

# Vliv tvrdosti vody na technologie zpracování pokrmů

Oldřich Skákal, Dis

---

Bakalářská práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav analýzy a chemie potravin  
akademický rok: 2011/2012

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Oldřich SKÁKAL, DiS.**  
Osobní číslo: **T09253**  
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Technologie a řízení v gastronomii**

Téma práce: **Vliv tvrdosti vody na technologie zpracování pokrmů.**

Zásady pro vypracování:

1. Charakterizace pojmu tvrdost vody.
2. Vliv tvrdosti vody na různá odvětví potravinářství.
3. Řešení problémů s tvrdostí vody v potravinářství.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **PITTER, Pavel.** Hydrochemie. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009.
2. **VELÍŠEK, Jan.** Chemie potravin. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009.
3. **KADLEC, Pavel.** Technologie potravin I. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002.
4. **PITTER, Pavel.** Laboratorní metody v technologii vody. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1997.
5. **HORÁKOVÁ, Marta.** Analytika vody. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000.
6. **HÁLKOVÁ, Jana.** Analýza potravin. 1. vyd. Újezd u Brna: RNDr. Ivan Straka, 2000.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Mgr. Michal Pospíšil**  
detašované pracoviště Kroměříž

Datum zadání bakalářské práce:

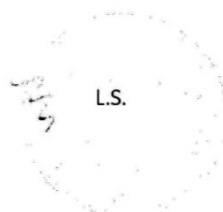
**6. ledna 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**21. května 2012**

Ve Zlíně dne 15. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....  
22.4.11

.....  


<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

<sup>3)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k vyšší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Tato práce je zaměřena na získání informací o vlivu tvrdosti vody na technologie zpracování pokrmů. Nejdříve se zabývá vymezením pojmu „tvrdost vody“, věnuje se historii a používání tohoto termínu, způsobům jejího určení a jevům, které tvrdost vody ovlivňují. V další části se práce teoreticky zaměřuje na pozitivní i negativní vlivy tvrdosti vody v různých oborech zpracování pokrmů. Zvláštní pozornost je věnována účinkům tvrdé či měkké vody na zdraví člověka. V poslední části pak práce poukazuje na způsoby, kterými se dají negativní vlivy tvrdosti vody v různých oborech minimalizovat, či zcela odstranit.

**Klíčová slova:** tvrdost vody, vápník, hořčík, vápenato-uhličitanová rovnováha, stabilita vody, vodní kámen, chelatometrie, spektrometrie, demineralizace, separační membrány, iontová výměna

## **ABSTRACT**

This work is focused on summarizing information on the effects of water hardness on the technology of food processing. First of all these study deals with the definition of the term "water hardness", dedicated to the history and application this term, ways of identification and effect that affect the hardness of water. The next section focuses on the theoretical work of both positive and negative effects of water hardness in different fields of food processing. Particular attention is paid to the effects of hard and soft water on human health. The last part of the study points to ways in which can be negative effects of water hardness in different fields to minimize or completely removed.

**Key words:** water hardness, calcium, magnesium, calcium-carbonate equilibrium, water stability, water stone, chelatometry, spectroscopy, demineralization, membrane separation, ion exchange

## Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval Ing. Michalu Pospíšilovi za jeho ochotu při vedení této bakalářské práce, dále své rodině za morální podporu a v neposlední řadě společnosti Vak Přerov za vstřícnost při náhledu do jejich rozborů pitné vody.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>1 OBECNÁ TEORIE TVRDOSTI VODY</b> .....	<b>10</b>
1.1 DEFINICE TERMÍNU TVRDOST VODY.....	10
1.2 POUŽÍVÁNÍ TERMÍNU TVRDOST VODY .....	10
1.3 DRUHY TVRDOSTI VODY .....	13
1.3.1 Tvrdost přechodná (karbonátová).....	13
1.3.2 Tvrdost trvalá (nekarbonátová) .....	14
1.4 HISTORIE POJMU TVRDOST VODY.....	14
1.5 JEDNOTKY TVRDOSTI VODY .....	15
1.6 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TVRDOST VODY .....	17
1.6.1 Vápenato-uhličitanová rovnováha.....	17
1.6.2 Reakce vody s betonem.....	21
1.6.3 Sezónnost.....	22
1.7 VÁPŇÍK A HOŘČÍK.....	22
1.8 POŽADAVKY NA PITNOU VODU .....	23
<b>2 METODY URČENÍ TVRDOSTI VODY</b> .....	<b>25</b>
2.1 RYCHLÉ DIAGNOSTICKÉ METODY .....	25
2.2 DIAGNOSTICKÉ MĚŘICÍ PŘÍSTROJE .....	26
2.3 ANALYTICKÉ STANOVENÍ TVRDOSTI VODY .....	27
2.3.1 Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku .....	28
2.3.2 UV-VIS Spektrometrie .....	32
2.3.3 Plamenová emisní fotometrie .....	32
2.3.4 Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	33
2.3.5 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	36
2.3.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	36
2.4 STANOVENÍ NEUTRALIZAČNÍ KAPACITY (ALKALITA A ACIDITA) .....	37
2.4.1 Stanovení ZNK <sub>8,3</sub> dle ČSN 75 7372:.....	38
2.4.2 Stanovení KNK <sub>4,5</sub> dle ČSN EN ISO 9963-1:.....	39
2.5 STANOVENÍ FOREM OXIDU UHLIČITÉHO .....	40
2.5.1 Stanovení volného oxidu uhličitého výpočtem: .....	40
2.5.2 Stanovení hydrogenuhličitanů a uhličitanů výpočtem: .....	40
2.5.3 Stanovení veškerého oxidu uhličitého výpočtem: .....	41
2.5.4 Stanovení agresivního CO <sub>2</sub> výpočtem dle Lehmana a Reusse:.....	42
2.5.5 Stanovení agresivního CO <sub>2</sub> mramorovou zkouškou dle Heyera: .....	43
<b>3 VLIV TVRDOSTI VODY NA ZPRACOVÁNÍ POKRMŮ</b> .....	<b>45</b>
3.1 FYZIOLOGICKÝ VÝZNAM VÁPŇÍKU A HOŘČÍKU V PITNÉ VODĚ .....	45
3.1.1 Shrnutí významu hořčíku .....	47
3.1.2 Shrnutí významu vápníku.....	48



3.2	VLIV TVRDOSTI VODY NA ÚPRAVU POKRMŮ VAREM .....	48
3.3	VLIV TVRDOSTI VODY NA SANITACI.....	50
3.4	VLIV TVRDOSTI VODY NA JEDNOTLIVÁ ODVĚTVÍ POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU .....	52
3.4.1	Pekárenství .....	52
3.4.2	Výroba těstovin .....	54
3.4.3	Výroba hořčice .....	54
3.4.4	Lihovarnictví .....	54
3.4.5	Pivovarnictví.....	54
<b>4</b>	<b>ZPŮSOBY ŘEŠENÍ APREVENCE PROBLÉMŮ S TVRDOSTÍ VODY.....</b>	<b>56</b>
4.1	SEPARAČNÍ MEMBRÁNY.....	56
4.1.1	Nanofiltrace .....	58
4.1.2	Reverzní osmóza .....	61
4.2	ZMAGNETIZOVÁNÍ VODY .....	62
4.3	AKTIVNÍ UHLÍ (AU).....	63
4.4	IONTOVÁ VÝMĚNA.....	64
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>78</b>
	<b>REJSTŘÍK.....</b>	<b>79</b>

## ÚVOD

Voda jako jedna z nejpoužívanějších látek v potravinářském průmyslu, může svými vlastnostmi významně ovlivnit výsledný pokrm. Ovlivněna může být jak jeho jakost, tak i cena, za kterou jsme schopni tento pokrm vyrobit. Je nesporné, že jakost konzumované stravy je jedním z nejdůležitějších faktorů lidského zdraví, proto je vhodné znát všechny faktory, které ji mohou ovlivnit. V potravinářství se z hygienických důvodů smí používat pouze voda označená jako pitná. Jednou z vlastností pitné vody nepřímo upravených vyhláškou je i tvrdost vody. Tato práce se zabývá „tvrdostí vody“ jako termínu, který už se ve vědecké obci příliš nepoužívá. Věnuje se definici tohoto pojmu a vysvětluje, co toto označení obnáší. Dále práce ukazuje, jak vznikla řada jednotek, ve kterých se termín tvrdost vody určuje a to díky jeho různým druhům vyjádření. Dále se v práci pojednává o projevech a účincích, kterými tvrdost vody v nejrozšířenějším slova smyslu ovlivňuje zpracování pokrmů. Ukazuje jak na problémy ekonomické, které souvisí např. s tvorbou úsad na teplotných plochách, tak na kvalitativní vlivy na výrobu jednotlivých druhů pokrmů, u kterých se může různá hodnota tvrdosti projevovat jak pozitivně, tak negativně. V neposlední řadě je zde nastíněn diskutabilní problém zdravotního vlivu vápníku a hořčíku v pitné vodě jako dvou makrosložek tvrdosti vody.

Pokud chceme vědět, jakým způsobem může být jakost výsledného pokrmu ovlivněna, musíme znát způsob, jakým tvrdost vody určit. A to jak u vody, která se zpracovává do výsledného produktu, tak i u technických vod používaných k sanitaci, vaření, chlazení atd. K určení tvrdosti vody můžeme použít analytického měření, nebo využít měřících přístrojů či jednoduchých rychlotestů. Způsob určení pak volíme dle požadavků na přesnost, spolehlivost a cenu měření.

Známe-li způsob, jakým vlastnosti vody ovlivňují zpracování pokrmu, a umíme-li tyto vlastnosti změřit, můžeme k optimalizaci výsledného pokrmu upravit jednotlivé složky tvrdosti vody tak, abychom potlačili či zcela eliminovali možné negativní vlivy a naopak plně využili pozitivních vlastností tvrdosti vody.

# 1 OBECNÁ TEORIE TVRDOSTI VODY

## 1.1 Definice termínu tvrdost vody

Definice termínu tvrdost vody se v různých literaturách liší dle zaměření této literatury. Pokud vycházíme z hlediska technologického, pak můžeme tvrdost vody definovat jako součet obsahu všech iontů kovů s tak vysokým nábojovým číslem (s větším oxidačním stupněm než jedna), které se negativně projevuje v provozních vodách. Podle této definice pod tvrdost vody můžeme zařadit například i přítomnost iontů železa a manganu. Toto pojetí tvrdosti vody je tedy velmi široké.

Oproti tomu z hlediska analytického rozumíme termínu tvrdost vody jako vyjádření součtu koncentrací vápníku a hořčíku v daném vzorku vody (v širším a méně používaném pojetí se pak k tomuto součtu přidává i koncentrace stroncia a barya). Z analytického hlediska tedy můžeme vnímat tvrdost vody jako součet koncentrací dvou prvků ve vodě. Konkrétně vápníku a hořčíku. I to však může být pro některé obory příliš široké spektrum.[1]

## 1.2 Používání termínu tvrdost vody

Tvrdost vody je termín, kterého se u široké veřejnosti používá hojně už někdy od konce osmnáctého století až do dnešních dnů. Avšak vědecká obec toto označení jedné z vlastností vody používá stále méně, v některých případech už z vědecké literatury nebo z různých norem (ISO normy) zcela mizí. Nabízí se otázka, proč je toto zaběhnuté pojmenování vědci často označováno za nepřesné či nesprávné. Některé obory hydrochemie ho pak dokonce nepoužívají vůbec.

Je to zejména proto, že termín tvrdost vody neodpovídá svým významem správnému popisu vlastností vody. Také jsou tímto pojmem dvěma hlavními složkám tvrdé vody – tedy vápníku a hořčíku chybně přisuzovány stejné chemické a biologické vlastnosti. Pokud bereme v potaz nejužší definici pojmu „tvrdá voda“ a určíme tento pojem jako součet koncentrací vápníku a hořčíku v daném vzorku vody, nemůžeme pak totiž působení těchto dvou látek odlišit. Přitom pozitivní či negativní vlastnosti tvrdosti vody nejsou v mnoha případech závislé na celkové koncentraci vápníku a hořčíku, ale pouze na vztahu ke koncentraci jen jednoho z těchto prvků, popřípadě na poměru těchto dvou látek. Klasické příklady takového působení můžeme pozorovat v následujících situacích.

- Tvorba inkrustací v potrubí

Tyto inkrustace jsou tvořeny zejména vápenatými a hořečnatými solemi. Zde má podstatně výraznější vliv vápník oproti hořčíku, neboť většina vápenatých solí je méně rozpustná než odpovídající soli hořečnaté. Proto je z hlediska tvorby nánosů v potrubí rozhodující zejména koncentrace vápníku, nikoli hořčíku. Z toho vyplývá, že i když má voda stejnou hodnotu tvrdosti, nemusí mít stejný vliv na tvorbu inkrustací v potrubí, jelikož z pouhé sumární koncentrace vápníku a hořčíku nepoznáme poměr mezi těmito dvěma prvky a nemůžeme tak s přesností určit, jak velký inkrustační vliv bude tvrdost vody mít.

- Senzorické vlastnosti vody

Podobně jako v předchozím případě nemůžeme ani u hodnocení sensorických vlastností pitné vody hledat přímou úměru mezi hodnotou tvrdosti vody a jejími sensorickými vlastnostmi. Pokud bychom brali v potaz nejširší definici tvrdosti vody a vycházeli ze součtu koncentrací všech iontů kovů obsažených ve vodě, závislost mezi tvrdostí vody a jejími sensorickými vlastnostmi by byla prokazatelná jen ve velmi málo případech. Každá voda má totiž trochu rozdílné poměrné zastoupení těchto prvků a tyto prvky mají často zcela odlišné sensorické vlastnosti.

Z obdobnými výsledky pak můžeme počítat i v případě, kdybychom porovnávali vliv součtu koncentrací pouze dvou makrosložek vody, tedy vápníku a hořčíku. Zejména při vyšších koncentracích těchto dvou prvků totiž můžeme rozeznat, že hořčík má na chuť vody nepříznivý vliv – při koncentracích nad 170 mg/l v kombinaci s ionty chloridů a síranů způsobuje hořkou chuť vody. Oproti tomu vápník je v této koncentraci pro lahodnou chuť vody důležitou součástí. Nepříjemnou chuť způsobuje až při koncentraci nad 500 mg/l.

Častou sensorickou vadou spojovanou s tvrdostí vody je pak tvorba povlaku na hladině kávy nebo čaje. Na tento jev má zase výrazně vyšší vliv působení vápníku oproti hořčíku.

Nemůžeme tedy tvrdit, že tvrdá voda je či není sensoricky příjemnější než voda měkká. Abychom mohli hledat souvislosti mezi tvrdostí vody a sensorickými vlastnostmi, opět musíme znát poměrné zastoupení vápníku a hořčíku, popřípadě ostatních prvků.

Tab.1: Koncentrace Ca a Mg u vybraných vod

Voda (lokalita)	c(Ca) mmol/l	c(Mg) mmol/l
Magnesia (Mariánské lázně)	0,62	9,87
Farářská kyselka (Nimrod)	0,4	2,0
Fatra (Záturčie)	1,6	6,8
Karolinka (Mariánské lázně)	2,07	4,52
Šaratica	5,0	82,7
Zaječická	11,1	275
Mořská voda	10	53,5

- Agresivita vody

Agresivitou vody se zde myslí působení vody na různé materiály, například korozivní působení vody na kovové rozvody nebo třeba ztráta pevnosti betonu. I zde může být nedostatečné prosté určení tvrdosti vody namísto určení jednotlivých prvků způsobujících tuto tvrdost. Závěry z takovýchto tvrzení mohou vést i ke zcela opačným tvrzením.

Korozivní působení vody na kov je přirozeným jevem a v této souvislosti je důležité udržení vápenato-uhličitanové rovnováhy (viz kapitola: **1.6.1**)

Korozi lze zabránit vyloučením tenké vrstvy uhličitanových solí (nejčastěji uhličitanu vápenatého ve formě kalcitu) na povrchu uvnitř rozvodů vody. Tato vrstva pak brání přímému kontaktu vody s kovem a chrání tak rozvody vody před prorezavěním. Jak vyplývá z kapitoly **1.6.1**, větší vliv na tvorbu těchto vrstev má vápník oproti hořčíku.

Ztráta pevnosti betonu je pak způsobena zejména hořečnatými ionty, které pomocí výměny iontů v hydroxidu vápenatém způsobují vyluhování vápníku z betonu, čímž beton ztrácí svoji pevnost (více viz kapitola: **1.6.2**). [1]

### 1.3 Druhy tvrdosti vody

Ve starší literatuře se běžně můžeme setkat s rozdělováním tvrdosti vody do různých kategorií. Většinou se jedná o rozdělení tvrdosti podle druhu aniontů, s nimiž kationty kovů tvoří soli. Dnes už se od tohoto rozdělení ve vědeckých pracích upouští, jelikož takové rozdělení může být dosti zavádějící a nevždy můžeme určit, s jakým kationtem daný aniont reaguje. Můžeme se tak občas setkat s rozdělením tvrdosti vody na druhy popsané v následujících kapitolách.

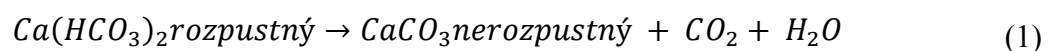
#### 1.3.1 Tvrdost přechodná (karbonátová)

Tato je tvořená hydrogenuhličitany vápenatými a hořečnatými, tedy sloučeninami uhličitany aniontů a vápeno-hořečnatých kationtů. Tato sůl je za normálních podmínek ve vodě dobře rozpustná, ovšem v důsledku změny rovnováhy mezi oxidem uhličitým, pH a hydrogenuhličitany, např. při zahřívání, se může snadno změnit na nerozpustné uhličitany (viz kapitola: 1.6.1). Tyto sloučeniny se pak projevují jako tzv. vodní nebo kotelního kámen, který nejčastěji můžeme pozorovat, jak ulpívá na teplotních plochách.[1]



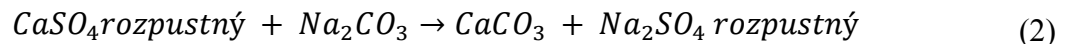
Obr. 1.: Vodní kámen

Pokud definujeme tvrdost vody jako součet koncentrací vápenatých a hořečnatých iontů, pak tvorbou vodního kamene koncentrace těchto iontů ve vodě klesá - můžeme tedy říct, že tvrdost vody se vysrážením těchto látek snižuje. Proto se jí říká tvrdost přechodná.



### 1.3.2 Tvrdost trvalá (nekarbonátová)

Tato je tvořená jinými solemi vápenatými a hořečnatými než jsou hydrogenuhličitaný (např. sírany, chloridy, dusičnany, křemičitany, humáty). Tento typ tvrdosti se změnou teploty nebo tlaku nemění. Soli zůstávají v rozpustné formě a z vody se nevysráží, proto ji nazýváme jako tvrdost trvalou.



Koncentrace iontů vápníku a hořčíku vázaných na neuhličitanové ionty tedy nejde snížit tak jednoduše jako u tvrdosti přechodné. Výhodou však je, že se za tepla nevysráží ve formě vodního kamene a tím odpadá problém s inkrustacemi potrubí či teplotných ploch, povlaků vodního kamene na povrchu čaje a jiných negativních projevů tvorby vodního kamene.

Tvrdost trvalá pak bývá v některých literaturách dále rozdělena dle příslušných aniontů na tvrdost chloridovou, síranovou atd. dle příslušných aniontů ve vytvořených solích.

