

Stanovení vybraných polutantů ve vodním prostředí řeky Bečvy

Bc. Šárka Dvorníková

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Šárka Dvorníková
Osobní číslo: T22322
Studijní program: N0712A030001 Environmentální inženýrství
Forma studia: Kombinovaná
Téma práce: Stanovení vybraných polutantů ve vodním prostředí řeky Bečvy

Zásady pro vypracování

- Provedte literární rešerši o znečištění povrchových vod vybranými polutanty
 - Charakterizujte znečištění pomocí naměření základních parametrů vybranými metodami v řece Bečvě
 - Optimalizujte stanovení vybraných polutantů pomocí různých metod
 - Optimalizujte měření na přístroji atomové absorpční spektrometrie pro vybrané prvky
 - Naměřená data logicky zpracujte a kriticky zhodnotte
-

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

1. NIKINMAA, Mikko. *AN INTRODUCTION TO AQUATIC TOXICOLOGY*. Waltham: Academic Press, 2014. ISBN 978-0-12-411574-3.
2. CSUROS, Maria a Csaba CSUROS. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. ISBN 1-56670-572-x.
3. GUPTA, Abhik. *Heavy Metal and Metalloid Contamination of Surface and Underground Water: Environmental, Policy, and Ethical Issues*. Boca Raton: CRC Press, 2021, 278 s. ISBN 9780429198373.
4. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 6. února 2024

Příloha č. 4 – Prohlášení autorky DP

**PROHLÁŠENÍ AUTORKY
DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studentky:

.....
podpis studentky

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá kvalitou povrchových vod. Zaměřuje se na polutanty, které mohou její kvalitu zhoršovat.

Konkrétně řeší znečištění povrchové vody v řece Bečva od Grymovského mostu po čističku odpadních vod za městem Přerov. Odběry vzorků probíhaly na 4 místech, jež vykreslují zatížení povrchové vody městskou zástavbou, přítomností nemocnice, průmyslem a dále výpustí vyčištěné vody z čistírny odpadních vod. Ve vodě je analyzováno pH, elektrická vodivost, chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou, celkové železo, nerozpuštěné látky, rozpuštěné anorganické soli, fluoridy, chloridy, sírany, křemík spektrofotometricky. Za pomoci atomové absorpční spektroskopie se stanovoval arsen, kadmium, chrom, měď, rtuť, mangan, nikl, olovo, vanad, zinek, hliník, sodík, vápník, hořčík, draslík. Pro analýzu křemíku pomocí AAS byla provedena optimalizace přístroje. Dle výsledků měření je nejlepší využití modifikátoru, teploty pyrolýzy 1200 °C a teploty atomizace 2500 °C s tímto bylo dosaženo meze detekce 43,5 µg/l.

Celkové znečištění vody bylo hodnoceno pomocí vypočteného indexu znečištění WPI.

Klíčová slova: povrchová voda, AAS, kovy, křemík, znečištění, analýza, UV-VIS

ABSTRACT

This thesis deals with surface water quality. The work focuses on pollutants that deteriorate the water quality.

Specifically, it deals with the surface water pollution in the Bečva River from the Grymovs Bridge to the wastewater treatment plant behind the town of Přerov. Samples were taken at 4 locations, representing environmental pollution of surface water from urban development, hospital activities, industrial areas, and the drainage of treated water from a wastewater treatment plant. The basic physical-chemical parameters are analyzed in water samples, such as pH, electrical conductivity, chemical oxygen consumption by the dichromate method, total iron, undissolved substances, dissolved inorganic salts, fluorides, chlorides, sulfates and silicon spectrophotometrically. The metals, including arsenic, cadmium, chromium, copper, mercury, manganese, nickel, lead, vanadium, zinc, aluminium, sodium, calcium, magnesium, and potassium, are analyzed using atomic absorption spectrometry. Instrument optimization was performed for silicon analysis using electrothermal atomic absorption

spectroscopy. According to the measurement result, the best use of the modifier was a pyrolysis temperature of 1200 degrees Celsius and an atomization temperature of 2500 degrees Celsius. In addition, the detection limit was determined to be 43.5 µg/L. Total water pollution was evaluated using the calculated WPI pollution index.

Keywords: surface water, AAS, metals, silicon, environmental pollution, analysis, UV-VIS

