý, DrSc., RNDr. Alexandr Schütz; SNTL; Praha 1979
- 5) Jiří Kopáček, Josef Hejzlar, Rosario Mosello: Estimation of organic acid anion concentrations and evaluation of charge balance in atmospherically acidified colored waters; *Water Research*, Vol. 34, No. 14, pp. 3598-3606; 2000
- 6) Soubor geologických a účelových map, Geologická mapa ČR; List 22-44 Hluboká nad Vltavou; měřítko 1:50 000; Sestavil a vydal Český geologický ústav; redaktor listu J. Slabý; 2. vydání, 1995
- 7) Soubor geologických a účelových map, Geologická mapa ČSR; List 32-22 České Budějovice; měřítko 1:50 000; Sestavil a vydal Ústřední ústav geologický; redaktor listu J. Slabý; 1. vydání, 1986
- 8) Vyhodnocování analytických výsledků a metod; Ing. Karel Eckschlager, DrSc., RNDr. Ivan Horsák, CSc., Ing. Zdeněk Kodejš, CSc; SNTL, Alfa; Praha 1980
- 9) Nerosty a horniny; Leonie Jedickeová; překlad: Helena Kholová; Ottovo nakladatelství; 1. vydání; 2001