Celková tvrdost je pak součtem trvalé a přechodné tvrdosti. [1]

## 1.4 Historie pojmu tvrdost vody

Jak v osmnáctém století vzniklo pojmenování „tvrdá voda“, dnes přesně nevíme. Víme však, že už v tomto období bylo lidem známo, že zelenina uvařená ve vodě s vysokou koncentrací vápníku a hořčíku zůstává dlouho tvrdá. Tento jev pak mohl být příčinou, proč se takovéto vodě začalo říkat tvrdá voda a ostatním vodám měkká voda. [1]

Prvním, kdo však popsal a patentoval metodu stanovení tvrdosti vody, byl v roce 1841 skotský chemik Thomas Clark (1801–1867). Svou metodu nazval „soap - test“, doslova mýdlový test. Určení tvrdosti docílil pomocí tzv. Clarkova roztoku, což je vlastně mýdelný roztok (dnes získaný např. smícháním kyseliny olejové, etanolu a hydroxidu draselného). Metoda spočívá v titraci vzorku vody Clarkovým roztokem za intenzivního protřepávání do okamžiku, kdy vytvořená pěna zůstane stabilní po dobu 5 minut. Tato schopnost je způsobena přítomností všech látek ve vodě schopných srážet mýdlo a vytvářet pěnu. Tedy vápníku a hořčíku, ale například i železa a manganu, které se sodnými a draselnými solemi vyšších mastných kyselin obsažených v mýdlech (palmitová, stearová), dávají nerozpustné

sloučeniny. Tvrdost vody byla od této doby definována jako schopnost vody spotřebovat mýdlo. Clark po sobě také pojmenoval jednotku tvrdosti vody, tedy °Clark, což je 1 grain (64,79891 miligramu)  $\text{CaCO}_3$  v 1 imperialgallonu (4,5460918 litru) vody.

V témže roce si Thomas Clark patentoval také změkčení vody přidavkem vápenného mléka, jehož princip se ve vodárenství používá dodnes. Tou dobou se problematikou tvrdosti a vůbec chemismu vody začala zabývat širší vědecká obec, vodárenské firmy začaly používat Clarkův princip změkčování vody a tehdy čtyřicetiletému vědci byla předpovídána slibná kariéra. Tu však o pouhý rok později přerušilo mozkové onemocnění, ze které se už Thomas Clark nikdy úplně nevyléčil. [3],[1],[2]

## 1.5 Jednotky tvrdosti vody

Vycházíme-li z definice tvrdosti vody, která ve svých obměnách vždy určuje koncentraci, je zřejmé, že základní jednotka tvrdosti vody bude vyjádřena jako jednotka koncentrace. Nejčastěji používané vyjádření je pak v milimolech na litr. Základní jednotkou SI soustavy a zároveň i nepoužívanější jednotkou tvrdosti vody je tedy  $1 \text{ mmol l}^{-1}$ , který vyjadřuje sumární koncentraci vápníku a hořčíku v jednom litru vody.

Jediným údajem tedy vyjadřujeme sumu dvou prvků, přičemž se navíc obvykle podíl hořčíku ekvivalentně převede na podíl vápníku a tvrdost je tak vyjádřena pro zjednodušení pouze v koncentraci vápníku.

Někdy se zase při určování tvrdosti vody uvádí, že se jedná o koncentraci hořečnatých a vápenatých kationtů. Obdobně se pak  $\text{Mg}^{2+}$  ionty převádějí na ekvivalentní množství  $\text{Ca}^{2+}$  iontů, ve kterých je pak tvrdost vyjádřena. Jedná se však o prakticky stejné vyjádření, jelikož vápník a hořčík se vyskytují převážně ve formách  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů.

Stále se také používají některé starší jednotky tvrdosti vody, tyto jsou pak přesné ještě méně. Některé totiž kalkulují pouze s ekvivaleny  $\text{CaCO}_3$ , jiné zase pouze s  $\text{CaO}$ . Ze starších stupnic, které se liší dle svých definic, se v některých literaturách stále používají:

- a) Německé stupně (°nēm, °DH, °dH) jsou definovány jako koncentrace 10mg  $\text{CaO}$ , respektive 7,2 mg  $\text{MgO}$  v 1 litru vody.
- b) Anglické stupně (°Clark) jsou definovány jako koncentrace 14,3mg  $\text{CaCO}_3$  v 1 litru vody – vychází z 1 grainu (64.79891 miligramu)  $\text{CaCO}_3$  v 1 imperialgallonu (4.5460918 litru) vody.



- c) Francouzské stupně jsou definovány jako koncentrace 10mg CaCO<sub>3</sub> v 1 litru vody.
- d) Americké stupně jsou definovány jako koncentrace 1mg CaCO<sub>3</sub> v 1 litru vody.
- e) Později byla také tvrdost vody vyjadřována v miligramekvivalentech neboli milivalech (mval) v 1 litru vody. Tyto jednotky se zaměřili na vyjádření nábojové, nikoli látkové bilance vody.
- f) Často se také používají jako jednotky ppm (pars per milion), neboli stupně americké. Tyto pak odpovídají množství vápníku a hořčíku vyjádřenému v mg/l.

Pro převody mezi těmito stupnicemi se dá použít následujících vztahů:

$$1\text{mmol} \times l^{-1} = 2\text{mval} \times l^{-1} = 5,6^\circ\text{něm} = 7,02^\circ\text{angl} = 10^\circ\text{franc} = 100^\circ\text{amer}$$

Pro rychlé a snadné převádění jednotek může posloužit následující tabulka

Tab.2: Vztahy mezi jednotkami tvrdosti vody

	<b>c(Ca+Mg) mmol.l<sup>-1</sup></b>	<b>Německo °dH</b>	<b>Anglie °Clark</b>	<b>Francie °F</b>	<b>USA ppm</b>
<b>c(Ca+Mg) mmol.l<sup>-1</sup></b>	1	5,61	7,02	10	100
<b>Německo °dH</b>	0,178	1	1,25	1,78	17,8
<b>Anglie °Clark</b>	0,143	0,80	1	1,43	14,3
<b>Francie °F</b>	0,1	0,56	0,70	1	10
<b>USA ppm</b>	0,01	0,056	0,070	0,1	1

Pro rámcovou představu hodnocení jakosti pitné vody se pak někdy také používá rozdělení vod do kategorií: velmi měkká, měkká, středně tvrdá, tvrdá, velmi tvrdá. I když toto rozdělení nemá žádný vědecký základ pro své kategorie a vychází spíše z empirických základů, mezi veřejností patří k nejnámějším. Zřejmě k tomu napomáhá i fakt, že je hojně používáno výrobcí myček a praček.[1]

Tab.3: Kategorizace tvrdosti vody

VODA	c(Ca+Mg) mmol.l <sup>-1</sup>	Německo °dH	Anglie °Clark	Francie °F	USA ppm
Velmi měkká	<0,7	<3,9	<4,9	<7	<700
Měkká	0,7 - 1,25	3,9 - 7	4,9 – 8,7	7 - 12,5	700 - 1250
Středně tvrdá	1,26 - 2,5	7,01 - 14	8,8 – 17,5	12,6 - 25	1260 - 2500
Tvrdá	2,51 - 3,75	14,1 - 21	17,6 – 26,3	25,1 - 37,5	2510 - 3750
Velmi tvrdá	>3,75	>21	>26,3	>37,5	>3750

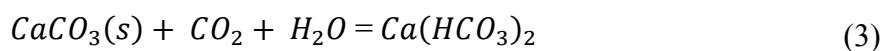
## 1.6 Faktory ovlivňující tvrdost vody

Tvrdost vody ve smyslu koncentrace vápenatých a/či hořečnatých iontů není neměnnou vlastností. Koncentrace těchto dvou iontů ve vodě závisí na mnoha faktorech. Některé ovlivňují tvrdost vody významněji a některé méně. Nejvýznamnější proměnou je pak bezesporu vápenato-uhličitanová rovnováha. Její působení je ve vlivu na tvrdost vody a zejména na projevy této vlastnosti vody klíčové.

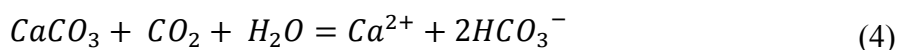
### 1.6.1 Vápenato-uhličitanová rovnováha

Tato rovnováha je jednou z nejdůležitějších v problematice tvrdosti vody a její hodnoty přímo ovlivňují její projevy. Má totiž zásadní význam při hodnocení agresivních či inkrustujících účinků vody.

Tato rovnováha je velmi zjednodušeně vyjádřena rovnicí:



Po disociaci pravé strany pak:



Vyjadřuje tedy vztah mezi uhličitanem vápenatým, vodou a oxidem uhličitým na levé straně a hydroxyuhličitanem vápenatým na straně pravé. Pokud jsou obě strany této rovnice v rovnováze, pak voda nevylučuje ani nerozpouští uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ . Jinými slovy, voda na uhličitan vápenatý nepůsobí agresivně, ani ho nevylučuje a nevytváří tak inkrustace. V takovém případě hovoříme o stabilní vodě k uhličitanu vápenatému. Obsah oxidu uhličitého na levé straně se pak označuje jako rovnovážný oxid uhličitý  $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3)$  [4],[5]

Jestliže je však koncentrace oxidu uhličitého z levé strany rovnice v nerovnováze s uhličitanovými a vápenatými ionty z pravé strany rovnice, stabilita vody se mění.

Pokud je **koncentrace oxidu uhličitého menší** než rovnovážný oxid uhličitý  $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , z vody se samovolně, nebo při mírném zvýšení teploty uvolňuje nerozpustný uhličitan vápenatý (nejčastěji ve formě kalcitu) a vytváří se inkrustace v potrubí - hovoříme o vodě **inkrustující**. V tomto případě se tedy vápenaté kationty z vody vysráží ve formě vodního kamene a **tvrdost vody se snižuje**

Naopak, když je **koncentrace oxidu uhličitého ve vodě větší** než rovnovážný oxid uhličitý  $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , voda má schopnost rozpouštět uhličitan vápenatý (ochranný povlak uvnitř potrubí, vodní kámen) a po jeho vyčerpání může působit na potrubí korozivně – hovoříme o vodě **agresivní**. V tomto případě voda kationty vápníku přijímá z ochranného povlaku uhličitanu vápenatého v potrubí a **tvrdost vody se zvyšuje**.

Z hlediska vodárenské technologie je žádoucí, aby byla voda stabilní, resp mírně inkrustující. Ke vzniku ochranné vrstvy v potrubí je totiž nutný určitý obsah solí ve vodě. Za minimální se pokládá koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$   $0,35 \text{ mmol l}^{-1}$  a  $\text{HCO}_3^-$   $0,7 \text{ mmol l}^{-1}$ . Maximální koncentrace jsou dány podmínkami, při kterých již dochází k samovolnému vylučování nerozpustného  $\text{CaCO}_3$ . Při použití metody srážecího potenciálu je pak ideální hodnotou přesycení vápníku v hodnotě  $0,05 - 0,1 \text{ mmol/l}$  [6],[7],[1]

Toho lze dosáhnout tzv. stabilizací vody. Stabilizace vody se dá dosáhnout různými způsoby dle chemického složení upravované vody – například odstraněním agresivního oxidu uhličitého nebo naopak přidávkem uhličitanových a vápenatých iontů.

Na vápenato-uhličitanovou rovnováhu však nemá vliv pouze koncentrace látek, ale ve velké míře také pH, které je úzce spjato s koncentrací oxidu uhličitého. Oxid uhličitý je ve vodě snadno rozpustný, jeho reakcí s vodou se obvykle sníží pH, voda je tedy kyselejší,

tím je v důsledku rozpouštění uhličitanu vápenatého zvýšena tvrdost a obsah minerálů ve vodě.

Studium těchto vztahů bylo započato již kolem r. 1910. K jejich vysvětlení je někdy dodnes používán v obměnách **Tillmansův diagram**, který vycházel z rovnice rovnovážné křivky:

$$c(H_2CO_3) = \frac{1}{2(K_A)_c} c^3 (HCO_3^-) \quad (5)$$

Kde  $(K_A)_c$  je koncentrační hodnota rovnovážné konstanty

Tillmansova metoda je však dosti nepřesná a dává jen velmi hrubý odhad agresivity vody.

Později v roce 1936 navrhl Langellier k vyjádření stavů a chování vody popsanych výše tzv. **Index nasycení ( $I_s$ )**. Později je používán také Rýznarův **Index stability ( $RI_s$ )**, který byl odvozen empiricky na základě experimentálních měření. Oba indexy používají související hodnoty pH:

$$I_s = pH - pH_s \quad (6)$$

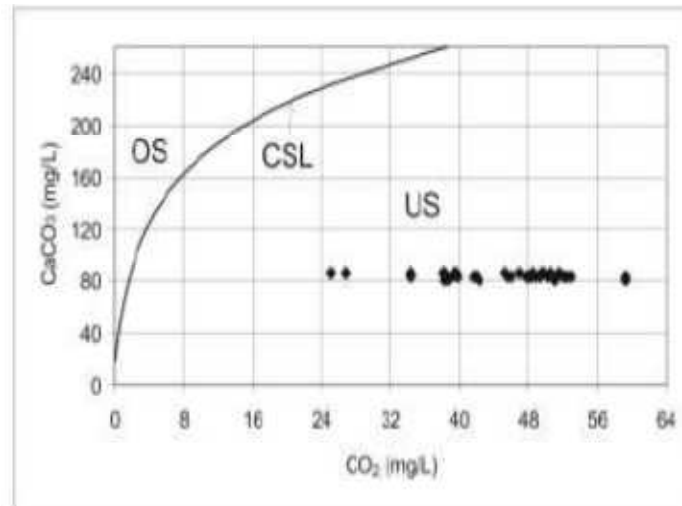
$$RI_s = 2 pH_s - pH \quad (7)$$

kde pH udává koncentraci  $H^+$  vody v rovnovážném stavu a  $pH_s$  udává koncentraci  $H^+$  vody po nasycení  $CaCO_3$ . Hodnota  $pH_s$  je dostupná jednak výpočtem nebo z nomogramu podle tabulizovaných a analytických údajů, případně je možno ji zjistit experimentálně. Z indexů lze dle tabulky usoudit, jak se bude voda chovat.

Tab.4: Vliv  $I_s$  a  $RI_s$  na vlastnosti vody

Vlastnosti vody	Index nasycení	Index stability
V rovnováze:	$I_s = 0$	$RI_s = 7$
Agresivní:	$I_s < 0$	$RI_s > 8$
Inkrustující:	$I_s > 0$	$RI_s < 6$

Pomocí těchto principů pak pracují některé softwarové aplikace, které nám mohou vyhodnotit předpoklad tvrdosti vody v podobě přehledného grafu.



OS: oversaturated water; přesycená voda (tvořící úsady)  
 US: undersaturated water. Agresivní voda (možná koroze potrubí)  
 CSL: calcite saturation curve vápenato-uhličitá rovnováha

Obr. 2: Příklad výstupního grafu počítaného z hodnot  $I_s$  a  $R_I$

[8]

Další možností jak odhadnout stabilitu vody je určení **kritické hodnoty  $pH$**  ( $pH_k$ ).  $pH_k$  je hodnota udávající okamžik, kdy se při titraci vody roztokem NaOH začne vylučovat  $CaCO_3$ . Toto se projeví tvorbou zákalu, který se měří fotometricky. Tohoto principu se nejčastěji využívá v přístrojích indikujících vápenato-uhličitanovou rovnováhu. Tato určení jsou však velmi citlivá na změnu teploty vody, což se musí při kalibraci těchto přístrojů brát v úvahu.

Dnes nejpřesnější teoretickou možností jak určit stabilitu vody je tzv. **Srážecí potenciál**. Jedná se o výpočet přesycení nebo nenasycení vody uhličitánem vápenatým. Jedná se tedy o teoretické množství vápenatých iontů, respektive uhličitánu vápenatého, které může být z vody buďto vyloučeno, nebo v ní rozpuštěno. Tento potenciál lze zjednodušeně definovat rovnicí:

$$\Delta cCa^{2+} = 0,5 \Delta K_{KN_{4,5}} \quad (8)$$

Čím vyšších kladných hodnot pak  $cCa^{2+}$  nabývá, tím je inkrustační schopnost vody vyšší. Při nulové hodnotě je voda stabilní. Záporné hodnoty pak indikují vodu agresivní.

Na vápenato-uhličitánovou rovnováhu má však také vliv teplota vody, tlak vody, styk vody se vzduchem, hodnoty iontové síly, kinetika vylučování uhličitánů, přítomnost inhibujících

látek (např. hořčíku) a jiné. Bližší informace o této problematice se dají čerpat například z [1],[9]

Jelikož všechny tyto faktory není schopná kterákoliv z výše jmenovaných metod plně zohlednit, nejpřesnějším způsobem zjištění stability vody jsou tedy experimentální metody. Nejpoužívanější experimentální metodou je v různých modifikacích tzv. Heyerova zkouška neboli mramorový pokus. Viz kapitola:2.5.4

### 1.6.2 Reakce vody s betonem

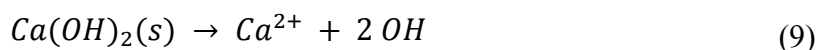
Jak bylo nastíněno v předchozí kapitole, pokud má voda agresivní charakter, tedy nízkou koncentrací oxidu uhličitého a vyšší koncentrací anorganických kationtů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a jiné), snaží se rozpouštět látky ve svém okolí. V případě, kdy je ve styku s betonem (vodojemy, betonové vodovodní přívaděče), má takováto voda tendenci vyluhovat z něj rozpustné látky. Tím jednak dochází ke korozi betonu a jednak se zvyšuje tvrdost vody.

Tyto takzvané hladové vody zpočátku rychle vyluhují v betonu obsažený  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , později pomalu dochází k rozkladu hydratovaných křemičitanů a hlinitanů. Průběh tohoto jevu je ovlivněn tím, zda jde o vodu stojatou či proudící, zda působí tlakem a zda jde o vodu teplou či studenou. U tekoucích vod je průběh koroze betonu rychlejší, protože ochranné povlaky, které se vytváří na povrchu betonu ( $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ) jsou neustále odplavovány a k povrchu betonu přichází stále nová korodující voda. [9]

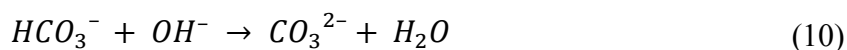
Tyto reakce tedy vedou u takovýchto vod k nárůstu pH, snížení koncentrace hydrogenuhličitanových iontů a zvýšení koncentrace uhličitanových iontů a nárůstu iontů vápenatých.

Jelikož byla porušena vápenato-uhličitanová rovnováha, voda se jí začne snažit vyrovnávat a dochází tedy ke zvýšení inkrustujících vlastností vody.

Celý proces kontaktu agresivní vody s betonem je možné popsat následujícími reakcemi:



(tzv. alkalizace vody, agresivní voda rozpouští z betonu uhličitan vápenatý (portlandit), zvyšuje se obsah  $\text{Ca}^{2+}$  ve vodě)



(posun v zastoupení karbonátových ionů ve vodě)



(vznik kalcitu a odčerpání uhličitanových ionů z vody)

[10]

### 1.6.3 Sezónnost

Pokud odebíráme vodu z vodovodní sítě, její složení je pravidelně kontrolováno a hodnoty její vápenato-uhličitanové rovnováhy upravovány. Pokud se však budeme zabývat i jinými projevy koncentrace vápenatých a hořečnatých kationtů ve vodě než tvorbou usazenin, může nás zajímat, jestli se tyto hodnoty během roku mění na základě vlivů okolí.

Teoretické ovlivnění tvrdosti vody na základě sezónních vlivů je možné. Pokud se například nachází zdroj pitné vody v blízkosti komunikací a na ty je použita posypová sůl může být ovlivněna tvrdost vod. Sodík obsažený v posypové soli totiž vytěsňuje z roztoku vápník a hořčík. [11]

Samozřejmě záleží na mnoha jiných faktorech (propustnost půd, ochranná pásma) a tato možnost je spíše teoretická.