Ráda bych poděkovala Ing. Štěpánu Vinterovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné rady při psaní mé diplomové práce. Velké dík patří mému manželovi, dcerkám, mamince a zbytku rodiny, za to že po celou dobu stáli při mě. V neposlední řada děkuji i svému vedoucímu Ing. Zdeňkovi Konvičkovi a celému mému pracovnímu kolektivu.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POVRCHOVÉ VODY	13
1.1 KVALITA POVRCHOVÝCH VOD.....	13
1.2 ZNEČIŠTĚNÍ POVRCHOVÉ VODY	13
1.2.1 Zdroje znečištění povrchových vod	14
1.3 VYBRANÉ PARAMETRY ZNEČIŠTŮJÍCÍ POVRCHOVÉ VODY	15
1.3.1 Fyzikálně - chemické parametry	15
1.3.2 Kovy.....	26
1.3.3 Organokovy.....	45
1.4 VYBRANÉ OSTATNÍ LÁTKY OBSAŽENÉ V POVRCHOVÉ VODĚ	47
1.5 KONKRÉTNÍ HODNOTY NĚKTERÝCH KOVOVÝCH POLUTANTŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH	51
2 ANALÝZA POVRCHOVÝCH VOD	55
2.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	55
2.1.1 Instrumentace AAS	55
2.1.2 AAS s elektrotermickou atomizací v grafitové peci (ETAAS).....	58
2.2 UV/VIS.....	61
II PRAKTICKÁ ČÁST	62
3 ODBĚR VZORKU	63
3.1 BEČVA.....	63
3.2 ODBĚROVÁ MÍSTA	64
3.3 POSTUP ODBĚRU VZORKŮ	64
3.4 PODMÍNKY A OZNAČENÍ JEDNOTLIVÝCH ODBĚRŮ	65
4 STANOVENÍ VYBRANÝCH POLUTANTŮ VE VZORCÍCH VODY	67
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	67
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	68
4.3 PH	69
4.4 KONDUKTIVITA	70
4.5 CHSK _{CR}	70
4.6 CELKOVÉ ŽELEZO	70
4.7 NEROZPUŠTĚNÉ LÁTKY (NL)	70
4.8 ROZPUŠTĚNÉ LÁTKY ŽÍHANÉ (RL ₅₅₀)	71
4.9 FLUORIDY	71
4.10 CHLORIDY	72

4.11	SÍRANY.....	72
4.12	SPEKTROMETRICKÉ STANOVENÍ KŘEMÍKU.....	73
4.13	MĚŘENÍ KOVŮ POMOCÍ AAS	73
4.14	OPTIMALIZACE METODY MĚŘENÍ KŘEMÍKU POMOCÍ ETAAS	75
4.15	STANOVENÍ LOD A LOQ, NEJISTOTY STANOVENÍ, MÍRY PRAVDIVOSTI.....	76
5	INDEX ZNEČIŠTĚNÍ VODY (WPI)	78
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	80
6.1	VÝSLEDKY FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH ANALÝZ	80
6.2	VÝSLEDKY ANALÝZ KOVŮ	83
6.3	MĚŘENÍ KŘEMÍKU	86
6.3.1	Optimalizace	86
6.3.2	Kalibrace	88
6.3.3	Výsledky	88
6.3.4	Míra pravdivosti výsledku.....	90
6.4	WPI.....	90
	ZÁVĚR	92
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	94
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	99
	SEZNAM OBRÁZKŮ	107
	SEZNAM TABULEK.....	108

ÚVOD

Čistá voda je důležitá pro život všech složek přírody i člověka. Bez vody by nebyl život. Kvalita a čistota nejen povrchových vod je v poslední době hodně probírané a řešené téma. Na čistotu vod má velký vliv lidská činnost ve všem možných odvětvích. Může jít o zemědělské hospodaření od drobných pěstitelů na svých zahrádkách, až po velké zemědělské podniky obhospodařující velká území (hnojení, postřiky proti škůdcům a chorobám, změny terénu), nakládání s odpady (třídění, ukládání odpadu na k tomu určená místa nebo zakládání „černých“ skládek), průmyslovou činnost, zde je vliv jak přímý (vypouštění průmyslových vod), tak nepřímý (vypouštění plynů do atmosféry a následná depozice na půdu a do vod), mimo to může docházet k nečekaným stavům (nehody).

Nemalé problémy si, v této oblasti, neseme z minulosti, kdy se na ekologii, tak nehledělo a hodně negativních vlivů nebylo známo a projeví se, až po nějaké době. V posledních několika desítkách let se, dovoluji si říct, kvality nejen vod, ale i ovzduší, hlavně tedy ve vyspělých státech, zlepšila.

Kvalita vody se stanovuje pomocí nejrůznějších parametrů, fyzikálních a chemických veličin (teplota, pH, konduktivita, obsah solí,...), biologickým znečištěním (saprobity), obsah znečišťujících nebo i toxických látek (organické sloučeniny, kovy).

V posledních letech se začíná více řešit znečištění vod, převážně průmyslových, kovy. Pro analýzu (nejen) kovů ve vodě je vhodná metoda AAS. Převážně u stanovení polokovů touto metodou je důležité provést optimalizaci metody, aby bylo zajištěno nejlepší možné provedení analýzy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVÉ VODY

Povrchové vody jsou vody, které se přirozeně vyskytují na zemském povrchu. Zákon č.254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) tyto vody přesněji definuje jako vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních. [1], [2]

Charakteristické pro povrchové vody je dynamičnost prostředí a nestálost v čase.

Povrchové vody lze dělit podle různých kritérií. Jako základní dělení bychom mohli uvést rozdělení na stojaté (lentické) a tekoucí (lotické) vody. Mezi vody lentické se řadí přirozená vodní díla – jezera, i člověkem vytvořená - rybníky, nádrže, kanály. Druhým možným dělením je rozdělení dle salinity (slanosti), a to na vodu sladkou (řeky, potoky), slanou (moře, oceány) a brakickou (slaností mezi vodou sladkou a slanou, např. u vtoku sladké řeky do moře, kde dochází k „promíchání“ sladké a slané vody). Dále je možno povrchovou vodu dělit dle množství obsažených živin (hlavně dusík, fosfor, huminové kyseliny) a mnoha dalších vlastností. [1], [2]

1.1 Kvalita povrchových vod

Kvalita povrchových vod je, mimo jiné, důležitá pro stabilitu krajiny a zisk pitné vody. Nejen proto je povrchová voda dělena podle technické normy ČSN 75 7221 Kvalita vod – Klasifikace kvality povrchové vody, do pěti tříd podle 65 kritérií sdružených do 5 skupin (obecné, fyzikální a chemické ukazatele, organické látky, kovy a metaloidy, mikrobiologické a biologické ukazatele a radiologické ukazatele). Na základě nejhoršího výsledku je posuzovaná povrchová voda zařazena do jedné z pěti tříd kvality a to: neznečištěná voda, mírně znečištěná voda, znečištěná voda, silně znečištěná voda, velmi silně znečištěná voda. [3], [4]

1.2 Znečištění povrchové vody

Čistá voda je nezbytně důležitá pro lidi i zdravé ekosystémy, proto je důležité znát možné zdroje jejího znečištění. V posledních letech dosahuje znečištění povrchových vod globálních rozměrů. [5]

Pro povrchové vody jsou přirozené ionty K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} . Zvyšující se obsah iontů dusíku a fosforu v povrchových vodách má za následek převážně zemědělství a s ním spojené hnojení.

Nezanedbatelná část povrchových vod je znečištěna i těžkými kovy a jejich sloučeninami, pesticidy, organickými látkami z průmyslových vod a jinými látkami antropogenního původu. [6]

1.2.1 Zdroje znečištění povrchových vod

Nutností zhodnotit stav povrchových vod, identifikovat referenční podmínky a identifikovat antropogenní vlivy na kvalitu těchto vod se zabývala Rámcová směrnice 2000/60/ES o vodě, v legislativě České republiky zapracována do vodního zákona č.254/2001 Sb., zákona o vodovodech a kanalizacích č.274/2001 Sb., a zákona o ochraně veřejného zdraví č.258/2000 Sb. [7]

Zdroje znečištění způsobené člověkem můžeme rozdělit na zdroje bodové, plošné a difúzní, odběry vody, regulace vodních toků a morfologické změny koryt vodních toků a ovlivnění hydrogeologického režimu vodních toků vodními díly. [8]

Jako **bodový zdroj znečištění** můžeme označit čistírnu odpadních vod, čistírnu komunálních odpadních vod, čistírnu průmyslových odpadních vod, malá sídla.

V tomto směru je důležité sledování a hodnocení vlivu na jednotlivé recipienty, hodnocení transformace a degradace jednotlivých látek a jejich skupin v daném ekosystému. [8], [9]

Jako **plošné a difúzní antropogenní zdroje** znečištění lze označit zdroje ze zemědělství a atmosférické depozice. Látky vstupující do povrchových vod ze zemědělství jsou převážně dusík, fosfor, pesticidy. Děje se to díky užívání krajiny k intenzivní živočišné a rostlinné výrobě, při níž jsou využívána dusíkatá hnojiva. K plošným zdrojům znečištění přispívá i vodní eroze půdy, způsobená nevhodnou agrotechnikou a nešetrné používání prostředků na ochranu rostlin. Do kategorie difúzních zdrojů znečištění jsou zahrnuty drobné rozptýlené bodové zdroje, ať komunálního, zemědělského nebo průmyslového charakteru. Lze sem zařadit i znečištění pocházející z dopravy, výluhy ze skládek odpadů, apod. [8]

Depozicí z atmosféry se na půdu, vegetaci, vodní hladinu dostávají významné antropogenní polutanty. Mimo emisí oxidů dusíku a oxidu siřičitého jsou v České republice vypouštěny do ovzduší polycyklické aromatické uhlovodíky a toxické kovy jako kadmium, olovo, rtuť a arsen, jež se následně dostávají do povrchových vod. Z látek přirozeně vstupujících

do povrchových vod se jedná zejména o celkový fosfor, dusičnanový dusík, amoniakální dusík, arsen, beryllium, hliník, chrom, kadmium, nikl, olovo, rtuť a zinek. [8]

Další typy zdrojů antropogenního vlivu na kvalitu povrchových vod se řadí **odběry povrchové vody**. Toto má dopad na hydrologický režim vod a na množství vody v tocích. Důležitý faktor při odběru povrchové vody není jen množství odebrané vody, ale i zůstatek vody ve vodním toku. Účelem odběru může být využití vody pro lidskou potřebu (úprava na vodu pitnou), průmysl, energetiku, zemědělství a jiné. [8]

Důležitým antropogenním aspektem pro kvalitu povrchové vody je **regulace odtoku vody a úpravy vodních toků**. Regulaci odtoku vody mají za následek stavby vodních nádrží (přehrady) a vodních děl zajišťujících převod vod (kanály, náhony, přivaděče). Úpravou vodních toků je myšleno napřímení toku, zpevnění břehů a koryta, podélné hráze, změna profilu toku, příčná překážka, zatrubnění, změna profilu toku a podobné zásahy do vodního toku. [8]