Pokud jsou zdrojem vody povrchové vody, je teoreticky možná změna koncentrací vápníku v důsledku činnosti zelených rostlin v nádržích a jezerech. V letních měsících totiž dochází k jejich rozvoji a intenzivní fotosyntéze. Tím se vyčerpává z vody rozpuštěný oxid uhličitý a vzrůstá hodnota pH do alkalické oblasti. Za těchto podmínek se ve smyslu zachování vápenato-uhličitanové rovnováhy sráží kalcit, který se vylučuje na vodní vegetaci a sedimentuje ve vodních nádržích na dno. Tím koncentrace vápníku v povrchových vodách klesá. Naopak v zimních měsících se prostředí okyselí, dochází k rozpouštění kalcitu a tím k opětovnému zvyšování koncentrace vápníku v povrchových vodách.[1]

## 1.7 Vápník a Hořčík

Vápník a Hořčík jsou prvky, které řadíme mezi látky anorganické, konkrétně mezi kovy. Ve vodě pak většinou mají společně se sodíkem a draslíkem největší zastoupení z anorganických látek. Říkáme o nich, že jsou makrokomponenty. Do vody se vápník a hořčík dostávají jednak z přírodních zdrojů (zemská kůra) a jednak činností člověka (antropogenně) [1]

V přírodě je vápník s hořčíkem zastoupen vcelku hojně. Zemská kůra obsahuje asi 0,5% vápníku a hořčíku. Většinou ve formě různých minerálů, jako jsou např. vápenec  $\text{CaCO}_3$

(nejčastěji ve formě kalcitu či termodynamicky nestabilního aragonitu), dolomit  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , magnezit  $\text{MgCO}_3$  a jiné. Jelikož je voda výborné rozpouštědlo, při průchodu vody přes tyto minerály z nich získává vápenaté a hořečnaté kationty. Na obohacení vody těmito prvky má však vliv více faktorů než pouhá přítomnost daných minerálů v půdě. Jsou to například hloubka podzemního vrtu, délka toku v případě povrchového zdroje, přítomnost jiných minerálů či vulkanická činnost. Nejvýznamnější je však přítomnost rozpuštěného  $\text{CO}_2$  ve vodě, ten totiž podstatně zvyšuje rozpustnost zmíněných minerálů a tím i přítomnost vápníku a hořčíku ve vodě. [12], [1]

Z antropogenních zdrojů vápníku a hořčíku se nejčastěji vyskytují zbytky po chemickém průmyslu, kde se často mohou neutralizovat kyseliny sloučeninami vápníku (vápno, vápenec atd.). Dalšími zdroji pak mohou být hutnický průmysl, úprava kovů, potravinářství, či úprava pitných vod, kde se může přidávat  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $\text{CO}_2$  při procesu stabilizace vody. – viz kapitola: 1.6.1 [1]

Vápník je ve vodách obvykle zastoupen častěji než hořčík. Je to jednak z důvodu, že vápníku je v zemské kůře procentuálně více než hořčíku a také je hořčík z vody zpětně využíván rostlinami. Udává se, že v běžné vodě je průměrně 2,4 krát více iontů vápníku než hořčíku. Samozřejmě se jedná jen o průměrný údaj a vždy záleží na konkrétním vzorku vody. V závislosti na podloží, ze kterého voda vyvěrá, či působením jiných vlivů, můžeme narazit na vodu, ve které je iontový poměr vápníku k hořčíku i 6:1. Stejně tak se však můžeme setkat s iontovým poměrem 1,2:1 – tyto poměry, kdy se koncentrace iontů vápníku a hořčíku téměř vyrovnává, jsou typické pro zdroje minerálních vod. Výjimečné jsou pak vody, kde převažuje koncentrace hořčíku nad koncentrací vápníku. Z nich jsou známé minerální vody jako Magnesia, Šaratica, Zaječická a jiné. [1]

## 1.8 Požadavky na pitnou vodu

Pitnou vodou rozumíme veškerou vodu (v původním stavu nebo po úpravě), která je určena k pití, přípravě jídel a nápojů. Vodu používanou v potravinářství a vodu určenou k péči o tělo, k čištění předmětů, které svým určením přicházejí do styku s potravinami nebo lidským tělem a k dalším účelům lidské spotřeby. A to bez ohledu na její původ, skupenství a způsob dodání. Za pitnou vodu se nepovažuje přírodní léčivý zdroj a přírodní minerální voda.

Hygienické požadavky na zdravotní nezávadnost a čistotu pitné vody se stanoví hygienickými limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a



organoleptických ukazatelů. Hygienické limity se stanovují jako nejvyšší mezní hodnoty, mezní hodnoty a doporučené hodnoty. [1],[13]

Mezní hodnotou (MH) se rozumí hodnota organoleptického ukazatele jakosti pitné vody, jejich přirozených součástí nebo provozních parametrů, jejíž překročení obvykle nepředstavuje akutní zdravotní riziko. Není-li u ukazatele uvedeno jinak, jedná se o horní hranici rozmezí přípustných hodnot.

Nejvyšší mezní hodnotou (NMH) se rozumí hodnota zdravotně závažného ukazatele jakosti pitné vody, v důsledku jejíhož překročení je vyloučeno použití vody jako pitné, neurčí-li orgán ochrany veřejného zdraví na základě zákona jinak.

Doporučenou hodnotou (DH) pak rozumíme nezávaznou hodnotu ukazatele jakosti pitné vody, která stanovuje optimální rozmezí koncentrace dané látky.[13]

Hygienické požadavky na pitnou vodu jsou v České republice řízeny dle vyhlášky 252/2004 Sb v platném znění, kdy poslední úpravou je vyhláška 293/2006 Sb. Zde má vápník a hořčík oproti jiným anorganickým prvkům unikátní postavení, jelikož jsou vyhláškou vyžadovány jejich minimální hodnoty nikoliv maximální jako u jiných prvků. Jejich význam v pitné vodě totiž úzce souvisí s jejich zdravotním významem (viz kapitola:3.1)

Tab.5: Vybrané požadavky na pitnou vodu

Ukazatel	Symbol	Jednotka	Limit	Typ limitu	Vysvětlivka
Hořčík	Mg	mg/l	10	MH	14
			20–30	DH	14
Vápník	Ca	mg/l	30	MH	14
			40–80	DH	15
Vápník a hořčík	Ca+Mg	mmol/l	2-3,5	DH	15

14. Mezní hodnota představuje minimum a platí pro vody, u kterých je při úpravě uměle snižován obsah vápníku nebo hořčíku. Pro všechny vody platí, že tam, kde je to možné, by se mělo usilovat o dosažení doporučené hodnoty.

15. Doporučená hodnota jako optimální koncentrace je stanovena z hlediska zdravotního, nikoliv technického.

## 2 METODY URČENÍ TVRDOSTI VODY

Pokud odebíráme vodu z vodovodního řádu, informace o kvalitě této vody, a tedy i o hodnotách potřebných k posouzení tvrdosti vody, získáme od příslušné vodárenské společnosti. Tyto společnosti provádějí kompletní a přesné testy své vody dle příslušné vyhlášky.

Pokud bychom chtěli sami otestovat kvalitu vody z pohledu její tvrdosti, respektive vápenato-uhličitanové rovnováhy, máme několik možností. Pro orientační výsledky můžeme použít běžně dostupných rychlotestů. Pro kontinuální měření lze využít (kalibrovaných) měřících přístrojů. Nejpresnějších výsledků však dosáhneme pomocí analytických měření.

### 2.1 Rychlé diagnostické metody

Tímto jsou myšleny jednoduché testy na určení sumy vápníku a hořčíku ve vodě. Běžně jsou k dostání v běžné obchodní síti. Jejich cena je relativně nízká, to však odpovídá přesnosti a rozsahu jejich stanovení.

Výsledky jsou prezentovány většinou ve stupních německých. Tyto testy většinou umožňují rozlišovat mezi tvrdostí celkovou, uhličitanovou a stálou. Nejsou však ve většině případů schopny určit podíl vápenatých a hořečnatých iontů. Stanovuje se pouze suma obou kationtů.

Forma těchto testů se může lišit, narazit můžeme na papírkové či kapkové metody.

Jednoduché a málo přesné testy jsou většinou na základě indikačního papírku napuštěného roztokem 10% šřavelanu amonného. Jejich jednoduchost dokládá i přiložený postup stanovení:

1. Vyjměte testovací proužek ze vzduchotěsného obalu.
2. Ponořte proužek do testované vody tak, aby všechny zóny byly smočeny, na 1–2 sekundy.
3. Zjištění hodnoty KH a GH: po vyjmutí proužku z vody jej ihned přiložte k barevné stupnici na zadní straně krabičky a odečtěte hodnotu porovnáním příslušné zabarvené zóny na proužku s barvou na stupnici.

Složitější testy pracují většinou na principu titrace uhličitanového aniontu kyselinou chlorovodíkovou a použití methylované jako indikátoru. Přesnější výsledky jsou s roztoky

Chelatonu III, uhličitanu hořečnatého, čpavku, chloridu amonného. Titrací na eriochromovou čerň stanovujeme celkovou tvrdost.

Postup těchto testů je také velmi jednoduchý:

1. Přiloženou odměrku vypláchněte v nádrži a naberte 5 ml vody k testování
2. Lahvičku s testovacím činidlem uchopte ve svislé poloze nad odměrkou a začněte pomalu kapat do vody testovací činidlo - vždy 1 kapku
3. Vodu s roztokem v odměrce po každé kapce protřepejte a zkontrolujte odstín barvy
4. Počítejte kapky činidla a v okamžiku, kdy dojde po přidání jedné kapky ke změně barvy vzorku z růžové na modrou, je test ukončen.
5. Počet kapek činidla (před změnou barvy) se rovná počtu stupňů celkové tvrdosti GH v německých stupních tvrdosti dGH. Jestliže se voda zbarví do modra již po 1. kapce, znamená to, že tvrdost vody je menší nebo rovna 1° dGH
6. Po skončení testu vylijte a vypláchněte odměrku pod tekoucí vodou.

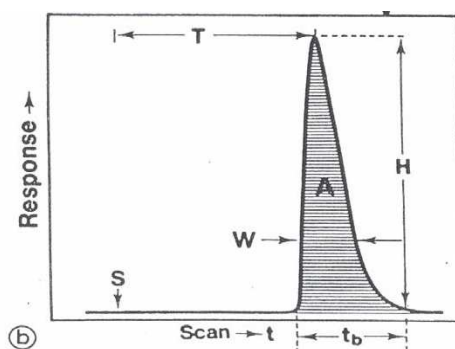
[14]

## 2.2 Diagnostické měřicí přístroje

Další alternativou určení vápenatých a hořečnatých iontů ve vodě je použití (kontinuálních) měřících přístrojů. Velkou výhodou těchto přístrojů jsou menší požadavky na znalosti a schopnosti obsluhy než při laboratorním měření. Při uplatnění průtokových analyzátorů, které tvoří uzavřené systémy, jsou také kladeny menší nároky na čistotu pracovního prostředí. A to při vysoké přesnosti měření oproti rychlostestům. Nevýhodou těchto přístrojů je pak vyšší pořizovací cena a náklady spojené s jejich údržbou (kalibrace, čištění). Tyto přístroje mohou být výhodnou volbou např. pro provoz, které potřebují znát v častých intervalech přesné hodnoty koncentrací zkoumaných látek. Avšak nechtějí být závislí na nákladných laboratorních rozbořech, na jejichž metodách jsou tyto přístroje založeny.

Metodám samotného rozboru u těchto přístrojů předchází odběr vzorku. V současné době nalezly široké uplatnění kontinuální metody vzorkování, které jsou založeny na přesném a opakovaném dávkování analyzovaného vzorku do segmentovaného (SCFA) nebo do plynulého toku reakční směsi (průtoková injekční analýza - FIA) a také sekvenční injekční analýza (SIA).

Průtoková injekční analýza (FIA) je založena na koncepci kontrolované disperze v kontinuálním toku, dovolující tvorbu reakční zóny. Vzorek je podroben procesu disperze v toku reakční směsi, přičemž se tvoří typický koncentrační profil, který je zaznamenáván detekčním systémem ve formě charakteristických píků (obr.3). Charakteristikou tohoto píku ve formě výšky ( $H$ ), pološířky ( $W$ ), plochy ( $A$ ) nebo času po který trval ( $t_b$ ), určíme koncentraci daných látek pomocí daných analytických technik.



Obr. 3: Příklad typického píku

Sekvenční injekční analýza (SIA) je založena na koncepci kontrolované disperze mezi úzkými, vzájemně navazujícími zónami vzorků a reakčních činidel o přesně definovaných objemech v reakční cívce. K disperzi dochází vlivem difúze, konvekce a míchání. Vytvořený reakční produkt je unášen nosnou kapalinou do detektoru, kde je zaznamenáván přechodový signál.

Pro detekci takto získaných vzorků pak slouží nejčastěji spektrometrické metody dle vybavení přístroje. Více o principech těchto metod v kapitole: 2.3. Škála používaných metod v těchto přístrojích je široká. Používá se detekce pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (v řadě případů lze FIA postupy aplikovat i pro systémy s elektrotermickou atomizací a v poslední době i pro ICP AES či ICP-MS). Řadu látek iontového charakteru lze stanovit pomocí srážecích reakcí. Jako detektor lze s výhodou použít také UV-VIS spektrofotometr, plamennou emisní fotometrii aj. [15]

### 2.3 Analytické stanovení tvrdosti vody

Pokud potřebujeme znát co nejpřesnější výsledky při určení koncentrací vápníku a hořčíku analytické metody jsou vhodnou volbou.

V analýze potravin rozlišuje metody chemické, fyzikálně chemické, mikrobiologické

i biologické. Pro určení tvrdosti vody pak využíváme metod chemických, a fyzikálně chemických.[16]

I v analytickém stanovení platí, že přesnost měření je často závislá na ceně těchto stanovení. Druhy metod, které můžeme k určení koncentrací vápníku a hořčíku použít, jsou v této kapitole sestaveny od nejjednodušší a zároveň nejlevnější, až po metody velmi drahé a zároveň velmi přesné. Metodám, které jsou pro stanovení Ca a Mg ve vodě nejpoužívanější, tedy chelatometrii a AAS, je věnována větší pozornost.

### 2.3.1 Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku

Pro stanovení obsahu vápníku a hořčíku (resp. celkové tvrdosti) ve vodách je nejčastěji používána chelatometrická titrace, což je jedna ze základních komplexometrických odměrných metod.

#### Princip stanovení:

Při chelatometrickém stanovení obsahu vápníku a hořčíku se nejčastěji jako titrační činidlo používá tzv. Chelaton 3 (též komplexon), což je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamin-tetraoctové (EDTA). Výhodou této látky je, že s každým kovovým iontem vytváří komplexy v poměru 1:1, takže odpadají potíže s určením titračního faktoru. Stabilita vznikajících komplexů je obvykle závislá na hodnotě pH roztoku, takže je nutné pracovat v pufovaném prostředí s hodnotou pH odpovídající optimu pro stanovovaný ion. Bod ekvivalence se při těchto titracích určuje nejčastěji vizuálně, za pomoci tzv. metalochromních indikátorů – sloučenin, které tvoří se stanovovaným kationtem rovněž komplex, který je méně stabilní než komplex tohoto kationtu s chelatonem. V bodě ekvivalence se tento komplex tedy rozruší, a protože měl jinou barvu, než je barva volného indikátoru, dojde v této chvíli k barevné změně titrovaného roztoku. Nejpoužívanějšími metalochromními indikátory jsou eriochromčern T (sodná sůl kyseliny 1-hydroxy-naftylazo-6-nitro-4-sulfonové) a murexid (amonná sůl kyseliny purpurové). Eriochromčern T tvoří s ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  při pH 6–11 vínově červené komplexy, volný indikátor je v dané oblasti pH modrý. Murexid tvoří ve stejné oblasti pH červeně zabarvený komplex pouze s  $\text{Ca}^{2+}$ , volný indikátor je zabarven modrofialově. Titrací s murexidem jako indikátorem tedy stanovíme pouze obsah  $\text{Ca}^{2+}$ , s eriochromčerní T oba ionty a z rozdílu spotřeb při obou titracích obsah iontů  $\text{Mg}^{2+}$  ve vzorku vody.

Dalšími doporučenými typy indikátorů pro stanovení vápníku je směs indikátorů fluorexon, thymolftalexon a murexid nebo indikátor HSN, které dávají ostřejší barevnou změnu. [17]

### **Rušivé vlivy:**

U vod je nebezpečí vyloučení  $\text{CaCO}_3$ , proto se roztok konzervuje kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou.

Nezřetelný přechod indikátoru je způsoben buď nedostatečným ředěním vzorku (vysokou koncentrací stanovených složek), nebo přítomností kovů, jejichž komplexy s použitým indikátorem jsou pevnější než s chelatonem 3. Stanovení ruší  $\text{Cu}^{2+}$  (nad 0,05 mg/l), vyšší valenční formy Mn (nad 0,05 mg/l), dále  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ . Jiné kationty, jako například  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , se titrují spolu a zvyšují výsledek stanovení. Rušivý vliv kationtů se odstraní: k 100 ml vzorku se po zrušení celkové alkality 0,1 mol/l kyselinou chlorovodíkovou přidá 10 ml 30 % roztoku trietanotaminu, 0,1 g kyanidu draselného, 0,1 g hydroxylaminhydrochloridu a 5 kapek 10 % roztoku sirníku draselného.

Oxid uhličitý ve vysokých koncentracích je nutno odstranit z okyseleného roztoku vyvařením.

Dále ruší vyšší koncentrace amonných solí, fosforečnany, fluoridy, uhličitany, a vyšší koncentrace organických látek. Nerozpuštěné látky se odstraní filtrací nebo odstředěním vzorku. [17]

### **Stanovení celkové koncentrace Ca a Mg iontů ve vodě dle ČSN ISO 6059**

#### **Chemikálie:**

- Chelaton 3 v koncentraci 0,05 mol/l:
- Eriochromová čerň T:
- Tlumivý roztok:

Roztok č.1: 107,2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  rozpustit v 200 ml destilované vody a přidat 700 ml vodného roztoku amoniaku

Roztok č.2: 1,232 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se rozpustí v 80 ml destilované vody a doplní na 100 ml.

Roztoky 1 a 2 se smíchají, přidá se 100ml chelatonu 3 a doplní se do 2l destilovanou vodou

Kontrola správného složení tlumivého roztoku:

Ke 100 ml destilované vody se přidá 5 ml tlumivého roztoku a špetka eriochromové černi T. Vzniklé špinavě modrofialové zbarvení se musí jednou kapkou 0,05 mol/l chelatonu 3 změnit v čistě modré.

- Kyselina chlorovodíková, 0,1 mol/l (normalal)

### Postup:

K 100 ml vzorku vody se po zrušení celkové alkality ekvivalentním množstvím 0,1 mol/l kyseliny chlorovodíkové přidá 5 ml tlumivého roztoku. Po dokonalém promíchání se přidá tolik indikátorové směsi, aby roztok byl zřetelně vínově fialově zbarven. Titruje se 0,05 mol/l chelatonem 3, až se původní zbarvení změní v jasně modré. Barevný přechod indikátoru musí být ostrý. Ze spotřeby odměrného roztoku se pak spočítá koncentrace Ca a Mg iontů dle vzorce:

$$c(Ca + Mg) = \frac{V_e \times c(EDTA) \times 10^3}{V_o} \quad (12)$$

Kde:

$V_e$ .... Spotřeba odměrného roztoku při titraci vzorku (ml)

$V_o$ ....Původní objem vzorku (ml)

$c(EDTA)$ .... Koncentrace odměrného roztoku EDTA (mol/l)

$c(Ca + Mg)$ .... Celková látková koncentrace vápníku a hořčíku (mmol/l)

[17]

### Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku dpočtem dle ČSN ISO 6058

#### Chemikálie:

- Hydroxid draselný, roztok o koncentraci 5 mol/l
- Chelaton 3, odměrný roztok o koncentraci 0,05 mol/l
- Indikátorová směs:0,3 g fluorexonu, 0,6 g thymolftalexonu a 0,1 g murexidu se přidá k 50 g KNO<sub>3</sub> a směs se dokonale rozetře.