I ostatní využívání povrchových vod lidmi má vliv na kvalitu povrchových vod. Mezi toto využívání lze zahrnout **plavbu, rekreaci, rybníkářství, sportovní rybolov, těžba nerostných surovin a stavba vodních elektráren**. [8]

1.3 Vybrané parametry znečišťující povrchové vody

Látky vyskytující se ve vodách, které lze považovat za látky znečišťující bychom mohli rozdělit do několika skupin. A to kyseliny a zásady, anionty, detergenty, splašky a zemědělská hnojiva, polycyklické aromatické uhlovodíky a jejich deriváty, plyny, organochlorované látky, kovy, živiny, oteplené vody, oleje, organické toxické odpady, pesticidy, farmaka, toxické metabolity produkované mikroorganismy, radionuklidy, patogeny. [10]

1.3.1 Fyzikálně - chemické parametry

Důležité informace při hodnocení kvality vodního prostředí získáme stanovením fyzikálně – chemických parametrů dané vody. Tyto faktory ovlivňují život vodních organismů, charakterizují situaci v lokalitě a pomáhají objasnit příčiny negativních stavů, které ve vodě vznikají. [11]

Teplota vody

Přenos teploty ve vodním prostředí je realizován hlavně pohybem – prouděním nikoliv molekulovým přenosem tepla. Teplota vody přímo ovlivňuje množství plynů rozpuštěných ve vodě (čím je voda teplejší, tím méně se v ní plynů rozpustí, což platí absolutně). Teplota

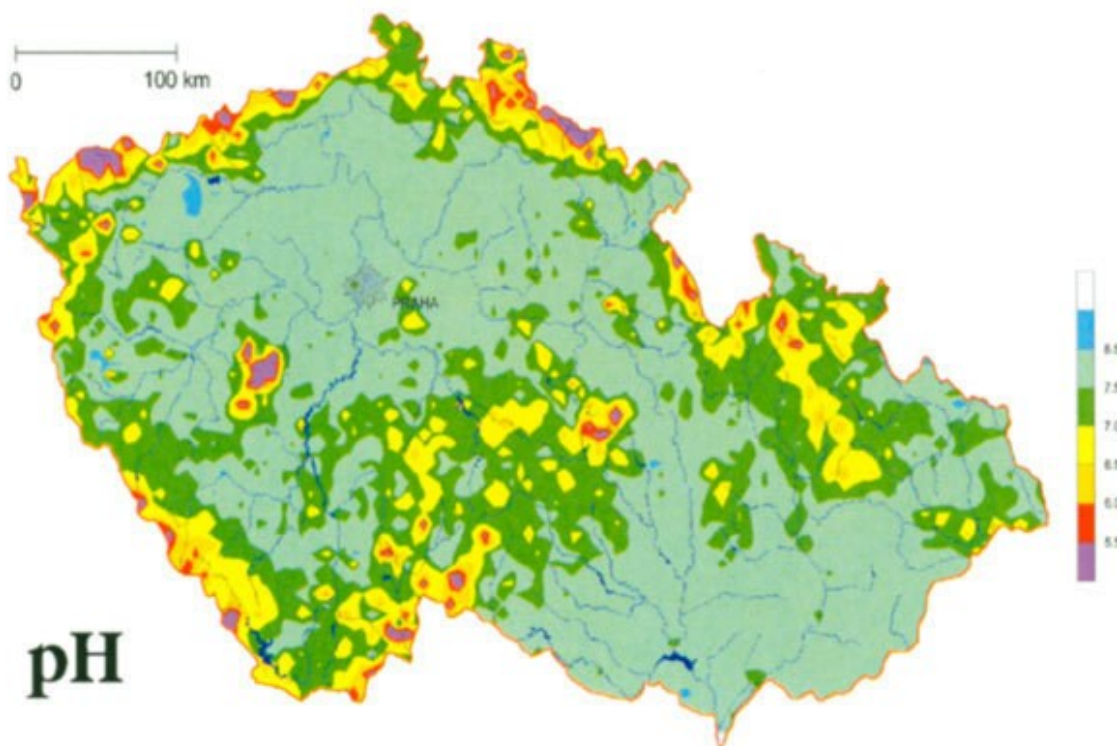
ovlivňuje rychlost chemických reakcí (oxidace a rozkladné pochody v procesu samočištění) a rovněž intenzitu metabolismu vodních organismů. Vliv má i na formu výskytu (rozpustnost, biodostupnost) řady látek a tím i její toxicitu pro vodní organismy (např. amoniak, chlor). Vyšší teplota vodního prostředí zvyšuje účinky toxikantů. [11]

pH – koncentrace vodíkových iontů

Hodnota pH výrazně ovlivňuje toxicitu celé řady látek (amoniakálního dusíku, sulfanu, kyanidů, kovů, aj.). V přírodních povrchových vodách kolísá pH v širokém rozsahu (nejčastěji uváděno pH 5-9). Hodnoty v řekách České republiky jsou znázorněny na **obrázku 1**. [11], [12]

Nadbytek vodíkových kationtů H^+ způsobuje kyselost vodných roztoků, naopak zásaditost vodných roztoků je způsobena nadbytkem hydroxylových aniontů OH^- . Nízké pH může způsobovat nízký obsah vápníku ve vodě nebo rozklad mnoha organických látek (jehličí, listí), dalšími důvody mohou být kyselá odpadní vody vypouštěné do vod povrchových či kyselá deště. Naopak zvýšení pH nejčastěji způsobuje intenzivní fotosyntéza vodních rostlin či odpadní vody ze stavebního průmyslu. [11]