**Postup:**

Do titrační banky se odměří 100 ml vzorku vody a přidají se 2 ml 5 mol/l KOH. Roztok se promíchá, přidá se špetka indikátorové směsi do zřetelně zeleného odstínu a titruje se odměrným roztokem chelatonu 3 do fialově růžového zbarvení. Ze spotřeby chelatonu 3 se pak vypočte koncentrace vápníku dle vzorce:

$$c(Ca) = \frac{V_e \times c(EDTA) \times 10^3}{V_o} \quad (13)$$

Kde:

$V_e$ .... Spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 při titraci vzorku (ml)

$V_o$ .... Původní objem vzorku (ml)

$c(EDTA)$ .... Koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 (mol/l)

$c(Ca)$ .... Látková koncentrace vápníku (mmol/l)

Pro přepočítání na hmotnostní koncentraci platí:

$$\rho(Ca) = c(Ca) \times M_{Ca} \quad (14)$$

$\rho(Ca)$  = hmotnostní koncentrace vápníku (mg/l)

$c(Ca)$  = látková koncentrace vápníku (mmol/l)

$M_{Ca}$  = molární hmotnost vápníku (g/mol) (40,08 g/mol)

Koncentrace hořčíku se dopočte ze spotřeb chemikálií dle vzorce

$$c(Ca) = \frac{V_a \times c(EDTA) \times 10^3}{V_1} - \frac{V_b \times c(EDTA) \times 10^3}{V_2} \quad (15)$$

Kde:

$V_a$ .... Spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 při stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku (ml)



$V_b$ .... Spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 při stanovení koncentrace vápníku (ml)

$V_1$ .... Původní objem titrovaného vzorku při stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku (ml)

$V_2$ .... Původní objem titrovaného vzorku při stanovení koncentrace vápníku (ml)

$c(\text{EDTA})$ .... Koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 (mol/l)

$c(\text{Mg})$ .... Látková koncentrace hořčíku (mmol/l)

Pro přepočítání na hmotnostní koncentraci platí:

$$\rho(\text{Mg}) = c(\text{Mg}) \times M_{\text{Mg}} \quad (16)$$

$\rho(\text{Mg})$  = hmotnostní koncentrace vápníku (mg/l)

$c(\text{Mg})$  = látková koncentrace vápníku (mmol/l)

$M_{\text{Mg}}$  = molární hmotnost vápníku (g/mol) (24,32 g/mol)

[17]

### 2.3.2 UV-VIS Spektrometrie

Molekulová absorpční spektrometrie v UV/VIS oblasti patří mezi nejstarší fyzikálně-chemické metody. Pro stanovení vápníku a hořčíku se tyto prvky musí navázat do barevných komplexů s určitou hodnotou absorbance světla a při určité vlnové délce. Dochází ke změně elektromagnetického záření a jeho absorbance je sledována detektorem (nejčastěji fotonásobičem) a to v intervalu od 200 do 800 nm. Se známou koncentrací vápníku či hořčíku je přístroj kalibrován. Dle Lambert-Beerova zákona (viz.:2.3.4) se vytvoří kalibrační křivka, dle které se pak určují výsledky v samotném měření

### 2.3.3 Plamenová emisní fotometrie

Plamenová fotometrie slouží k určování nízkých koncentrací alkalických kovů a kovů alkalických zemin (Na, K, Li, **Ca**, **Mg**). Plamenová fotometrie je založena na principu emisní spektrometrické analýzy. Koncentrace daných prvků se měří pomocí optického spektra. Jelikož pouze volné atomy v plynném stavu dávají čárové optické spektrum, je nutné rozprašit roztok analyzovaného vzorku na jemnou mlhu (pneumatickými

rozprašovači). Aerosol analyzovaného vzorku je rozprašován do bezbarvého plamene (nejčastěji propanového nebo acetylenového), roztok se odpařuje a nastává tepelný rozklad vzorku tzv. atomizace. Tento děj je doprovázen charakteristickým zbarvením plamene. ( vápník - cihlově červená, hořčík – jasně bílá) Barvy odpovídají vlnovým délkám intenzivních čar prvků. Vznikající emisní záření se pomocí optiky usměřuje přes monochromátor na detektor, signál je registrován a vyhodnocen. O teplotě plamene rozhoduje použité palivo, oxidovadlo a jejich vzájemný poměr. Nevýhodou této metody může být vzájemná ovlivnitelnost výsledků mezi alkalickými kovy, které se málokdy vyskytují ve vzorku samostatně. Kupříkladu dvojnásobný přebytek lithia nad vápníkem zvyšuje výchylku o 4,8 %. Pro přesné výsledky je tak nutno ze vzorků odstranit ostatní rušivé látky.[18]

#### 2.3.4 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Již v padesátých letech minulého století začal používat sir A.Wals analytickou atomovou absorpční spektrometrii. I přes toto stárí je AAS stále jednou z nejrozšířenějších a nejpoužívanějších analytických metod, jejíž význam stále roste s novými inovacemi, které přicházejí s pokrokem vědy. Je to způsobeno zejména její jednoduchostí a cenovou efektivností. Tato spektrometrická analytická metoda slouží ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Metodou lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky (převážně kovových), a to včetně vápníku a hořčíku.[19],[20],[21]

##### **Princip stanovení:**

Princip této metody spočívá v tom, že roztok analyzovaného vzorku je zmlžen a vzniklý aerosol zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru. Zde se roztok okamžitě odpaří a rozruší se chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Podmínky atomizace jsou přitom voleny tak, aby co největší množství měřených atomů zůstalo v neutrálním stavu a nedocházelo k ionizaci za vzniku nabitých částic. [21],[22]

Plamenem je pak veden ze zdroje paprsek světla o známé intenzitě. Zdrojem tohoto paprsku jsou nejčastěji výbojky s dutou katodou nebo bezelektrodové výbojky, pracující na principu doutnavého výboje. Tyto klasické (tzv. čárové) zdroje lze však s jistými omezeními nahradit polovodičovými laserovými diodami, které mohou při správné volbě ve srovnání s konvenčními zdroji 10 až 1000-násobně snížit detekční limity. [19]

Fotony tohoto paprsku jsou při setkání s atomy analyzovaného prvku absorbovány a atom prvku přechází do příslušného vzbuzeného stavu. Dochází tak k úbytku intenzity paprsku procházejícího světla. Tato intenzita se pak zpracovává v detektoru, kterým je nejčastěji fotonásobič

Zde fotony dopadající na fotokatodu vyrážejí z jejího povrchu v důsledku fotoelektrického jevu elektrony, které se pak lavinovitě množí při dopadu na kaskádu dynod s vloženým rostoucím napětím a tím vytvářejí měřitelný elektrický proud. Moderními alternativami fotonásobiče jsou pak např. monolitický segmentovaný fotodiodový detektor, či plošné detektory pracující na principu přenosu náboje.[23]

Tím je změřen a vypočítán úbytek intenzity světla oproti intenzitě původního paprsku. Tento úbytek je dán Lambert-Beerovým zákonem:

$$I = I_0 \times 10^{-\kappa \times n \times l} \quad (17)$$

kde

$I_0$ ... Intenzita budícího záření

$I$ ... Intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím (plamenem)

$\kappa$ ... Atomový absorpční koeficient pro danou absorpční čáru

$n$ ... Počet atomu analyzovaného prvku v jednotce objemu

$l$ ... Délka absorpční vrstvy

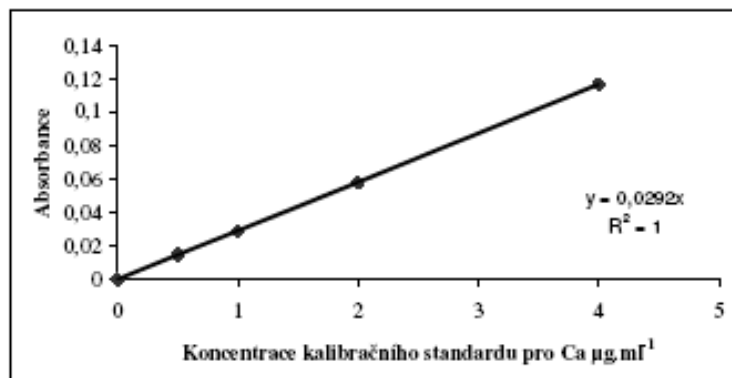
V praxi se pak jako měřená veličina používá logaritmus úbytku světelné energie nazvaný absorbance ( $A$ ), pro niž platí vztah:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \kappa \times n \times l \quad (18)$$

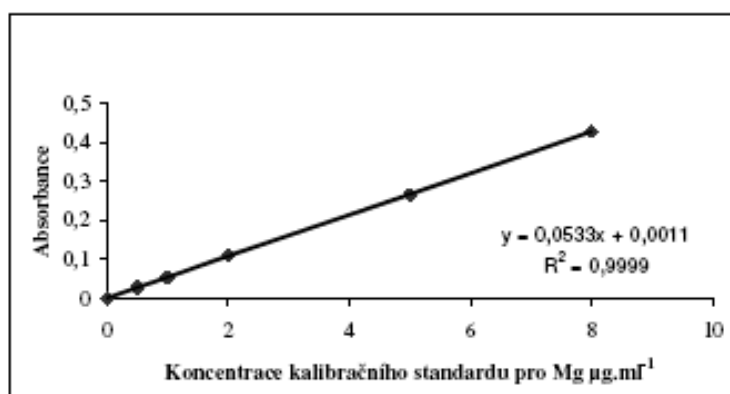
$I_0$ ... Tok světla (intenzita záření) na látku dopadající

$I$ ... Tok světla (intenzita záření) látkou prošlý

Pro roztoky o známé koncentraci se změří odpovídající absorbance a graficky se zobrazí závislosti absorbancí (osa  $y$ ) na koncentraci (osa  $x$ ), platí lineární závislost absorbance na koncentraci atomu měřeného prvku. Tomuto grafickému znázornění se říká kalibrační křivka (ukázka viz.:obrázky 5 a 6 )



Obr. 4.: Typická kalibrační křivka pro vápník



Obr. 5.: Typická kalibrační křivka pro hořčík

[24]

Proměřením absorbance v roztoku o neznámé koncentraci absorbující látky se pak tato odečte z grafu. Všechny AAS spektrometry proto udávají měřený signál v jednotkách absorbance, po matematickém zpracování skutečně měřených intenzit procházejícího světla. Z tabulky lze vyčíst udávané vlnové délky pro určení absorbance vápníku a hořčíku a meze stanovitelnosti těchto prvků klasickými metodami AAS.

Tab. 6: Vlnové délky pro stanovení Ca a Mg pomocí AAS

Prvek	Vlnová délka[nm]	Mez stanovitelnosti[ $\mu\text{g.ml}^{-1}$ ]
Hořčík	285	0,003
Vápník	423	0,010

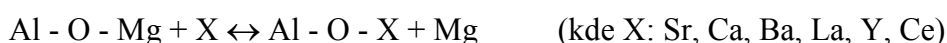
[25],[21],[22]

### Rušivé vlivy:

Přesné určení koncentrací vápníku a hořčíku může při AAS znehodnotit například přítomnost doprovodných prvků. Konkrétně přítomnost hliníku ve vzorku vody může

vyvolat vznik velmi termostabilních oxidických fází ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  resp.  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), které znehodnotí měření absorbance světla. Při chemickém rušení způsobuje již malá koncentrace rušícího prvku silný pokles absorbance, která po dosažení určité hodnoty se již s rostoucí koncentrací rušícího prvku podstatně nemění.

V takovém případě je možno na bázi konkurenční chemické reakce vytěsnit stanovovaný prvek z termostabilní fáze tzv. uvolňovacím prvkem a stupeň atomizace pro stanovovaný prvek se zvyšuje:



Stupeň atomizace lze také zvýšit v přítomnosti nadbytku komplexotvorných činidel (např.: 8-hydroxychinolin nebo kyselina 5-sulfosalicylová) nebo kombinací uvolňovacího prvku a komplexotvorného činidla (Ca + 8-hydroxychnolin při stanovení Mg). [26]

### 2.3.5 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Atomová emisní spektrometrie (AES) je analytická metoda částečně fungující na podobném principu jako výše popsaná atomová absorpční spektrometrie. Hlavní rozdíl spočívá v dosažení vysokých teplot (až 10000 kelvinů) při rozptylu vzorku na atomy, současně dochází k ionizaci a excitaci. Takto vysokých teplot se dá dosáhnout použitím speciálního paliva pro plamen, popřípadě elektrickým obloukem, v silnoproudém výboji, pomocí laserového paprsku nebo použitím plazmy (ICP-AES). Výsledkem působení těchto teplot je vznik směsi ionizovaných a excitovaných atomů. Celý děj probíhá v ochranném prostředí (nejčastěji v plynném argonu), aby se zabránilo reakcím mezi ionty a složkami atmosféry. Excitace atomů spočívá v energetických přeskočích elektronů v atomových obalech v důsledku dodání velkého množství tepelné energie. Přitom se uvolní energie ve formě fotonu (záření) o určité vlnové délce. Tento jev se nazývá emise a jeho výsledkem je charakteristické emisní spektrum atomu. Dle tohoto Emisního spektra pak dokáže speciální detektor (fotonásobič nebo modernější polovodičové detektory) vyhodnotit jak druh, tak koncentraci určitých prvků, v tomto případě vápníku či hořčíku. [27],[28],[29]

### 2.3.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie jako moderní analytická metoda se používá k zejména ke stanovení těch nejmenších koncentrací (tzv. ultrastopová analýza) i těch nejméně

zjistitelných prvků periodické tabulky (různé izotopy téhož prvku). Pro určení vápníku a hořčíku se však tato metoda samozřejmě také dá použít. Otázkou je, jestli není výhodnější použití méně přesné a levnější analýzy. Metoda je založena na separaci různě těžkých a různě elektrických nabitých iontů v magnetickém nebo elektrickém poli. Vzorek je obdobně jako v předchozí metodě atomizován a zároveň ionizován pomocí působení plazmatu (ICP-MS). Vzniklé ionty jsou urychleny průchodem mezi urychlovacími elektrodami. Svazek rychle letících iontů vstoupí do evakuované trubice se silným magnetickým nebo vysokofrekvenčním elektrickým polem, v němž dojde k rozřídění iontů podle poměru hmotnost/náboj (lehčí iont s vyšším nábojem je vychylován více než těžší iont s nižším nábojem). Při vhodném nastavení přístroje je možno postupně detekovat různé ionty. Výsledkem je tzv. hmotnostní spektrum, které umožňuje velmi přesně určit složení vzorku. [27],[28],[29]

## 2.4 Stanovení neutralizační kapacity (alkalita a acidita)

Pokud chceme vědět, jakými vlastnostmi se bude daná voda projevovat, nestačí nám pouze znát koncentrace vápníku a hořčíku, popřípadě jejich celkovou koncentraci. K co nejpřesnějšímu určení vlastností vody potřebujeme také vědět, jestli má voda inkrustující nebo agresivní charakter. K tomu však musíme znát i její další parametry jako jsou alkalita, acidita a z nich vycházející koncentrace oxidu uhličitého, respektive znát jeho formy výskytu ve vodě.

### Princip:

Neutralizační kapacita je schopnost vody vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty a je úzce spjata s uhličitanovým systémem vody. Neutralizační kapacitou se rozumí látkové množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH. Rozlišujeme proto kyselinovou kapacitu (KNK), někdy označována jako alkalita, a zásadovou kapacitu (ZNK), někdy známá jako acidita. Neutralizační kapacita se stanovuje titrací vody kyselinou nebo zásadou. Hodnota pH, do které se titrace provádí, bývá z analytického hlediska nejčastěji volena do 4,5 resp. 8,3. Tyto hodnoty nejsou konstantní a závisejí na koncentraci  $\text{CO}_2$ . Tyto hodnoty pH se pak pro přehlednost uvádějí jako indexy u zkratk KNK<sub>4,5</sub> a ZNK<sub>8,3</sub>.

Jako celková alkalita je pak označována hodnota KNK<sub>4,5</sub>

Jako uhličitanová, či celková acidita je pak označována hodnota  $ZNK_{8,3}$

[1]

#### 2.4.1 Stanovení $ZNK_{8,3}$ dle ČSN 75 7372:

##### Chemikálie:

- Hydroxid sodný, roztok o koncentraci 0,1 mol/l
- Fenolftalein, 0,5% indikátorový roztok
- Pentahydrátthiosíranu sodného, roztok o koncentraci 0,1 mol/l

##### Postup:

Vzorek vody se odebere do vzorkovnice se zabroušenou zátkou tak aby voda byla přiváděna ke dnu bez zbytečného provzdušnění a aby v odběrné nádobě nebyly vzduchové bublinky. Provedeme orientační stanovení, kdy do titrační baňky odměříme 100 ml vzorku, přidáme 5 až 10 kapek fenolftaleinu a titrujeme 0,1 mol/l roztokem hydroxidu sodného do růžového zbarvení. Vypočteme orientační výsledek dle vzorce:

$$ZNK_{8,3} = \frac{V_e \times c(NaOH) \times 10^3}{V_o} \quad (19)$$

Kde:

$V_e$ .... Spotřeba odměrného roztoku při titraci vzorku (ml)

$V_o$ .... Původní objem vzorku (ml)

$c(NaOH)$ .... Koncentrace odměrného roztoku hydroxidu sodného (mol/l)

$ZNK_{8,3}$ .... Orientační hodnota celkové acidity (mmol/l)

Po provedení orientačního stanovení titraci opakujeme s novým vzorkem, k němuž po odměření najednou přidáme téměř celý předběžně zjištěný objem odměrného roztoku NaOH, potom přidáme fenolftalein a takto upravený vzorek pečlivě promícháme. Poté dotitrujeme do slabě růžového zbarvení. Vypočteme přesný výsledek dle výše zmíněného vzorce.[30]

**Rušivé vlivy:**

Při stanovení acidity působí rušivě volné kyseliny a kyselé soli silných kyselin. Vyšší výsledky způsobují též křemičitany, fosforečnany, huminové látky a jiné anionty slabých minerálních a organických kyselin. Rušivé je též železo, amonné soli, hliník, přítomnost těžkých kovů, vysoká koncentrace vápníku a hořčíku a vysoký obsah rozpuštěných látek.

Při vizuální indikaci ruší zbarvení také volný chlor, který odbarvuje indikátor. Negativní vliv vyšších koncentrací zbytkového chloru lze eliminovat přidávkem odpovídajícího množství thiosíranu sodného.[30]

#### 2.4.2 Stanovení $KNK_{4,5}$ dle ČSN EN ISO 9963-1:

##### Chemikálie:

- Kyselina chlorovodíková, roztok o koncentraci 0,1 mol/l
- Methyloranž, indikátorový roztok

##### Postup:

Ke 100 ml vzorku přidáme 3 kapky indikátorového roztoku, je možno zavést provzdušňování a titrujeme kyselinou chlorovodíkovou do barevného přechodu ze žlutého zbarvení do cibulového odstínu. Pokračujeme v provzdušňování a po 5 minutách popřípadě dotitrujeme. Výsledek získáme dosažením do vzorce:

$$KNK_{4,5} = \frac{V_e \times c(HCl) \times 10^3}{V_o} \quad (20)$$

Kde:

$V_e$ .... Spotřeba odměrného roztoku HCl při titraci vzorku (ml)

$V_o$ .... Původní objem vzorku (ml)

$c(HCl)$ .... Koncentrace odměrného roztoku HCl (mol/l)

$KNK_{4,5}$ .... Hodnota celkové alkality (mmol/l)

##### Rušivé vlivy:

Při vizuální titraci ruší volný chlor, který odbarvuje indikátor. Vyšší obsah volného  $CO_2$  a  $CO_2$  uvolněného z většího množství uhličitanu titrací ruší stanovení správného bodu ekvivalence. Při přesnějším stanovení se proto  $CO_2$  vypuzuje ze vzorku provzdušňováním během titrace.[31]



## 2.5 Stanovení forem oxidu uhličitého

Princip stanovení a rušivé vlivy jsou rozepsány u každého stanovení zvlášť. Společným prvkem všech metod je však úzká provázanost se stanovením alkality či acidity vod, kdy se ve většině případů výsledek počítá z výsledků stanovení KNK (alkalita) a ZNK (acidita). Výsledek těchto stanovení tak může být zatížen značnou chybou. Existují i jiné metody stanovení oxidu uhličitého a jeho forem. Ať už pomocí analyzátorů, které rozlišují organicky a anorganicky vázaný uhlík, nebo přímo analytickou cestou, kdy se stanovuje celkový uhlík a organicky vázaný uhlík po okyselení a odvětrání CO<sub>2</sub> ze vzorku vody. Popřípadě analyticky, přímým stanovením CO<sub>2</sub> vypuzeného z okyseleného vzorku vody a jeho stanovením pomocí analyzátoru pracujícím v infračerveném spektru. Pro účely této práce jsou však zvoleny metody pomocí výpočtů z acidity a alkality, které lépe ukazují na provázanost těchto údajů s vápenato-uhličitánovou rovnováhou.

### 2.5.1 Stanovení volného oxidu uhličitého výpočtem:

Koncentrace volného oxidu uhličitého se vypočte z celkové acidity dle vzorce:

$$X = p \times 44 \quad (21)$$

Kde:

X... Koncentrace volného oxidu uhličitého v mg/l

p... Celková acidita vzorku v mmol/l

#### Rušivé vlivy:

Při stanovení acidity působí rušivě volné kyseliny a kyselé soli silných kyselin. Vyšší výsledky způsobují též křemičitany, fosforečnany, huminové látky a jiné anionty slabých minerálních a organických kyselin. Rušivé je též železo, amonné soli, hliník, přítomnost těžkých kovů, vysoká koncentrace vápníku a hořčíku a vysoký obsah rozpuštěných látek.[32]

### 2.5.2 Stanovení hydrogenuhličitánů a uhličitánů výpočtem:

Koncentrace iontových forem oxidu uhličitého se vypočte z celkové a zjevné alkality pomocí následující tabulky:

Tab.7: Stanovení hydrogenuhličitanů a uhličitanů

Zjevná a celková alkalita	Hydrogenuhličitaný $c(\text{HCO}_3^-)$ A	Uhličitaný $c(\text{CO}_3^{2-})$ B
$p = 0$	m	0
$2p < m$	$m - 2p$	p
$2p = m$	0	p
$2p > m$	0	$m - p$
$p = m$	0	0

Kde: **p** je zjevná alkalita v mmol/l.

**m** je celková alkalita v mmol/l.

Pro přepočty pak platí:

$$\text{Hydrogenuhličitaný } (\text{HCO}_3^-) : \quad \text{mg/l} = A \times 61$$

$$\text{Uhličitaný } (\text{CO}_3^{2-}) : \quad \text{mg/l} = B \times 30$$

$$\text{Hydrogenuhličitanový } \text{CO}_2 : \quad \text{mg/l} = A \times 44$$

$$\text{Uhličitanový } \text{CO}_2 : \quad \text{mg/l} = B \times 22$$

Kde hodnoty **AaB** vyčteme z předchozí tabulky.

### Rušivé vlivy:

Rušivě působí anionty slabých kyselin, v jejichž přítomnosti při stanovení alkality neodpovídá výsledek koncentraci hydrogenuhličitanů, resp. uhličitanů. V tomto případě jsou výsledky získané z výpočtů pouze orientační.[32]

### 2.5.3 Stanovení veškerého oxidu uhličitého výpočtem:

Počítáme z koncentrací jednotlivých forem oxidu uhličitého dle vzorce:

$$X = a + b + c \quad (22)$$

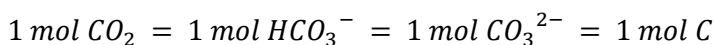
Kde **X** je koncentrace veškerého oxidu uhličitého v mg/l

**a** je obsah volného CO<sub>2</sub> v mg/l

**b** je obsah hydrogenuhličitanového CO<sub>2</sub> v mg/l

**c** je obsah uhličitanového CO<sub>2</sub> v mg/l

Krom hmotnostního vyjádření lze výsledek prezentovat také v látkových koncentracích. Výhodou tohoto vyjádření je vzájemná srovnatelnost jednotlivých složek protože platí vztah:



Někdy je tento parametr označován také jako TIC (totalinorganiccarbon) nebo C<sub>anorg.</sub>. Jelikož reprezentuje anorganické formy uhlíku

#### **Rušivé vlivy:**

Pokud jsou vstupní hodnoty ovlivněny rušivými vlivy,bereme výsledek pouze jako orientační.  
[1],[32]

#### **2.5.4 Stanovení agresivního CO<sub>2</sub> výpočtem dle Lehmana a Reusse:**

Stanovení je založeno na výpočtu z hodnot celkové alkality a celkové acidity. Výpočet hledá podíl volného oxidu uhličitého, který přebývá nad částí volného oxidu uhličitého v rovnováze s přítomnými hydrogenuhličitanovými ionty. Vzorec k tomuto výpočtu je pak:

$$X = G - m \times 22 \quad (23)$$

Kde **X**... Koncentrace agresivního oxidu uhličitého v mg/l

**G**... Tabulizovaná hodnota volného CO<sub>2</sub> odpovídající sumě hydrogenuhličitanového a uhličitanového CO<sub>2</sub>

**m**... Celková alkalita v mmol/l

**Rušivé vlivy:**

Při stanovení acidity působí rušivě volné kyseliny a kyselé soli silných kyselin. Vyšší výsledky způsobují též křemičitany, fosforečnany, huminové látky a jiné anionty slabých minerálních a organických kyselin. Rušivě působí anionty slabých kyselin, v jejichž přítomnosti při stanovení alkality neodpovídá výsledek koncentraci hydrogenuhličitanů, resp. uhličitanů. Dále je výsledek ovlivněn, jsou-li hydrogenuhličitanové ionty vyváženy kromě vápníku dalšími ionty, zvláště hořčíkem, sodíkem, železem a jinými.[32]

**2.5.5 Stanovení agresivního CO<sub>2</sub> mramorovou zkouškou dle Heyera:**

Princip zkoušky vychází z působení vápenato-uhličitanové rovnováhy. Agresivní oxid uhličitý rozpouští uhličitan vápenatý za vzniku hydrogenuhličitanu. Přírůstek celkové alkality je pak úměrný obsahu původně přítomného agresivního oxidu uhličitého. Ten se tedy vypočte ze vzorce:

$$X = (a - b) \times 22 \quad (24)$$

Kde **X** je koncentrace agresivního oxidu uhličitého v mg/l

**a** je alkalita filtrátu získaného po mramorové zkoušce

**b** je alkalita původního vzorku v mmol/l

Samotná mramorová zkouška se provádí pomocí uhličitanu vápenatého získaného z čistého bílého mramoru. Mramor vznikl v přírodě krystalizací vápence. Ten se ve formě práškového mramoru odváží v množství 1 až 2 g do láhve na 250 ml se zabroušenou zátkou. Láhev se naplní vzorkem vody buď pomocí speciálního nástavce, nebo pomocí gumové hadičky ke dnu láhve. Vzorkovnice naplněná po okraj hrdla se uzavře zátkou tak, aby v lahvi nezůstali vzduchové bubliny. Obsah lahve se dobře promíchá obracením a nechá stát pět dní za častého promíchání (nejméně dvakrát denně). Reakční doba se dá zkrátit na 6 hodin použitím elektrické třepačky. Po uplynutí reakční doby se obsah láhve zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby. První podíl filtrátu se vylije a v dalších 100 ml filtrátu se stanoví alkalita. Ta se dle daného vzorce (viz. výše) porovná s alkalitou stanovenou v původním vzorku vody.

**Rušivé vlivy:**

Rušivě působí další kyseliny a kyselé soli silných kyselin. Rušivě se projevuje také vlastní rozpustnost uhličitanu vápenatého ve vodě. U velmi měkkých vod proto vzrůstá alkalita stykem vody s uhličitanem vápenatým, i když není přítomen agresivní oxid uhličitý. Při alkalitě  $> 1$  mmol/l je přímé rozpouštění uhličitanu vápenatého zanedbatelné.

Při vyšším obsahu železa vyváženého ionty  $\text{HCO}_3^-$  je nutno na 1 mg železa v 1000 ml vody odečíst od výsledku 1,4 mg agresivního  $\text{CO}_2$  [32], [1]

### 3 VLIV TVRDOSTI VODY NA ZPRACOVÁNÍ POKRMŮ

V potravinářském průmyslu je voda jednou z klíčových surovin. Abychom mohli zpracovávat pokrmy co nejefektivněji, potřebujeme znát vlastnosti všech surovin, do procesu výroby vstupujících. Tvrdost vody je jednou z těchto vlastností. Pro efektivitu výroby a jakost výsledného produktu může mít nemalý význam. Zřejmě nejviditelnějším a mnohdy nejvíce diskutovaným vlivem tvrdosti vody, nejen na zpracování pokrmů, je schopnost tvorby vodního kamene. Jak víme z předchozích kapitol (**1.2** a **1.6.1**) tvorba vodního kamene nesouvisí pouze s tvrdostí vody, ale i s mnoha jinými aspekty spojených s vápenato-uhličitanovou rovnováhou. Její porušení pak mívá za následek některá ovlivnění při zpracování pokrmů. Jiná ovlivnění pak mohou být spojena s konkrétními koncentracemi jednotlivých složek tvrdosti vody, tedy vápníku a hořčíku. Tyto mohou jednak ovlivňovat senzorické vlastnosti pokrmů, jednak působit na jejich nutriční hodnotu. Voda totiž velmi často tvoří nadpoloviční většinu v obsahu pokrmu. Zde se opět hodí zdůraznit, že veškerá voda, která přichází do styku s potravinami, musí splňovat požadavky na vodu pitnou a tedy i na minimální hodnoty obsaženého vápníku a hořčíku. Dodržování dané minimální koncentrace má totiž přímou souvislost s fyziologickým významem těchto látek.

#### 3.1 Fyziologický význam vápníku a hořčíku v pitné vodě

Zdravotní význam určitého obsahu vápníku a hořčíku v pitné vodě byl hygienikům znám již od konce 60. let minulého století a od té doby byl jeho fyziologický význam zkoumán v mnoha vědeckých pracích. Mnoho prací bylo zaměřeno na výzkum souvislostí mezi tvrdostí vody a úmrtností na kardiovaskulární choroby. Pod heslem H.A.Schroedera: „Čím tvrdší voda, tím měkčí arterie“ se této souvislosti většinou úspěšně věnovalo v úvodních 20 letech výzkumu přes 100 odborných prací. Pozdější studie potvrzovaly hypotézu, že hlavní ochranný účinek před kardiovaskulárními nemocemi má hořčík, zatímco vápník působí jen podpůrně. V devadesátých letech minulého století už většina prací zkoumá zvlášť vliv vápníku a hořčíku na zdraví člověka. Popřípadě se přikládá větší význam poměru mezi těmito dvěma prvky. Kromě vlivu na kardiovaskulární onemocnění se některé práce úspěšně věnovaly prokázání pozitivního vlivu vápníku v pitné vodě na: neurologické poruchy ve stáří, rakovinu tlustého střeva, četnost zlomenin, snížení vstřebávání toxických látek, předčasné porody a nízkou porodní váhu prvorozených dětí. Pozitivní vliv hořčíku ve vodě byl zase prokazován v pracích zabývajících se onemocněním motorického neuronu,

těhotenských komplikací, hypertenze, rakoviny jícnu, rekta, prsu a dalších. Další práce zase poukazují na fakt, že koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě může mít pozitivní vliv na odbourání toxicity některých těžkých kovů ve vodě. Je zřejmé, že přípustné hodnoty koncentrací Zn a Cu závisí i na obsahu vápníku a hořčíku ve vodě, protože v jejich přítomnosti dochází k tvorbě komplexních kationtů Zn a Cu s Ca a Mg a toxický vliv se snižuje. [33],[34],[35]

Kromě pozitivních vlivů tvrdosti vody na zdraví člověka bylo samozřejmě zkoumáno také opačné hledisko, tedy možná negativa rozpuštěného vápníku a hořčíku v pitné vodě. Výsledky prokázaly, že nadměrné množství hořčíku v kombinaci s vysokým obsahem síranů může mít za následek průjmová onemocnění. V těchto případech se však jedná o tak vysoké koncentrace hořčíku, že voda má charakteristiku vody minerální nikoli pitné. Obdobně vysoké koncentrace vápníku a hořčíku (nad 5 mmol/l) mohou vést při dlouhodobé konzumaci podle některých studií k tvorbě žlučových kamenů, močových kamenů či artrózy. Uvádí se také, že tvrdá voda může zvyšovat riziko atopického ekzému u dětí školního věku (při mytí více vysušuje pokožku) [35]

Bližší se tomuto problému věnuje ve své práci: Zdravotní význam „tvrdosti“ pitné vody Mudr. František Kožíšek, CSc. Z uvedené práce a výsledků výzkumů citovaných panem Kožíškem vyplývá, že pozitivní vliv tvrdosti vody na lidský organizmus převažuje nad možnými negativy. Můžeme tedy říct, že určité koncentrace vápníku a hořčíku jsou pro naše zdraví přínosem. Proto je těmto prvkům v legislativních požadavcích věnována zvláštní pozornost a jako jediné mají určenou minimální mezní hodnotu (více viz kapitola 1.8). Existují však také názory, že v dnešní době je spousta jiných způsobů, kterými doplnit do těla potřebné minerály, jako je vápník a hořčík. Zároveň pak poukazují na fakt, že těžišťem spotřeby vody pro pitné účely se stávají vody balené oproti vodě pitné. Nabízí se tedy otázka, zda je snaha o optimalizování kvality pitné vody přidáváním některých deficitních prvků účelná, vezmeme-li v úvahu obecně negativní dopady na životní prostředí ve smyslu zvýšení solnosti vody a přísunu biogenních prvků do prostředí. Dnes je celá řada vhodnějších možností, jak dodávat lidskému organismu deficitní prvky, než pitnou vodou [36],[35]

Další názory pak zase poukazují na fakt, že vliv hořčíku získaného z pitné vody je přeceňován vzhledem k jeho malému příspěvku na pokrytí doporučené denní spotřeby (kolem 10%). [35]

Některé nevědecké práce pak poukazují na jeho špatnou vstřebatelnost. Někdy se můžete setkat s názorem, že vápník a hořčík je tělem přijímán (tzv. biovyužitelnost) pouze ve formě organických sloučenin jako jsou cheláty, laktáty, citráty apod. Ty jsou obsažené pouze v některých potravinách (mléčné výrobky) nebo v potravních doplňcích. Je pravda, že organická forma má vysokou biovyužitelnost (cca 60 - 80%) a že z anorganických látek (např. skořápek) náš organizmus vápník a hořčík přijímat neumí.[37]

Důležitým protiargumentem k těmto tvrzením jsou pak výsledky vědeckých prací, které dokazují, že vstřebávání hořčíku z vody je díky jeho iontové formě jeden a půl až dvakrát účinnější než vstřebávání hořčíku z potravy [38],[35]

Pitná voda je také relativně výhodnějším zdrojem Mg a Ca než potrava, protože se stoupající dávkou klesá obecně vstřebaný podíl těchto prvků. Bylo též dokázáno, že vařením v měkké vodě dochází ke značným ztrátám prvků (včetně Mg a Ca) z potravin, především ze zeleniny, ale i z masa a obilovin. U hořčíku i vápníku až o 60%! Naopak vařením v tvrdé vodě se ztráty minimalizují, u vápníku může dojít dokonce i k obohacení vařené potraviny.[35],[38]

Jedním z hlavních odpůrců užívání mineralizovaných vod a propagátorem pití vody destilované byl Američan Paul C. Bragg, který vydal svou knihu: Šokující pravda o vodě. Tato kniha byla krom obecných rad o zdravém životním stylu také plná nevědeckých závěrů o škodlivosti obyčejné pitné vody, a to jak z pohledu obsahu dezinfektantů, tak i z pohledu obsahu vápenatých iontů ve vodě obsažených. Ty jsou dávány do souvislosti zejména s kornatěním tepen a problémy s nimi spojenými.[33],[37]

Ve vápencových jeskyních jsem viděl, jak se během věků postupně vytvořily stalaktity a stalagmity z vody, která byla nasycena vápencem. Z anorganických látek zde vyrostly obrovské útvary - pomalu, kapka po kapce. Je to stejný proces, jaký probíhá uvnitř našeho těla, a to pomocí uhličitanu vápenatého a jiných anorganických látek, které se vyskytují všude v pitné vodě.[37]

Ačkoli byly tyto názory v mnoha vědeckých pracích vyvráceny, stále existuje spousta lidí, kteří se filozofií pití demineralizované vody řídí.

### 3.1.1 Shrnutí významu hořčíku

Hořčík hraje důležitou roli jako kofaktor a aktivátor více než 300 enzymatických reakcí včetně glykolýzy, metabolismu ATP, transportu prvků (např. Na, K a Ca) přes membrány, syntézy proteinů a nukleových kyselin, nervosvalové dráždivosti (svalové kontrakci) ad.



Působí jako přirozený antagonist vápníku. Nedostatek hořčíku zvyšuje u člověka riziko různých patologických stavů, jako jsou cévní spasmy, hypertenze, srdeční arytmie, arterioskleróza, akutní infarkt myokardu.

Doporučený denní příjem hořčíku činí přibližně 5-6 mg/kg/den, pro dospělého člověka (70 kg) tedy asi 350-400 mg/den. [35]

### 3.1.2 Shrnutí významu vápníku

Vápník je součástí kostí a zubů. Dále je nutný pro nervosvalovou dráždivost (snižuje ji), správnou funkci převodního systému myokardu, srdeční a svalovou kontraktilitu (stažitelnost), přenos nitrobuněčné informace a pro srážení krve (převádí protrombin na trombin). Nejznámějším projevem nedostatku Ca je osteoporóza (řidnutí kostí) a osteomalacie (měknutí kostí); mezi méně známé, ale prokázané poruchy patří např. zvýšený krevní tlak. O řadě dalších chorob se diskutuje na základě získaných epidemiologických poznatků.

Doporučená denní dávka vápníku je 800 mg Ca/osobu/den. U některých skupin obyvatel však může být potřeba vyšší. [35]

## 3.2 Vliv tvrdosti vody na úpravu pokrmů varem

Vaření potravy je jednou ze základních kulinářských úprav používaných v gastronomii. Pokud slovem vaření označujeme tepelnou úpravu potravin ve vodě, která dosáhne minimální teploty 100°C, pak má složení vody, ve které potraviny vaříme, nemalý vliv na tento proces. Obecně jsou požadavky na vodu na vaření potravin řízeny vyhláškou 252/2004 Sb. Jsou tedy stejné jako pro pitnou vodu. Více viz kapitola: **1.8**. Tvrdost vody se může podílet jednak na ovlivnění samotného varu vody, a jednak může ovlivňovat i výsledné vlastnosti vařených pokrmů.

Na samotném varu vody se podílí tvrdost vody tvorbou vodního kamene – kalcitu a jiných nerozpustných uhličitánových solí. Hydrogenuhličitany, ať už vápenaté, hořečnaté či jiné, jsou rozpuštěny ve vodě a nemají tendenci se vylučovat, jelikož jsou ve vápenato-uhličitánové rovnováze. (více viz kapitola: **1.6.1**) Vysokou teplotou je tato rovnováha však narušena a tyto látky mají tendenci vysrážet se v podobě nerozpustných solí - vodního kamene. Ten pak tvoří na teplotných plochách nánosy, které zabraňují ideálnímu přenosu tepla. Tím se prodlužuje doba potřebná k dosažení varu a zároveň se zvyšuje

množství spotřebované energie. Při technologiích vaření v páře pak mohou být navíc vodním kamenem ucpány přívody páry.