Aktivní reakce (pH) vody má velký vliv na fyzikálně – chemický režim vody. Ovlivňuje rozpustnost celé řady látek, které mají značný význam ve fyziologických procesech vodních organismů. [11]



Obrázek 1 Hodnoty pH v drobných tocích v České republice [12]

Konduktivita

Konduktivita je schopnost vody vést elektrický proud, její velikost je závislá na množství iontů uvolněných při disociaci elektrolytu (vody). Podle technické normy ČSN 75 7221 Kvalita vod – Klasifikace kvality povrchové vody, lze dle hodnoty konduktivity zařadit vody do kategorie znečištění. Konduktivita povrchových vod je 5 – 50 mS/m, pro vodu kojeneckou a stolní je dána mezní hodnota 50 mS/m, pitná voda v České republice má hodnotu konduktivity kolem 40 mS/m. [13], [14]

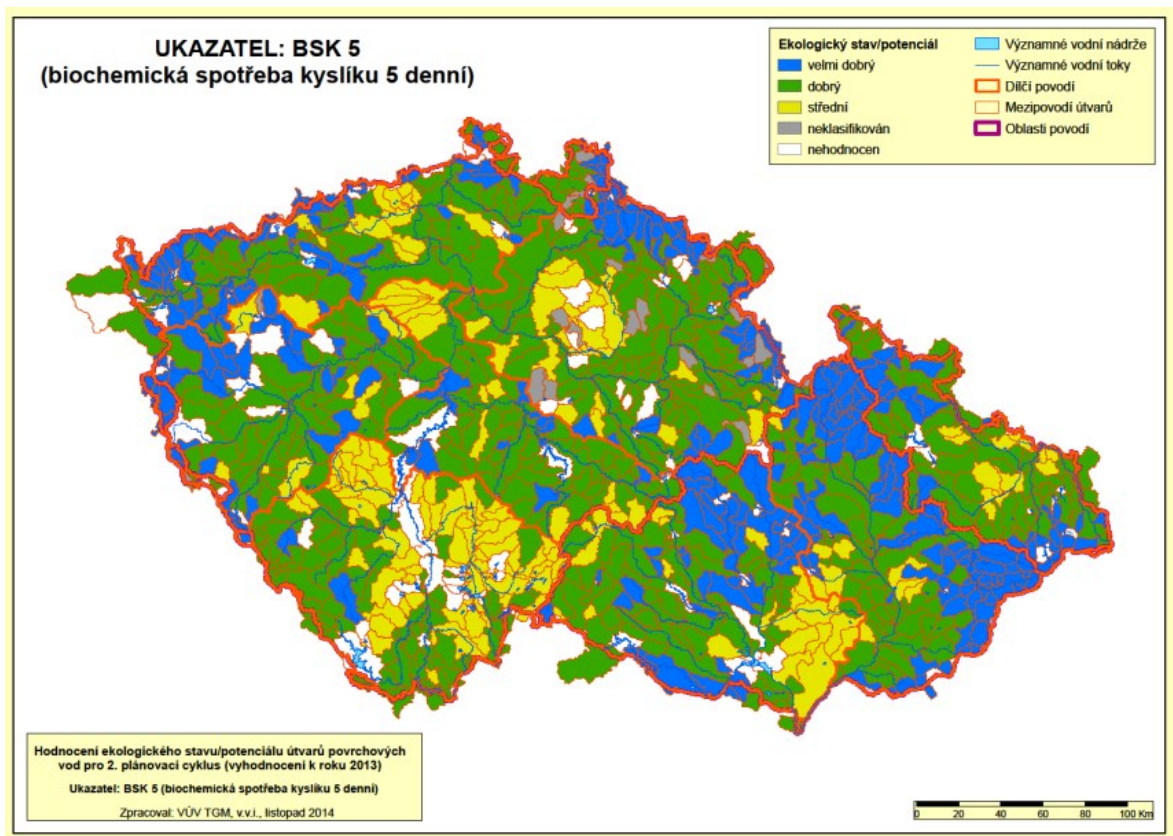
Nasycení vody kyslíkem

Nejvýznamnější plyn rozpuštěný ve vodě je kyslík. Množství rozpuštěného kyslíku je ovlivněno atmosférickým tlakem, množstvím rozpuštěných látek ve vodě a v neposlední řadě teplotou vody. S rostoucí teplotou, množstvím rozpuštěných látek a rostoucím tlakem se ve vodě rozpustí stále menší množství kyslíku. Nasycení vody kyslíkem je důležité, často bývá limitujícím faktorem, pro život vodních organismů. Do vody se kyslík dostává z atmosféry (ze vzduchu) a také při fotosyntéze vodních rostlin, řas a sinic. První způsob oxyličení je primární pro tekoucí vody, druhý pro vody stojaté. V přírodních vodách jsou odchylky v obsahu kyslíku ve vodě značné a běžné. Kritické stavy nastávají v zimním období pod ledem a silnou vrstvou sněhu, v letním období v silně eutrofních (vysoký obsah