Nánosy vodního kamene na hrncích, v konvicích či jiných zařízeních, které přichází do přímého styku s potravinou, navíc mohou být při špatné sanitaci vhodným místem pro rozvoj mikrobiálních organismů a tím případným nebezpečím v rozšíření alimentárních onemocnění.[39],[40]

Vyšší tvrdost vody také může zhoršovat některé sensorické vlastnosti pitné vody. Známým efektem je např. tvorba povlaku na hladině kávy nebo čaje, což je přímý důsledek porušení vápenato-uhličitanové rovnováhy s tvorbou tenké vrstvy vodního kamene. K efektu dochází vlivem změny teploty vody (více viz kapitola: **1.6.1**). Jednoduchým návodem, jak předejit tomuto jevu, je mírné okyselení vody – buď několika kapkami citronu nebo chuťově neutrální kyselinou askorbovou nebo kyselinou citronovou. [35],[41]

Při varu v tvrdé vodě je také sledována ztráta aromatických látek z jídel a nápojů jejich vyvázáním na uhličitan vápenatý. Pro některé konzumenty je pak nepříjemná i chuť samotné velmi tvrdé vody. Chuťový práh vápníku je asi 100 - 300 mg/l, nepříjemná chuť obvykle od 500 mg/l, ale záleží na přítomnosti dalších iontů. Také obsah hořčíku nad 170 mg/l ve spojení s ionty chloridů a síranů způsobuje hořkou chuť vody. Naopak velmi měkká voda také může vyvolávat nepříjemnou chuť.[35]

Krom těchto vlivů má tvrdost vody vliv také na sensorické a nutriční složení vařených potravin. Bylo například dokázáno, že vařením v měkké vodě dochází ke značným ztrátám prvků (včetně Mg a Ca) z potravin, především ze zeleniny, ale i z masa a obilovin. U hořčíku a vápníku mohou ztráty dosahovat až 60%, u některých dalších stopových prvků dokonce ještě více (Cu 66%, Mn 70%, Co 86%) Naopak vařením v tvrdé vodě se ztráty minimalizují, u vápníku může dojít dokonce i k obohacení vařené potraviny.[33],[35]

V některých případech je ovšem nutno rozlišovat jaké prvky nám tvrdost vody způsobují a nemůžeme se spokojit s pouhým označením tvrdá či měkká voda. (více viz kapitola: **1.2**) Například obsah vápníku ve vodě je přímo úměrný zachování pevnosti a textury vařeného ovoce a zeleniny. Čím větší obsah vápníku, tím je ovoce a zelenina po uvaření pevnější. Nicméně pokud je ve vodě nadměrné množství vápenatých iontů, mohou být ovoce a zelenina tuhé až příliš, zvyšuje se tak doba pro jejich tepelnou úpravu. Důvodem tohoto jevu je tvorba vápenatých solí s pektany, které udržují ovoce a zeleninu v tuhém stavu.[39],[40]

Obdobný vliv má pak koncentrace vápenatých a hořečnatých solí na vaření luštěnin. Například při vaření fazolí ve vodě s přídavkem  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , nebo  $\text{NaHCO}_3$  a v destilované vodě, bylo zjištěno, že vyšší obsah těchto solí způsobí vyšší tvrdost fazolí. To vede k nižší absorpci vody a nižším ztrátám sušiny po uvaření fazolí. Barva fazolí po uvaření byla také výraznější, než při vaření ve vodě bez přidaných minerálů. Zvýšil se však čas potřebný pro uvaření těchto luštěnin.[42]

### 3.3 Vliv tvrdosti vody na sanitaci

Na sanitaci neboli čištění nádob, nástrojů, pracovních ploch a jiných součástí technologie zpracování pokrmů má tvrdost vody vliv v souvislosti s dodržáním vápenato-uhličitanové rovnováhy. Tento ukazatel přímo souvisí jak s účinností čištění, tak se samotným vznikem nečistot ve formě koroze materiálů. Záleží, na kterou stranu je vápenato-uhličitanová rovnováha posunuta. Pokud se chová voda jako inkrustující, sníží se schopnost rozpouštění detergentů a schopnost tvořit pěnu (viz Clarkova definice tvrdosti vody 1.4), tím se snižuje kvalita čistícího procesu. Další nevýhodou je pak tvorba vodního kamene, ten může například u myček nádobí ucpat drobné trysky a znehodnotit tak účinnost mytí. Z vápenato-uhličitanové rovnováhy vyplývá, že tvorbě vodního kamene zabrání používání kyselých čistících prostředků. Naopak používání alkalických čisticidel může vést k tvorbě vápenatých úsad, které mohou být vhodným místem pro další rozvoj mikrobiálních organismů. K eliminaci tohoto efektu jsou alkalické čistící prostředky obohaceny o komplexotvorné sloučeniny, ty udržují anorganické soli v roztoku nebo disperzi a zabraňují jim ve srážení. Vysoká tvrdost vody může vést i ke snížení účinnosti dezinfekčních prostředků. Ty musí být proto testovány i pro tvrdou vodu.

Tab.8: Vliv tvrdosti vody na účinnost **alkalického** sanitačního roztoku

Kmeny enterokoků	Tvrdost vody [°Německé] / Přežívání mikroorganismů [%]			
	0°	15°	30°	45°
Enterococcusfaecalis A	62,22	80,89	100	100
Enterococcusfaecalis B	1,78	14,54	22,00	100
Enterococcusmundii	1,00	7,023	18,53	35,00
Enterococcusfaecium A	3,52	28,31	28,70	37,01
Enterococcusfaecium B	7,71	20,86	37,43	40,29
Enterococcusfaecalis C	0	0	0	0

Tab.9: Vliv tvrdosti vody na účinnost **kyselého** sanitačního roztoku

Kmeny enterokoků	Tvrdost vody [°Německé] / Přežívání mikroorganismů [%]			
	0°	15°	30°	45°
Enterococcusfaecalis A	97,78	100	100	100
Enterococcusfaecalis B	1,35	46,60	68,00	88,00
Enterococcusmundii	26,18	30,88	31,47	46,77
Enterococcusfaecium A	28,31	98,74	80,52	80,52
Enterococcusfaecium B	42,29	44,29	52,29	75,14
Enterococcusfaecalis C	3,22	52,36	53,64	100

Na druhou stranu agresivní voda může mít na své okolí korozivní účinky a tím sama znečišťovat technologické zařízení. Zde mohou účinkovat detergenty jako inhibitory. V kombinaci s vyšším obsahem chloridů se pak ve spojení s kyselým prostředím riziko koroze zvyšuje a můžeme pozorovat efekt bodové koroze i u nerezové oceli. Při vysoké agresivitě vody navíc může hrozit nebezpečí uvolnění některých látek z daných materiálů.[44]

### **3.4 Vliv tvrdosti vody na jednotlivá odvětví potravinářského průmyslu**

Většinu vlivů způsobených tvrdostí vody můžeme aplikovat do všech oblastí zpracování pokrmů. Některá odvětví se však mohou potýkat s unikátními účinky tvrdosti vody na produkci svých výrobků. Tato kapitola je zaměřena na ukázkou případů, ve kterých má tvrdost vody specifické účinky na jednotlivé technologie zpracování pokrmů.

#### **3.4.1 Pekárenství**

Jedním z ukazatelů kvality vody pro pekárenství je i její tvrdost. Jak už víme, tvrdost vody úzce souvisí s její kyselostí, respektive alkalitou. Měkká voda se zpravidla chová jako mírně kyselá, tvrdá voda má pak většinou alkalitu vyšší. Samozřejmě to neplatí vždy.[46],[45]

Kombinace těchto dvou vlivů – tedy tvrdosti a kyselosti vody může mít vliv na vedení těst. Zejména těst kynutých droždím. Ovlivněna je zejména fermentace těchto těst. V souvislosti se složením vody, zejména její kyselostí je pak možno k dosažení optimálního výrobku upravit technologii. Pro vody s vysokou tvrdostí se doporučuje zvýšení dávky kvasinek, popřípadě snížení dávky zlepšujících přípravků, které uměle dodávají do těsta minerály. Pokud je voda v souvislosti s její tvrdostí příliš alkalická, doporučuje se její okyselení přidavkem kyseliny octové, mléčné nebo dihydrogenfosforečnanu vápenatého a to v takovém množství, aby se pH těsta dostalo do optimálního rozsahu pro enzymatickou aktivitu (mezi 4 a 5) Pro vody měkké se pak doporučuje vyšší přidavek solí dodávajících potřebné minerály a zvýšení dávky droždí. Vliv tvrdosti vody s přehledem doporučení je patrné z tabulky.[45]

Tab.10: Vliv tvrdosti vody na kynutí těsta

Typ vody		Vhodný typ droždí	Dávka droždí	Další doporučení
Kyselost	Tvrdość			
Mírně kyselá (pH pod 7)	Měkká	běžné	normální	u extrémních případů: sůl nebo $\text{CaSO}_4$ v rozkvasu
	Normální	běžné	normální	žádná
	Tvrdá	běžné	nižší	u extrémních případů: slad v rozkvasu
Neutrální (pH 7-8)	Měkká	běžné	vyšší	žádná
	Normální	běžné	normální	žádná
	Tvrdá	běžné	nižší	slad v rozkvasu
Alkalická (pH nad 8)	Měkká	Kyselé/běžné s $\text{CaHPO}_4$	vyšší	u extrémních případů: $\text{CaHPO}_4$
	Normální	kyselé	normální	žádná
	Tvrdá	kyselé	nižší	U extrémních případů: hodně sladu plus kyselina octová nebo mléčná

[45]

V souhrnu lze uvést, že ideální vodou pro výrobu kvalitních těst při výrobě chleba, pečiva je voda středně tvrdá. Voda měkká způsobuje volnější, lepkavé těsto, které vykazuje sníženou vaznost vody. Je-li pH vody nižší, zrychluje se průběh zrání. Objem pečiva je větší, ale jeho vybarvení je nevýrazné. Oproti tomu vysoká tvrdost vody zpomaluje fermentaci v těstě a způsobuje přílišné ztužování lepku. Alkalická voda zpomaluje fermentaci a prodlužuje tak dobu zrání. Může tak způsobit menší objem pečiva. Struktura a barva pečiva je dobrá. Některé studie pak hodnotí vliv jednotlivých minerálů [45] ve vodě na tvorbu těsta, z empirických studií však vyplývá, že tento vliv není tak důležitý jako hodnoty celkové tvrdosti a kyselosti vody.[47],[48]

### 3.4.2 Výroba těstovin

Při výrobě těstovin je tvrdost vody pro správný technologický proces také limitujícím faktorem. Nepříznivě se zde totiž projevují vyšší koncentrace hořčíku, které ztěžují proces sušení těstovin. Ovšem i přítomnost jiných kovových iontů je pro toto odvětví nevhodná. Například ve vodě přítomnost iontů železa, které se dají zařadit do nejširšího pojetí pojmu tvrdost vody (viz 1.1), může být příčinou nevhodných sensorických vad – tmavnutí těstovin. Jako nepříznivý se také uvádí vyšší obsah vápenatých solí. Voda by neměla mít vyšší tvrdost než 10 – 11 mmol Ca na litr. Vyšší obsah těchto solí působí drobnost těstovin.[49],[50]

### 3.4.3 Výroba hořčice

U výroby hořčice je tvrdost vody také jedním z důležitých technologických požadavků. Hodnota CaO ve 100 ml se doporučuje v rozmezí 4-25 mg.[51]

### 3.4.4 Lihovarnictví

Při zpracování lihu je zase žádoucí, aby voda byla klasifikována jako velmi měkká, nejlépe voda destilovaná. Destilovaná voda zaručuje, že se vyrobená lihovina nebude kalit v důsledku vylučování minerálních látek z vody.[52]

### 3.4.5 Pivovarnictví

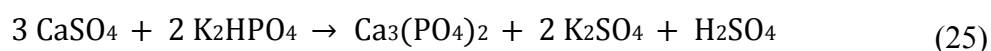
Kvalita vody je pro výrobu piva jedním z rozhodujících faktorů. Pokud se v pivovarnictví voda používá přímo pro vaření piva, hovoří se o ní jako o vodě varní. Jako užitková voda pak slouží v kotelně, k chlazení, k mytí a čištění. Ačkoli je pivo jako výsledný produkt tvořen přibližně z 80% vodou, na varní vodu připadá jen malý podíl z celkové spotřeby. Marginální podíl vody je spotřebován právě ve formě vody užitkové. Na 1 litr piva je tak spotřebováno průměrně asi 4 až 8 litrů vody.[53],[54]

Pokud hledáme souvislost s tvrdostí vody a výrobou piva, musíme rozlišit právě vody varní a užitkové. U užitkových, které se používají k čištění, ohřívání, chlazení atd. je žádoucí, aby voda byla ve vápenato-uhličitanové rovnováze, ve které dokáže nejlépe plnit svoji technologickou funkci.

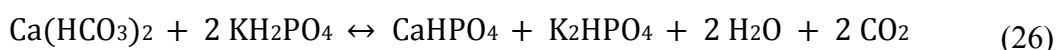
U vody varní už je však situace složitější. Zde se nemůžeme spokojit s úzkou definicí tvrdosti vody jako sumy vápníku a hořčíku. O vhodnosti této vody pro výrobu piva totiž kromě jiných vlastností rozhoduje také druh a množství solí v ní obsažených. Tyto soli

totiž dokáží výrazným způsobem ovlivnit výslednou chuť piva. V pivovarnictví se tyto soli dělí na chemicky neúčinné a účinné, které ovlivnění chuti způsobí. Dříve byly pivovary odkázány na místní zdroje podzemní vody, které určovali typickou chuť daného piva. V dnešní době už je možné vodu chemicky ošetřit tak, aby poměr účinných solí byl ideální. Nesmíme však zapomínat na fakt, že voda pro výrobu piva podléhá hygienickým normám a musí splňovat požadavky na pitnou vodu.[55],[56]

Některé ionty těchto solí svými reakcemi s fosforečnany ječmene a sladu způsobují snížení pH, čili zvyšují kyselost rmutů, sladiny a mladiny. Takto působí především ionty vápníku a částečně i hořčíku pozitivně na činnost enzymů:



Na druhé straně hydrogenuhličitanové a uhličitanové ionty působí opačně: zvyšují pH, tudíž snižují kyselost a působí negativně na varní proces.



Pro výrobu světlých piv je vhodná voda s menším podílem hořčíku a přechodné tvrdosti. Uvádí se, že obsah Mg vyšší než 70 mg/l způsobuje hořkou a nakyslou chuť piva, tento negativní efekt se částečně kompenzuje obsahem vápenatých iontů. Pro tmavá piva nevadí i voda s vyšším obsahem vápenatých a hořečnatých iontů. Varní voda nemá zásadně obsahovat alkalické uhličitany, chlor, příliš železa, manganu a dusičnanů. [52], [57] Koncentrace jednotlivých iontů je u každého piva rozdílná. V typickém pivu plzeňského typu je pak koncentrace vápníku přibližně 35 mg/l a hořčíku 98 mg/l. Což je u hořčíku značné procento z doporučené denní dávky. [58]



## 4 ZPŮSOBY ŘEŠENÍ APREVENCE PROBLÉMŮ S TVRDOSTÍ VODY

Jak vyplývá z předchozích kapitol, spousta problémů spojených s tvrdostí vody je úzce spjata s tvorbou vápenatých úsad neboli vodního kamene. Pokud má voda vyšší schopnost tvorby těchto usazenin, mluvíme o takzvané vodě inkrustující. Ideálním řešením pro minimalizaci těchto problémů je používání vody ve vápenato-uhličitanové rovnováze. Tedy vody neinkrustující a neagresivní, která by nezpůsobovala korozi. Úprava vody do vápenato-uhličitanové rovnováhy je nastíněna v kapitole 1.6.1, kde se hovoří o tzv. stabilizaci vody. Stabilizací vody se však v tomto odkaze myslí pojem, zahrnující technologie úpravy vody typické spíše pro vodárenství. Naproti tomu tato kapitola se zabývá technologiemi, které technický pokrok dokázal miniaturizovat do té míry, že je možno aplikovat je u koncových spotřebitelů vody. Ať už kvůli snížení obsahu vápníku a hořčíku z důvodu menší tvorby vodního kamene, či pro jiné účely spojené s technologickými požadavky zpracování pokrmů. K tomuto účelu jsou vyvinuty přístroje, umožňující využití těchto technologií někdy nazývaných jako doúprava vody. Některé z těchto přístrojů jsou založeny na principu desalinace neboli odsolování. Desalinace bylo dříve využíváno pouze tam, kde nebyl jiný zdroj pitné vody než voda slaná, nezbytnou součástí této technologie je však zpětné dodávání minimálních dávek minerálních látek do vody. V této souvislosti je nutno zmínit legislativní nároky na minimální hodnoty vápníku a hořčíku v pitné vodě (viz kapitola 1.8), jejichž dodržení je nutné pro zachování požadavků na pitnou vodu.

### 4.1 Separační membrány

Pro mechanické odstranění nevhodných látek z vody se používají takzvané **separační membrány**. Tato technologie je na prostém filtračním principu schopna z vody odstranit různé velikosti částic až iontů, dle tabulky č 11. Nevýhodou těchto technologií však může být pokles tlaku vody a nutná údržba zařízení spojená s čištěním membrány.

Tab.11: Účinnost separačních membrán

Proces	Velikost otvorů v membráně [nm]	Nejmenší zachycované látky
Mikrofiltrace (MF)	50-1000	zákal, mikroorganismy, koloidní částice
Ultrafiltrace (UF)	3-50	makromolekuly, organické látky
Nanofiltrace (NF)	1 – 3	<b>vícemocné ionty</b>
Reverzní osmóza (RO)	pod 1	<b>jednomocné ionty</b>

Obecně platí, že částice větší než póry se zachytí na povrchu membrán, částice srovnatelné velikostí s póry se většinou zachytí uvnitř membrán a částice s menším průměrem než je průměr pórů membránou procházejí. Nicméně i některé částice menší velikosti než je průměr pórů membrány na ní mohou být zachyceny, a to především v případech, kdy mají opačný náboj než je náboj membrány.[59],[60]

Z tabulky tedy vyplývá, že pro regulaci množství vápníku a hořčíku jsou účinnými technologiemi nanofiltrace a reverzní osmóza. Mikrofiltrace je používána hlavně jako nejhrubší membránová čistící technika, nejčastěji se používá jako předúprava pro účinnější membránové technologie. [61]

U reverzní osmózy (RO) působí proti průchodu membránou osmotický tlak. Tok membránou je přímo úměrný rozdílu vyvozeného a osmotického tlaku. Separační membrány mají různé geometrické formy: ploché, trubkové, kapilární, dutá vlákna, keramické multikapiláry, kazety, kapalné membrány.

Výčet nejčastěji používaných membránových materiálů je zpracován v tabulce:

Tab.12: Materiály na separační membrány

Technologie	Používané materiály
MF	polymery hydrofobní (teflon, polypropylen), polymery hydrofilní (polykarbonát, polysulfon), keramika ( $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ , $TiO_2$ , $SiO_2$ )
UF	polysulfon, polyvinylidenfluorid, polyakrylonitril, acetát celulosy, Al a Zr keramika
NF	polypiperazin amid, polyamidový skin na polysulfonovém nosiči, polyvinylalkohol, polyamid a polyuretan
RO	acetát celulosy, aromatické polyamidy, polyimid

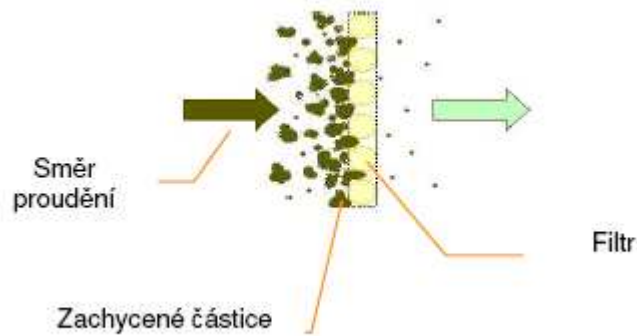
[62]

#### 4.1.1 Nanofiltrace

Nanofiltrace, jako jeden ze separačních mechanismů pro odstranění látek z vody zahrnuje jak prostorový, tak elektrický efekt filtrace. Díky této kombinaci nanofiltrační membrána zaručuje vysokou efektivitu pro čištění a přípravu pitné vody. Této technologii se tak může použít nejen pro odstraňování organických i anorganických látek či odbarvování vody, ale také pro její efektivní změkčování.[63],[61]

Díky použitým materiálům (viz tab.12) je totiž velikost póru nanofiltrační membrány v rozmezí 1 – 3 nanometrů, což jí umožňuje zachytit i vícemocné ionty s molekulovou hmotností vyšší než 200. Což samozřejmě neodstraní samostatné ionty vápníku a hořčíku ( $M_{rCa} = 40$ ,  $M_{rMg} = 24$ ), ale dokáže je odstranit navázané na jiné látky. Velikost pórů však není jediným parametrem, který charakterizuje výkonnost této technologie. Dalšími ukazateli nanofiltračních membrán jsou tloušťka membrány, pórovitost (tedy počet pórů, ne jejich velikost) či hustota povrchového náboje vytvářejícího se samovolně na membráně.[61]

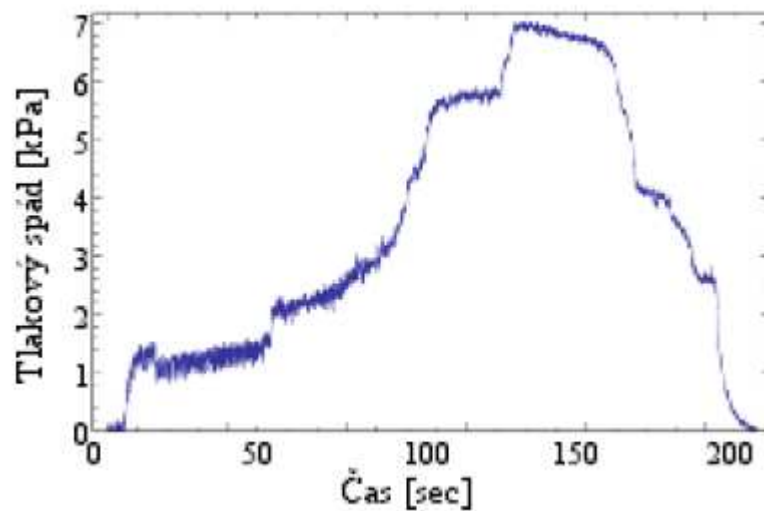
Z principu této technologie je jasné, že nanofiltrační membrána se zanášá v závislosti na intenzitě zachycovaných látek



Obr. 6: Princip filtrace

[64]

V důsledku tohoto zanášení je pak průchodnost vody skrz póry stále menší a zvedá se tak tlak na stěnu membrány.

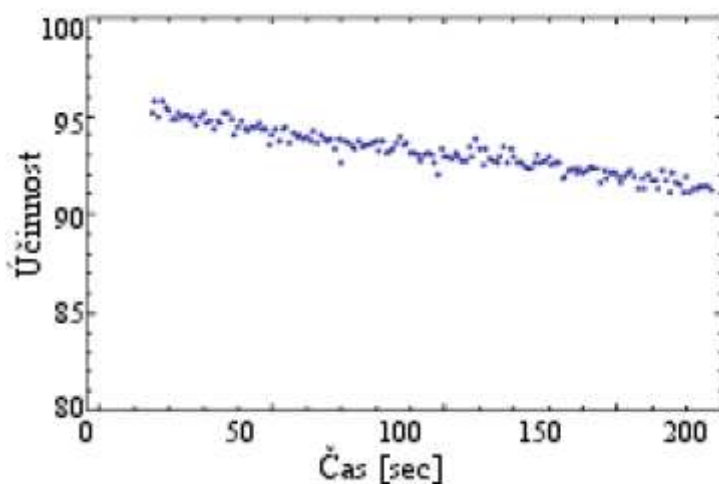


Obr. 7: Tlakový spád na nanofiltrační membráně

[64]

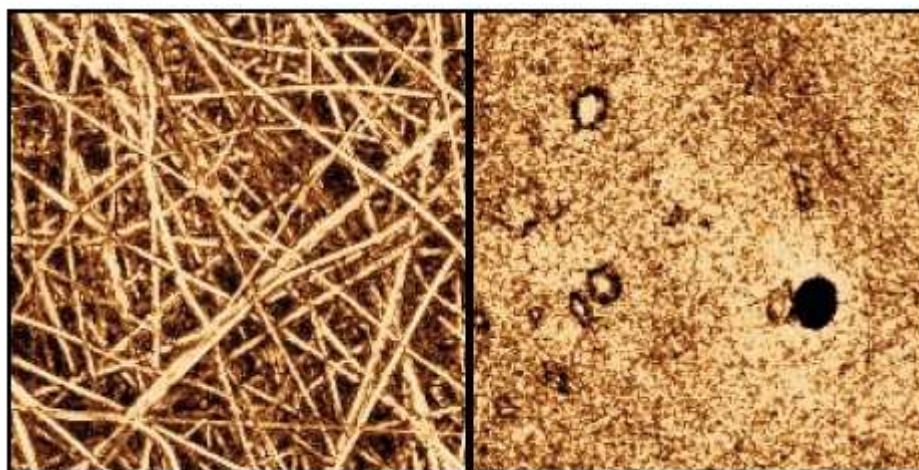
Když se tento tlak dostane do kritického bodu (jak lze pozorovat na obrázku č. ) může dojít k úplnému protržení filtru.

V membráně dochází v důsledku zvyšujícího se tlaku k vytváření menších lokálních defektů, které se postupně zvětšují a klesá tím účinnost filtrace.



Obr. 8 Klesající účinnost filtrace

[64]



Obr. 9 Defekty na nanofiltru

[64]

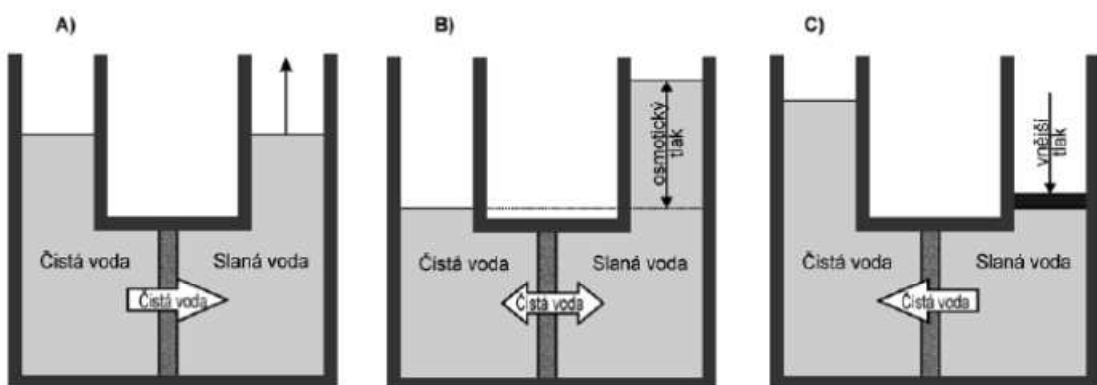
Růstu těchto defektů v membráně či dokonce lokálnímu protržení je pak zabráněno pomocí sledování tlakového spádu před a za membránou. Pokud se její hodnota blíží kritické, jsou provedena preventivní nápravná opatření (čištění či výměna filtru)

Účinnost nanofiltrace vůči iontům způsobujícím tvrdost vody (Ca a Mg) se však také může zvyšovat díky komplexaci s jinými, snadněji zachytitelnými látkami – například huminovými látkami. Díky této komplexaci se může procento zachyceného vápníku či hořčíku pohybovat i okolo 80% [61]

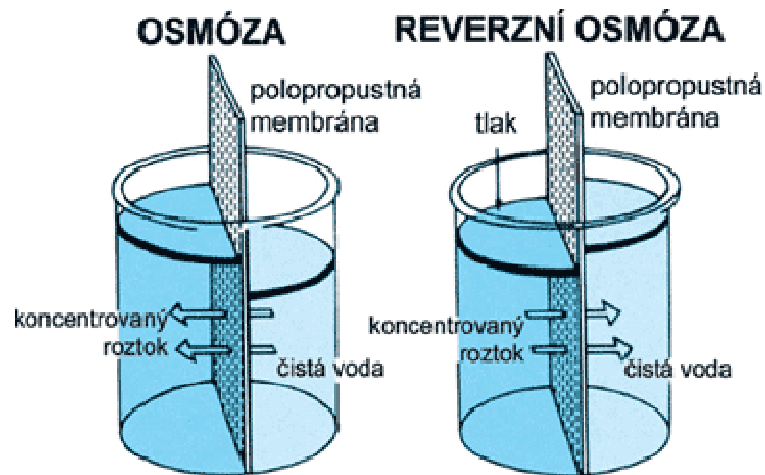
#### 4.1.2 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je dalším ze způsobů, na kterém jsou založeny přístroje na doupravu vody. Tato technologie dokáže být velmi účinná a umí vyrobit i zcela demineralizovanou vodu podobnou vodě destilované, před jejímž pitím varují některé vědecké práce, viz kapitola: **3.1**. Princip tohoto jevu je založen na umělém obrácení fungování osmózy. Jestliže jsou v přírodních podmínkách dva roztoky s rozdílnou koncentrací látek v nich rozpuštěných (např. voda s vyšším a nižším obsahem soli) odděleny polopropustnou membránou, pak molekuly čisté vody začnou přes tuto membránu přecházet z roztoku méně koncentrovaného do roztoku koncentrovanějšího, dokud se koncentrace roztoků na obou stranách membrány nevyrovná. Na membránu přitom působí tlak přecházejících molekul, tzv. osmotický tlak. [65],[66]

Základem této filtrační metody je tedy opět separační membrána, kterou tvoří polopropustná vrstva. Přes tuto membránu je vedena voda, avšak díky působení dostatečného tlaku je nucenaprotékat z prostředí koncentrovanějšího do prostředí s menší koncentrací. Princip je dobře patrný na následujících obrázcích.



Obr. 10: A) osmotický tlak, B) osmotická rovnováha, C) reverzní osmóza



Obr. 11: Rozdíl mezi osmózou a reverzní osmózou

[68]

K fungování reverzní osmózy je tedy zapotřebí působení tlaku, ten musí být větší než osmotický tlak – v praxi zpravidla pro tento účel plně postačuje tlak 0,3–0,8 MPa. Pro systémy se sníženým tlakem níže než 0,3 MPa se doporučuje instalace přídatného čerpadla. Oproti jiným filtračním metodám má však proces reverzní osmózy výhodu ve faktu, že tato polopropustná membrána je méně zanášena nečistotami, které se snaží zachytit. Děje se tak díky mechanismu, kdy je znečištěná vrstva na membráně odváděna v malých dávkách do odpadu a tím brání jejímu nadměrnému zanešení. [69]

Jak už bylo dříve uvedeno a jak je patrné z tab. 11, reverzní osmóza je technologií velmi účinnou. Proto se v některých případech k přístrojům používaným na této bázi přidávají filtry obsahující minerální látky, které jsou umístovány za samotnou technologii. Tyto minerální filtry mají za úkol vracet do upravené vody potřebné minerály (právě Ca a Mg), aby voda splňovala doporučení pro vodu pitnou, viz kapitola: 1.8 Efektivita těchto minerálních filtrů je však mnohdy zpochybňována. Za problém je označováno minimální zdržení vody na filtru, kdy k dostatečnému doplnění minerálu nestihne dojít. [62],[33]

## 4.2 Zmagnetizování vody

Ačkoli je technologie magnetizování vody relativně stará (prvá magnetizace vody byla vyzkoušena v roce 1936 pro odstranění inkrustací z vody čerpané na úpatí Vesuvu), stále je poměrně aktuální. Momentálně zejména díky výzkumu vlivu pití magnetizované vody na lidské zdraví. Tato metoda je založená na časově limitované změně krystalické struktury minerálů přítomných v protékající vodě. Minerály s takto pozměněnou krystalickou

strukturou pak vykazují rozdílné vlastnosti než v přirozeném stavu. U vápníku a hořčíku je to pak pozměněná schopnost tvorby inkrustací, jednoho z nejčastějších problémů spojených s tvrdostí vody. K této fyzikální změně v uspořádání krystalické struktury dochází průtokem vody přes dostatečně silné magnetické pole. Toto magnetické pole je možné vytvořit působením úměrně silného permanentního magnetu, jehož životnost je však omezena (v praxi údajně minimálně 30 let). Častější alternativou je pak vytvoření magnetického pole pomocí elektromagnetů. Pro stejné účely jsou nabízena i zařízení vybavená komorou, opatřenou dvěma kovy, tvořícími elektrochemický článek. Dalším zařízením jsou tzv. pulsní jednotky, vybavené dvěma ocelovými elektrodami napojenými na zdroj elektrického proudu. V úvodu bylo řečeno, že změna krystalické struktury je časově omezena. V případě ovlivnění tvrdosti vody je údajně zmagnetizovaná voda schopna 20 – 24 hodin nevyučovat vodní kámen, starší povlaky vodního kamene je pak schopna rozpouštět po dobu 8 – 12 hodin. [62]

Předností magnetické úpravy vody je jednoduchá montáž bez narušení celistvosti potrubí, nulová tlaková ztráta, žádná nebo velmi malá spotřeba elektrické energie, neměnné chemické složení vody – zachovány požadavky na pitnou vodu.

Nevýhodou magnetizace je, že řeší pouze jeden z problémů spojených s tvrdostí vody. Navíc není útlum tvorby úsad permanentní, což pro některé obory může být nepříjemné. Účinnost magnetizování také nebývá vždy stejná, u rozdílných druhů vod není konstantní. Záleží totiž na mnoha proměnných jako je pH vody, tlak vody, rychlost vody, délka působení magnetického pole a zejména teplota vody.[70],[71],[72]

Co se týče vlivu na zdraví člověka, hodnocení zdravotních účinků magnetizované vody je nejasné. K zaujetí kvalifikovaného stanoviska stále chybí dostatek prověřených dat.[62], [71]

### 4.3 Aktivní uhlí (AU)

Je nejstarším a nejpoužívanějším vodárenským adsorbentem. Principem adsorpce je tvorba dynamické rovnováhy mezi koncentrací rozpuštěné látky (adsorbátu) v kapalně fázi a na povrchu tuhé fáze (adsorbentu). Filtrace sloupcem AU je vhodná především na separaci nízkomolekulárních organických i anorganických nepolárních látek, včetně biologicky odbouratelného organického uhlíku. AU příznivě ovlivňuje sensorické vlastnosti pitné vody. Snižuje koncentrace nejen mnoha organických kontaminantů vč. specifických



organických látek, vodních organismů a jejich metabolitů, ale i těžkých kovů, chloru a jeho organických sloučenin. Přednostně se sorbují nepolární sloučeniny. Důvod vysoké a mnohostranné účinnosti AU je v jeho struktuře. AU je prostoupeno miliony jemných pórů a kapilár s aktivní plochou v rozmezí 800 - 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

Jedna kávová lžička aktivního uhlí tak představuje plochu jednoho fotbalového hřiště.

Tento vnitřní povrch dává aktivnímu uhlí jedinečnou schopnost adsorbovat široký rozsah složek z kapalné (i plynné) fáze. Podstatou účinků aktivního uhlí je fyzikální adsorpce, založená na působení van der Waalsových sil na povrchu AU (adsorbentu). Jestliže molekuly adsorbátu nezůstávají pouze na povrchu, ale vnikají až do struktury adsorbentu – někdy až mezi atomy jeho krystalové mřížky – dochází mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu až k chemické reakci. Takto vzniklá vazba je proto mnohem silnější než při fyzikální adsorpci. Tento druhý základní typ adsorpce se nazývá chemisorpce.

Vyráběny jsou tři druhy AU:

Práškové (90 % částic je <0,18 mm). Používá se sporadicky na komunálních úpravách vody, především při řešení krizových stavů kvality vody.

Zrněné (granulované) (90 % částic nad 0,18 mm). Používá se ve vodních filtrech, hrubě zrněné AU (2 až 5 mm) i pro čištění vzduchu.

Tkaninové a extrudované formy AU jsou používány pro čištění vzduchu a plynů.

Aktivní uhlí je běžně používáno k odstraňování pachutí, zápachů, zabarvení, ropných látek, DDT, benzenu, toluenu, xylynu, pesticidů, chloru a jeho produktů, těžkých kovů a řady dalších kontaminantů. Míra účinnosti všech těchto procesů je více či méně ovlivněna mnoha dalšími fyzikálními a chemickými vlastnostmi vody. Tak např. těžké kovy jsou aktivním uhlím odstraňovány lépe při vyšším pH i KNK<sub>4,5</sub>, vyšší teplotě i vyšší hodnotě CHSK<sub>Mn</sub>.

AU se vyrábí z černého uhlí, dřeva, kokosových vláken. Pro potřeby vodárenství je však nejlepší volbou aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí, jde zejména o správný poměr mezi transportními póry a mikropóry. [62],[73]

#### 4.4 Iontová výměna

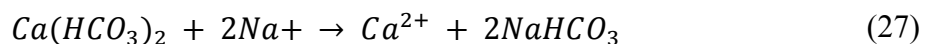
Proces nazývaný iontovýměnná sorpce byl objeven roku 1850 jako vlastnost některých přirozených zemin. Průmyslově se využívá již od roku 1920. I přes své stáří je tato technologie momentálně jednou z nejpoužívanějších možností, jak za relativně malé náklady upravit tvrdost vody v potravinářských i jiných provozech. Mezi její hlavní

výhody patří fakt, že díky zpětnému doplňování iontů (u „změkčování vody“ sodíku) se výrazně nemění celková mineralizace vody, což má pozitivní dopad na senzorké vlastnosti vody. Takto „změkčená“ voda navíc nezpůsobuje korozi potrubí a přitom výrazně snižuje tvorbu vodních úsad.

Princip této technologie spočívá ve filtraci vody přes měniče iontů (nazývané též iontoměníče či ionexy). Tyto měniče iontů jsou momentálně nejčastěji tvořeny organickými polymerními sloučeninami (pryskyřicemi) s prostorovou strukturou vzniklou zesíťtím lineárních řetězců příčnými vazbami a mají podobu drobných kuliček o velikosti 0,3-1,5 mm. Takto syntetizované pryskyřice nesou na svém skeletu funkční skupiny schopné měnit na sobě vázané ionty za ionty stejného náboje v roztoku, který přes ně prochází. Pro použití iontové výměny ke „změkčení“ vody jsou zaměňovány ionty sodíku navázané na měniči iontů za ionty vápníku a hořčíku ve vodě.

Podle toho jaké ionty na svém skeletu měniče iontů nesou, je můžeme rozdělit do dvou základních skupin: měnič aniontů (anex), měnič kationtů (katex). Výrobci ionexů k této základní charakteristice a označení (zpravidla A či C) přiřazují ještě další písemné či číselné znaky, blíže určující další účely či vhodnost použití.

Pro odstranění vápníku a hořčíku je používáno silně kyselého katexu. Na něm se kumulují zachycené ionty a vyměňují ionty sodíku až do jeho vyčerpání.



Poté se musí katex regenerovat, aby odstranil přítomné vápenaté a hořečnaté ionty a přijal kationty sodíku pro další úpravu vody. To se děje pomocí protiproudého proplachování a následným proplachováním solným roztokem NaCl v takzvané regenerační fázi. Z tohoto roztoku jsou pak sodné kationty opět navázány na katex. Vyčerpanost katexu a tím i nutnost regenerační fáze se u přístrojů pro doúpravu vod odvozuje automaticky od protečeného množství vody a zadané hodnoty tvrdosti vody, což zajišťuje nenáročnost pro obsluhu. Kdybychom však chtěli znát přesnější účinnost jednoho pracovního cyklu, dala by se detekovat pomocí měření koncentrací průchozích iontů. Platí totiž, že po zachycení určitého množství kationtů z upravované vody se hmota katexu vyčerpá a ve výstupní vodě se objeví kationty, které jsou na hmotě nejslaběji vázané (mají vůči katexové hmotě malou afinitu). Pořadí afinit běžných kationtů je úměrné jejich náboji a tedy v klesajícím pořadí:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ .

Indikace příslušného kationtu ve výstupní vodě by nám pak ukázala vyčerpání katexu.

Dříve byla diskutovaným tématem zvýšená korozivita změkčované vody spojená s uvolňováním škodlivých látek z potrubí do vody. U technologie iontové výměny však byl tento problém vyvrácen v několika studiích.[62],[77],[76],[75],[74]

## ZÁVĚR

V potravinářství je velmi důležité znát kvalitu všech vstupních surovin, jelikož úzce souvisí s kvalitou výsledného produktu. Z tohoto pohledu je tedy vhodné znát i kvalitu vody, kterou v potravinářství používáme. A to jak vody, která se zapracovává do výsledného produktu, tak i technických vod používaných k sanitaci, vaření, chlazení atd. Z práce vyplívá, že kvalita těchto vod je v ČR ošetřena vyhláškou viz kapitola: **1.8**. Touto vyhláškou je ošetřena i koncentrace vápníku a hořčíku v pitné vodě. Tedy dvou marginálních složek tvořících tzv. tvrdost vody. Tvrdost vody je často spojována s tvorbou vodního kamene, zde je však vhodné zdůraznit, že tvorba vodních úsad neboli vodního kamene je spojena spíše s nedodržením vápenato-uhličitanové rovnováhy než s množstvím vápenatých a hořečnatých iontů, jak se snaží práce nastínit. Ukazuje se, že koncentrace těchto dvou prvků ve vodě má vliv na celou řadu potravinářských a gastronomických provozů. Avšak v některých případech je krátkozraké hodnotit v tomto ohledu pouze sumární koncentraci těchto dvou iontů (definice tvrdosti vody). Mnohdy je mnohem důležitější, na jaké látky jsou tyto prvky navázány, či v jakém jsou mezi sebou poměru. Mnohdy může být také matoucí nejednotnost jednotek, ve kterých se tvrdost vody vyjadřuje. Pro přesnější představu o vlastnostech vody je proto vhodné znát přímo koncentrace vápníku a hořčíku v mmol/l, popřípadě neutralizační kapacitu a formy oxidu uhličitého. S těmito údaji už jsme schopni odhadnout přesněji vlastnosti vody ve smyslu projevu tvrdé či měkké vody. Samozřejmě je na zvážení, jestli takto přesné (a mnohdy nákladné) výsledky znát potřebujeme a jestli se nespokojíme s méně přesnými odhady vlastností vody, vycházející z komerčních testů, či teoretických výpočtů založených na pH, obsahu oxidu uhličitého atd.