živin - dusíku a fosforu) vodách, při rozkladu organických látek (vodní květ, sinice, použití herbicidů), při oxidačních procesech ve vodách (nitrifikace, oxidace síry,..), při zatížení vodního systému odpadními vodami. [11]

Biochemická spotřeba kyslíku

Biochemická spotřeba kyslíku BSK₅ indikuje množství biologicky odbouratelného organického znečištění. Jedná se o hmotnostní koncentraci rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek v aerobním prostředí biochemickou oxidací organických, popřípadě anorganických látek, ve vodě. Zdrojem znečištění mohou být komunální odpadní vody, potravinářský průmysl. Kvalitu vod v České republice dle tohoto kritéria ilustruje **obrázek 2**. [15]



Obrázek 2 Stav povrchových vod v České republice dle BSK₅ [16]

Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) vypovídá o celkovém organickém znečištění daného vodního prostředí, odráží obsah všech organických látek. Často zvýšená hodnota CHSK indikuje i bakteriální kontaminaci. Pro stanovení CHSK se využívají dvě metody, a to metoda dichromanová a manganometrická. Každá z těchto metod je přednostně využívána pro analýzy v různých druzích vod. Metoda dichromanová pro vody odpadní, kde lze očekávat vyšší organické znečištění, metoda manganometrická pro vody podzemní,

povrchové a pitné. Zdrojem znečištění mohou být komunální odpadní vody, a potravinářský průmysl. [15]