Pokud se rozhodneme používanou vodu upravit, ať už z důvodů senzorkého ovlivnění, zdravotních účinků minerálů ve vodě či dodržení vápenato-uhličitanové rovnováhy, existuje několik způsobů, jak koncentraci iontů ve vodě a tím i vlastnosti této vody změnit. Momentálně nejpoužívanější metodou je iontová výměna. Z práce dále vyplívá že při jakékoliv úpravě vody je důležité, zvolit vhodnou technologii tak, aby byly zachovány požadavky na pitnou vodu, která je pro zpracování pokrmů nutností.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. PITTER, P. Hydrochemie. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
2. Thomas Clark. In: *Theodora* [online]. [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: [http://www.theodora.com/encyclopedia/c2/thomas\\_clark.html](http://www.theodora.com/encyclopedia/c2/thomas_clark.html)
3. Clark Thomas: Complete Dictionary of Scientific Biography. In: *Encyclopedia* [online].[2008] [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830900911.html>.
4. PIVOKONSKÝ, Martin. Tvorba suspenze při úpravě vody: teorie a praxe. Vyd. 1. Líbeznice: Medim, 2011, 218 s. ISBN 978-808-7140-185.
5. VELÍŠEK, Jan. Chemie potravin. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009, 623 s. ISBN 978-808-6659-176.
6. Základní technologie (do)úpravy pitných vod v místě spotřeby. In: *Konzultační den SZÚ Problematika „vodních filtrů“ a úpravy pitné vody v místě spotřeby* [online]. 2005 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: [http://filtry.ic.cz/Michal\\_prezentace%20seminar%20SZU.pdf](http://filtry.ic.cz/Michal_prezentace%20seminar%20SZU.pdf).
7. Koroze ve vodách. *Vscht* [online]. 2008 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/p\\_vody.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/p_vody.htm)[http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/p\\_vody.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/p_vody.htm)
8. FALCONE, R.A., A. FALGIANI, B. PARISSÉ a M. PETITTA. Chemical and isotopic multi-tracing for groundwater conceptual model of carbonate aquifer (Gran Sasso INFN underground laboratory – central Italy). *Journal of hydrology* [online]. Amsterdam: North-holland Publishing Company, 2008, roč. 357, č. 3 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169408002552>
9. ED, Ed.-in-chief David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data*. 86th ed. Boca Raton, Fla. [u.a.]: Taylor, 2005. ISBN 08-493-0486-5.
10. ŠAMÁNKOVÁ, M. Studium interakcí infiltračních vod na kontaktu ostění tunelu a horninového prostředí (tunel Panenská, Petrovice) [online]. 2009 [cit. 2012-05-06].

- Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: <[http://is.muni.cz/th/211348/prif\\_b/](http://is.muni.cz/th/211348/prif_b/)>.
11. NOVÁK, P. Návrh nových ochranných pásem vodních zdrojů a zón diferencované ochrany půdy a vody v GIS, Vědecké práce VÚMOP 2000, Praha, 2000
  12. TĚHLÍK, V. Mleté vápence. Studie VÚSTAH Brno, 2010
  13. Vyhláška 252/2004Sb: Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu. 2004
  14. Přípravky pro testování vody pro sladkovodní akvárium. *Dajanapet* [online]. 2001 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://www.dajanapet.cz/produkty/cz/akvarium-1/kh-test-kit/>
  15. KUBÁŇ, V. On-line metody úpravy a zpracování vzorků v atomové spektrometrii. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii: [seminář]*. [Praha: Česká společnost chemická], 2007, s. 61-73. DOI: 978-80-86238-33-3.
  16. DAVÍDEK, J. a kol. Laboratorní příručka analýzy potravin. 1. vyd. Praha: SNTL, 1977. 718 s.
  17. ROZKOŠOVÁ, Z. *Metoda č.9: Společné chelatometrické stanovení Ca a Mg chelatonem 3*. Přerov, 2006.
  18. VÁVROVÁ, J. Plamenová fotometrie. In: *Datový standart MZČR* [online]. 2010 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: [http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD\\_DS4/hypertext/JVABN.htm](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS4/hypertext/JVABN.htm)
  19. DOČEKAL, B. Atomová absorpční spektrometrie s využitím laserových diod. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii: [seminář]*. [Praha: Česká společnost chemická], 2007, s. 3-11. DOI: 978-80-86238-33-3.
  20. HEITMANN, U. Principles and applications of high-resolution continuum source AAS. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii: [seminář]*. [Praha: Česká společnost chemická], 2007, s. 16-45. DOI: 978-80-86238-33-3.
  21. ČERNOHORSKÝ, Tomáš. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-719-4114-X.
  22. BOHDÁLKOVÁ, V. *Využití techniky ICP-MS v analytice životního prostředí a její možnosti při stanovení křemíku ve vodách*. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUTBR, Fakulta chemická.

23. DOČEKAL, B. Detektory v atomové absorpční spektrometrii. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii: [seminář]*. [Praha: Česká společnost chemická], 2007, s. 11-16. DOI: 978-80-86238-33-3.
24. VYŇUCHALOVÁ, L. *Stanovení minerálních látek a těžkých kovů v obilovinách a rýži*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB, Fakulta technologická.
25. DAVÍDEK, J. *Laboratorní příručka analýzy potravin*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-830-77.
26. KOMÁREK, J. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2000, 85 s. ISBN 80-210-2500-X.
27. DRAŠNAR, J. *E-museum - povídání nejen o minerálech a historii jejich dobývání* [online]. © 2000 - 2012 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://www.museum.mineral.cz/>
28. NĚMCOVÁ, I., L. ČERMÁKOVÁ a P. RYCHLOVSKÝ. *Spektroskopické analytické metody I*. Praha: Karolinum, 1997.
29. NĚMCOVÁ, I., P. ENGST a I. JELÍNEK. *Spektroskopické analytické metody II*. Praha: Karolinum, 1998.
30. ČSN 75 7372. *Jakost vod - Stanovení zásadové (neutralizační) kapacity (ZNK)*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
31. ČSN EN ISO 9963-1. *Jakost vod - Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK)*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
32. HORÁKOVÁ, M. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986, 389 s. ISBN 39275.
33. KOŽÍŠEK, F. *Zdravotní rizika pití demineralizované vody*. Praha: Státní zdravotní ústav, 2001. Dostupné z: <http://filtry.ic.cz/Zdravotni%20rizika%20piti%20demi%20vody.pdf>
34. STRNADOVÁ, N. a D. MATĚJKOVÁ. Využití sorpčních materiálů pro odstraňování As a Ni z vod. In: *Acta Montanistica Slovaca*. Košice, 2005, s. 263-271. ISSN 1335-1788.
35. KOŽÍŠEK, F. *Zdravotní význam "Tvrlosti" pitné vody*. 3. aktualizované vydání. Praha: Státní zdravotní ústav, 2003. Dostupné z: <http://www.vak.cz/soubory/tvrдост.pdf>.

36. KYNCL, M. Možnosti zvyšování obsahu hořčíku v pitné vodě. In: Sborník vědeckých prací. Řada hornicko-geologická. Ostrava, 2002, s. 9-12. ISSN 0474-8476. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/32752>.
37. BRAGG, P.C. a P. BRAGGOVÁ. *Šokující pravda o vodě*. Praha: Fontána, 1998. ISBN 80-86179-06-0.
38. SABATIER, M., M.J. ARNAUD, P. KASTENMAYER, A. RYTZ, D.V. BARCLAY. *Meal effect on magnesium bioavailability from mineral water in healthy women*. Am. J. Clin. Nutr. 2002, č.75.
39. SNYDER, P. The Effect Of Water Quality On Food. *HITM: food science safety and HACCP training and certification provider* [online]. 2002 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://www.hi-tm.com/Documents/Chem-h2o.html>
40. SNYDER, P. *HITM: food science safety and HACCP training and certification provider* [online]. © 1995-2012 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://www.hi-tm.com>
41. GROHMANN, A. *Vier Rezepte fur Triknwasser*. Berlin:Umweltbundesamt – WaBoLu Institut, 1997.
42. UZOGARA, STELLA G., IAN D. MORTON a J. W. DANIEL. Effect of water hardness on cooking characteristics of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) seeds. *International Journal of Food Science*. 1992, roč. 27, č. 1, s. 49-55. ISSN 09505423. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1992.tb01177.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.1992.tb01177.x>
43. LAVOVÁ, M., V. DUCKOVÁ, M ČANIGOVÁ a M KROČKO. Enterococci And Their Ability Live Out Activity Of Sanitation Detergents. *Potravinárstvo*. 2001, č. 4, s. 42-44.
44. KADLECOVÁ, H. *Stanovení a význam vápníku v dětské výživě*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB, Fakulta technologická.
45. The effects of hard water and soft water on bread. *Bakers Journal*. 2001, č. 9.
46. ADAM, R. *Nové trendy ve výrobě kynutého pečiva a chleba*. Zlín, 2010. Bakalářské práce. UTB, Fakulta technologická.
47. GONDOVÁ, B. *Mikrobiologická kvalita sušených pekařských směsí*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB, Fakulta technologická.



48. PŘÍHODA, J., P. HUMPOLÍKOVÁ a D. NOVOTNÁ. *Základy pekárenské technologie*. Vyd. 1. Praha: Pekař a cukrář, 2003, 363 s. ISBN 80-902-9221-6.
49. HÝBLOVÁ, Z. *Nutriční význam a technologie výroby těstovin*. Zlín, 2008. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
50. LOSOVÁ, J. *Vliv surovinového složení na jakost těstovin*. Zlín, 2006. Diplomová práce. UTB, Fakulta technologická.
51. NAVRÁTILOVÁ, K. *Výroba plnotučné hořčice s využitím kurkumy*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
52. STÍSKALOVÁ, I. *Výroba tradičních českých lihovin*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
53. FRKALOVÁ, Z. *Výroba piva, změny a perspektivy po vstupu do EU*. Zlín, 2007. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
54. CHLÁDEK, Ladislav. *Pivovarnictví*. 1. vyd. Praha: Grada, 2007, 207 s. Řemesla, tradice, technika. ISBN 978-802-4716-169.
55. KOLMANOVÁ, I. *Nutriční hodnota piv vyrobených různou technologií*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
56. BASAŘOVÁ, Gabriela. *Pivovarství: teorie a praxe výroby piva*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010, 863 s. ISBN 978-80-7080-734-7
57. ZÝBRT, Věnek. *Velká kniha piva: vše o pivu*. 1. vyd. Olomouc: Rubico, 2005, 287 s. ISBN 80-734-6054-8.
58. STEHLÍKOVÁ, J. *Organoleptické vlastnosti piva z hlediska degustátorů a běžných konzumentů, změny při stárnutí*. Zlín, 2006. Diplomová práce. UTB, Fakulta technologická.
59. KUTAL, T a M. PODHOLA. *Použití reverzní osmózy pro odstranění směsné kontaminace z podzemní vody: Pilotní testy na lokalitě pražská plynárenská*. 15.9.2005. Dostupné z: <http://ekosystem.eu/vav/x/5.htm>
60. PIVONKOVSKÝ, M., L. PIVONKOVSKÁ, P. BUBÁKOVÁ a V. JANDA. *Úprava vody s obsahem huminových látek*. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2010, č. 104, s. 1015-1022. ISSN 0009-2770. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_11\\_1015-1022.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf)
61. HONZAJKOVÁ, Z., M. KUBAL, M. PODHOLA, T. PATOČKA, M. ŠÍR a P. KOCOUREK. *Membránové technologie a jejich použití při čištění podzemních vod a skládkových výluhů*. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2011, č.

- 105, s. 245-250. ISSN 0009-2770. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_04\\_245-250.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_04_245-250.pdf)
62. MICHEK, V. a A. DAŘÍČKOVÁ. Základní technologie (do)úpravy pitných vod v místě spotřeby. Čs. asociace vodárenských expertů Aqua Aurea, společnost s r.o., 15.11.2005. Dostupné z: [http://filtry.ic.cz/Michek\\_prezentace%20seminar%20SZU.pdf](http://filtry.ic.cz/Michek_prezentace%20seminar%20SZU.pdf)
63. JAPOUNTICH, A.D. A comparison of two nano-sized particle air filtration tests in diameterrange of 10 to 400 nanometers. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006, č. 9, s. 93-107.
64. JAŠÍKOVÁ, D., M. KOTEK, P. ŠIDLOF, J. HRŮZA a V. KOPECKÝ. Vyhodnocování nanofiltrů vizualizačními metodami. In: *Nanocon 2009*. Rožnov pod Radhoštěm, 2009, s. 16-26. ISBN 978-80-87294-12-3. Dostupné z: [http://www.nanocon.cz/files/proceedings/nanocon\\_09/Lists/Papers/016.pdf](http://www.nanocon.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/016.pdf)
65. VEJROSTA, K. *Úprava vody pro výrobu páry*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. UTB, Fakulta technologická.
66. *Úprava vod v energetice*. Pardubice: EKONOX, 1997.
67. KOPÁČEK. Technologie úpravy pitné a provozní vody. In: *Katedra biologie ekosystémů* [online]. © 2011 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: [http://kbe.prf.jcu.cz/files/prednasky/Technologie\\_ZP/uprava\\_vod.pdf](http://kbe.prf.jcu.cz/files/prednasky/Technologie_ZP/uprava_vod.pdf)
68. Reverzní osmóza. CULLIGAN CZECH S.R.O. *Úprava vody, čištění vody - Culligan.cz* [online]. ©2011 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://www.culligan.cz/reverzni-osmoza/>
69. ČUDA, P., P. POSPÍŠIL a J. TENGLEROVÁ. Reverseosmosis in watertreatment for boilers. *Desalination: The Second Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries*. 2006, č. 198, s. 41-46.
70. ALIMI, F., M. TLILI, C. GABRIELLI a M. GEORGES. Effect of magnetic water treatment on homogeneous a heterogeneous precipitation of calcium carbonate. *Water research*. Oxford: Pergamon Press, 2006, č. 40, s. 1941-1950. ISSN 0043-1354. Dostupné z: [http://www.water-land.co.uk/sdarticle\[4\].pdf](http://www.water-land.co.uk/sdarticle[4].pdf)
71. WANG, S.S., M.CH. CHANG, H.CH. CHANG, M.H. CHANG a C.Y. TAI. Growth Behavior of Aragonite under the Influence of Magnetic Field, Temperature, and Impurity. *Industrial and engineering chemistry*. Washington: American Chemical Society, 2012, č. 1, 1041 -1049. ISSN 0196-4313.

72. GRÝTA, M. The influence of magnetic water treatment on CaCO<sub>3</sub> scale formation in membrane distillation proces. *Separation and purification technology*. 2011, č. 80, s. 293-299.
73. KOPECKÝ, J. Aktivní uhlí – technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vh*. 2003, č. 7, s. 183-185. Dostupné z: <http://www.jako.cz/VH7-2003-AktivniUhli-valid-030709.pdf>
74. SORG, T.J., M.R. SCHOCK a D.A. LYTLE. Změkčování metodou iontové výměny: účinek na koncentrace kovů:. *Journal American Water Works Association*. 1999, č. 8, s. 85-97.
75. HARRISON, J.F. Rozdíl mezi měkkou a měkčenou vodou: Proč přírodní měkká voda a měkčená voda není totéž. TRENDCZECH S.R.O. *Aquaoptimal* [online]. 2010 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z: <http://trendczech.webnode.cz/news/rozdil-mezi-mekkou-a-mekcenou-vodou/>
76. HÜBNER, Pavel. *Úprava vody pro průmyslové účely*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 132 s. ISBN 80-708-0624-9.
77. STRNADOVÁ, N., O. DOUBEK a J RACLAVSKÝ. Odstraňování síranů z průmyslových vod. In: *Konference Odpadní vody*. Mladá Boleslav, 2001, s. 258-262.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

°C	stupně celsia
°Clark	anglické stupně
°F	francouzské stupně
°něm, °DH	německé stupně
A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
c	koncentrace
$c_r(\text{H}_2\text{CO}_3)$	rovnovážný oxid uhličitý
DH	doporučená hodnota
EDTA	kyselina ethylendiamino-tetraoctová
FIA	Průtoková injekční analýza
GH	celková tvrdost
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
$I_s$	index nasycení
KH	uhličitanová tvrdost
KNK	kyselinová neutralizační kapacita
MF	mikrofiltrace
mg/l	miligram na litr
MH	mezní hodnota
$\text{mmol l}^{-1}$	milimol na litr
MPa	megapascal
Mr	Molární hmotnost
mval	milivaly
NF	nanofiltrace
NKH	stálá tvrdost
NMH	nejmenší mezní hodnota
$\text{pH}_k$	kritická hodnota pH
ppm	pars per milion
$\text{RI}_s$	index stability
SCFA	průtoková analýza se segmentovaným tokem kapaliny

---

SIA	Sekvenční injekční analýza
TIC, C <sub>anorg.</sub>	veškerý anorganický uhlík
UF	ultrafiltrace
ZNK	zásadová neutralizační kapacita

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1.: Vodní kámen.....	13
Obr. 2: Příklad výstupního grafu počítaného z hodnot $I_s$ a $RIs$ .....	20
Obr. 3: Příklad typického píku .....	27
Obr. 5.: Typická kalibrační křivka pro vápník .....	35
Obr. 6.: Typická kalibrační křivka pro hořčík.....	35
Obr. 7: Princip filtrace.....	59
Obr. 8: Tlakový spád na nanofiltrační membráně.....	59
Obr. 9 Klesající účinnost filtrace .....	60
Obr. 10 Defekty na nanofiltru .....	60
Obr. 11: A) osmotický tlak, B) osmotická rovnováha, C) reverzní osmóza.....	61
Obr. 12: Rozdíl mezi osmózou a reverzní osmózou .....	62

**SEZNAM TABULEK**

Tab.1: Koncentrace Ca a Mg u vybraných vod.....	12
Tab.2: Vztahy mezi jednotkami tvrdosti vody.....	16
Tab.3: Kategorizace tvrdosti vody .....	17
Tab.4: Vliv $I_{s}aRI_{s}$ na vlastnosti vody.....	19
Tab.5: Vybrané požadavky na pitnou vodu .....	24
Tab. 6: Vlnové délky pro stanovení Ca a Mg pomocí AAS .....	35
Tab.7: Stanovení hydrogenuhličitanů a uhličitanů.....	41
Tab.8: Vliv tvrdosti vody na účinnost <b>alkalického</b> sanitačního roztoku.....	51
Tab.9: Vliv tvrdosti vody na účinnost <b>kyselého</b> sanitačního roztoku.....	51
Tab.10: Vliv tvrdosti vody na kynutí těsta.....	53
Tab.11: Účinnost separačních membrán .....	57
Tab.12: Materiály na separační membrány .....	58

## REJSTŘÍK

### A

acidita, 37  
Agresivita vody, 12  
Aktivní uhlí, 63  
alkalita, 37

### B

biovyžitelnost, 47

### C

Celková tvrdost, 14  
CO<sub>2</sub>, 40

### D

Definice, 10  
Desalinace, 56

### F

fermentace těsta, 53  
fotometrie, 32

### H

Hygienické limity, 24

### Ch

chelatometrická titrace, 28

### I

**Index nasycení**, 19  
**Index stability**, 19  
iontovýměnná sorpce, 64

### K

KNK, 37  
kotelního kámen, 13  
**kritické hodnoty pH**, 20

### M

mechanické odstranění, 56  
Mikrofiltrace, 57  
mramorová zkouška, 43

### N

Nanofiltrace, 58

### R

Reverzní osmóza, 61

### S

Senzorické vlastnosti vody, 11  
soap - test, 14  
spektrometrie, 32  
**Srážecí potenciál**, 20  
Stabilizace vody, 18

### T

**Tillmansův diagram**, 19  
Tvorba inkrustací, 11  
Tvrdost přechodná, 13  
Tvrdost trvalá, 14

### V

Vápenato-uhličitanová rovnováha, 17  
var, 49  
Vodní kámen, 13  
vstřebatelnost, 47



Vybrané požadavky na pitnou vodu, 24

ZNK, 37

## **Z**

Zmagnetizování vody, 62