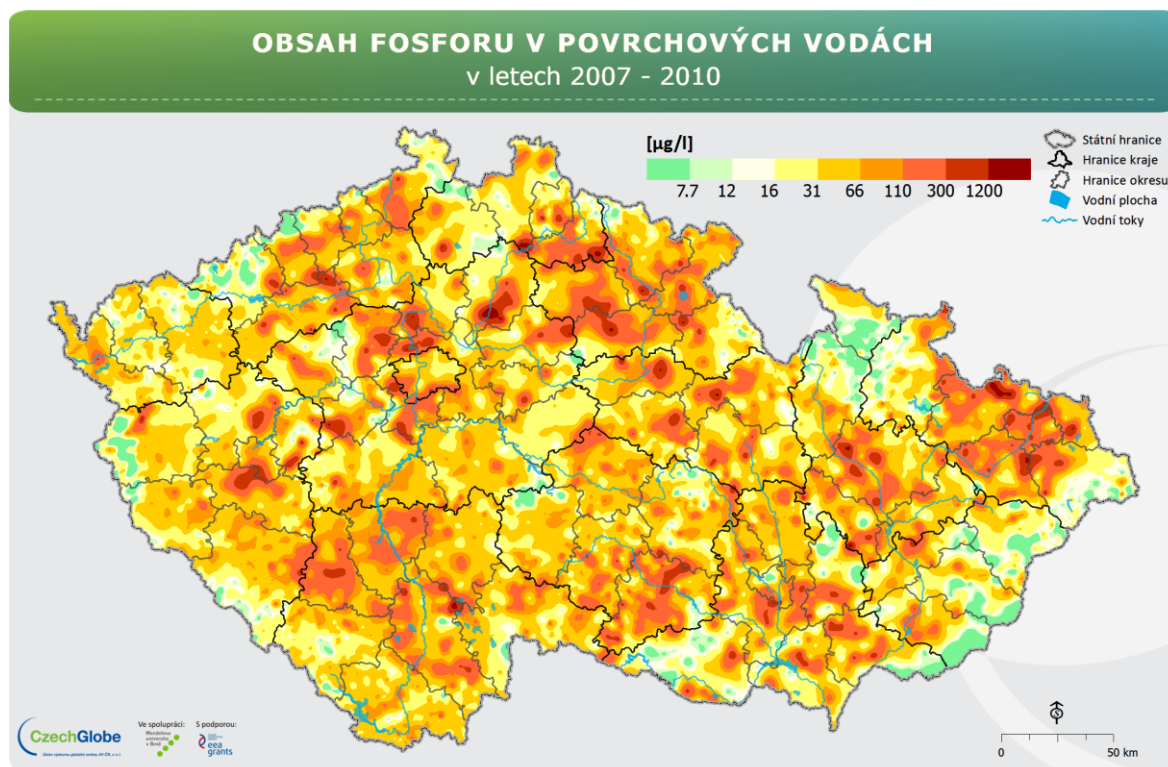
Celkový organický uhlík

Celkový organický uhlík (TOC) je dalším z parametrů ukazující množství organických látek ve vodě, na jehož základě lze stanovit znečištění vody. Jedná se o významný ukazatel kvality vody. Jeho zvýšení může mít negativní vliv na celý vodní ekosystém. Zvýšené hodnoty TOC mají za následek snížení obsahu kyslíku a tím mohou způsobit nevhodnost vody pro život vodních organismů. Jelikož snížení obsahu kyslíku vyhovuje anaerobním organismům, kteří svým metabolismem využívají sírany obsažené v sedimentech a uvolňují toxický sirovodík. Z čehož vyplývá, že vysoké znečištění TOC lze indikovat čichem, jelikož voda obsahující sirovodík páchne po zkažených vejcích. Složkami TOC jsou huminové kyseliny, fulvokyseliny a další organické látky přirozeně se vyskytující ve vodách. Do kategorie TOC se řadí látky vznikající při rozkladu odumřelých organismů a produkty jejich metabolismu. Mezi antropogenní zdroje znečištění TOC patří všechny organické látky unikající do přírodních vod (kejda, kaly ze zemědělství, odtoky ze siláží, odpadní vody,...). Znečištění TOC se stává nadregionálním problémem, jelikož anaerobizaci vod můžeme nalézt i v Baltském, Černém a Jaderském moři. Velký problém je to u mořských břehů méně rozvinutých států, např. Thajsko, kde většina odpadů končí v moři. Vysoká koncentrace TOC ve vodách má pro člověka velmi negativní vliv, jelikož takové vody nelze využít jako zdroj pro pitnou vodu, ale ani k rekreačním účelům. Stanovení TOC je založeno na termické oxidaci (teploty 900 - 1000°C) za přítomnosti katalyzátoru, oxidací na mokré cestě (chemická nebo fotochemická). [17], [18]

Celkový fosfor

Fosfor je důležitý biogenní prvek, který se vyskytuje v anorganických i organických sloučeninách. Ve formě fosforečnanů (PO_4^{3-}) je nedílnou součástí DNA, RNA, adenosintrifosfátu (ATP), fosfolipidů a tím se stává stavebním kamenem buněčných stěn. V anorganické formě se vyskytuje jako orthofosforečnany a polyfosforečnany. Přirozeně se fosfor do povrchových vod dostává rozpouštěním a vyluhováním některých minerálů a zvětralých hornin. Z antropogenních zdrojů jde především o používání hnojiv, pracích prostředků, čistících a odmašťovacích prostředků a při použití polyfosforečnanů jako protikoročních a protiinkrustačních činidel. Hlavním negativním vlivem zvýšené koncentrace fosforu ve vodách je její eutrofizace. Na **obrázku 3** je vidět obsah fosforu

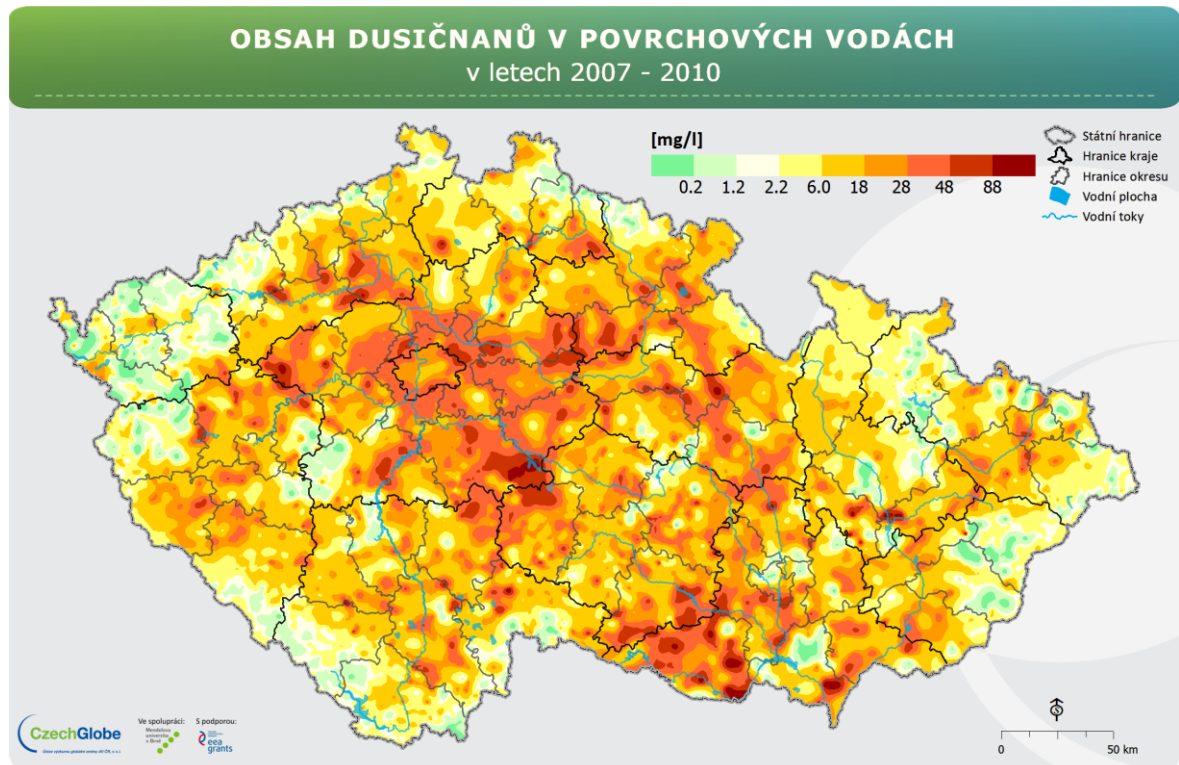
ve vodách ČR. Z hlediska jakosti povrchové vody je v nařízení vlády č.401/2015 Sb. limitován celkový fosfor hodnotou 0,15 mg/l, viz **Tabulka č.1.** [3], [17], [19]



Obrázek 3 Obsah fosforu v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Celkový dusík

Ukazatel celkový dusík je společnou hodnotou odpovídající množství dusíku ve všech jeho anorganických (NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) i organických formách. Dusík patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky, což znamená, že je nutný pro rozvoj mikroorganismů. Do vody se dusík přirozeně dostává depozicí z atmosféry. Antropogenní zdroje dusíku ve vodách jsou splaškové odpadní vody, odpady ze zemědělství a z potravinářského průmyslu. Jako hlavní negativní vliv zvýšeného množství dusíku ve vodě je její eutrofizace, což je zvýšený růst sinic, které spotřebovávají kyslík a zhoršují kvalitu vody, v letních měsících to může vést, až k zákazu koupání v přírodních vodách. [11], [17]



Obrázek 4 Obsah dusičnanů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Dusičnanový dusík

Dusičnany se do vod dostávají z používaných hnojiv v zemědělství, dále z odpadních vod a spalováním fosilních paliv. Vyšší koncentrace dusičnanů bývá charakteristická pro podzemní vody v oblastech borovicových lesů. Pro člověka jsou dusičnany ve vodě nebezpečné, z důvodu jejich redukce v těle na dusitany. Ty mají za následek snížení schopnosti krve nést kyslík, tzv. methemoglobinémii. Z toho důvodu je pro pitnou vodu stanoven limit 50 mg/l, pro vodu kojeneckou 10 mg/l. Obsah dusičnanů v povrchových vodách České republiky je vidět na **obrázku 4**. Množství dusičnanů ve vodách ze zemědělských zdrojů řeší i Směrnice Rady evropské unie 91/676/EHS tzv. Nitrátová směrnice, která si vzala za cíl snížení koncentrace dusičnanů ve vodách a předcházení jejich znečištění. [11], [17], [21]

Dusitanový dusík

Dusitany nenajdeme v přírodě ve formě minerálů, ale vznikají ve vodě biochemickou oxidací amoniakálního dusíku nebo biochemickou redukcí dusičnanů. Tvoří se při elektrických výbojích v atmosféře oxidací elementárního dusíku. Dusitany jsou snadno oxidovatelné i redukovatelné. Na dusitany bohaté jsou odpadní vody ze strojírenského průmyslu, kde jsou dusitany používány jako inhibitory koroze, a z výroben

barviv. V čistých podzemních i povrchových vodách je jejich výskyt pouze ve stopových množstvích, v odpadních vodách naopak lze nalézt koncentrace i desítky mg/l. Dusitany jsou rizikové zejména pro ryby, proto je v nařízení vlády č. 401/2015 Sb. stanovena norma pouze pro vody využívané pro chov ryb (lososové vody 0,09 mg/l, kaprové vody 0,14 mg/l). Z tohoto důvodu bývají ryby využívány jako bioindikátory znečištění dusitany bezprostředně po zahájení výroby nebo za čističkami odpadních vod, kde mohou indikovat nedokonalý proces nitrifikace. Toxické působení dusitanů na vodní organismy je velmi rozdílné. Zatímco pro vodní bezobratlé je toxicita dusitanů relativně nízká, např. nitěnky snášejí až 30 mg/l, pro řadu druhů ryb jsou toxické již v hodnotách desetin miligramů. [3], [17]

Amoniakální dusík

Amoniakální dusík se vyskytuje téměř ve všech typech vod. Je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného i rostlinného původu. V aerobních podmínkách je velmi nestálý. Nitrifikací (biochemická oxidace) přechází na dusíkaté sloučeniny. Ve formě amonných solí je pro většinu organismů neškodný i v množství několik desítek mg/l, ovšem plynný amoniak NH_3 je pro ryby značně toxický, naopak raci jsou velmi odolní. Negativní vliv má amoniak, na vodní organismy, již od koncentrace 0,2 mg/l. [17]

Obsažen je ve splaškových a odpadních vodách ze zemědělských výrob. Vznikat může i přímo ve vodě redukcí dusitanů nebo dusičnanů. Anorganického původu je obsažen v odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí. Obsažen může být i v pitných vodách, jež jsou dezinfikovány chloraminací. Disociovaná forma NH_4^+ vzniká rozpuštěním plynného amoniaku NH_3 ve vodě, poměr obou forem je závislý na pH a teplotě vody. Atmosférické vody obsahují amoniakální dusík v desetinách mg/l, průmyslové vody až jednotky mg/l, podzemní vody obvykle do 0,1 mg/l, ovšem pokud jsou v kontaktu s vodami ropnými, pak může koncentrace NH_4^+ vzrůst i přes 100 mg/l. V čistých povrchových vodách je amoniakální dusík obsažen ve stopových koncentracích, max. setiny mg/l, ve znečištěných i desítky mg/l. Pro srovnání ještě koncentrace NH_4^+ ve svrchních vrstvách mořské vody bývají desítky $\mu\text{g/l}$, v hloubkách až jednotky mg/l. [17]

Rozpuštěné látky sušené

Jako rozpuštěné látky sušené označujeme látky obsažené ve filtrátu a gravimetricky stanovené po jeho vysušení při 105 °C. Jedná se většinou o organické i anorganické látky. [17]

Rozpuštěné látky žíhané

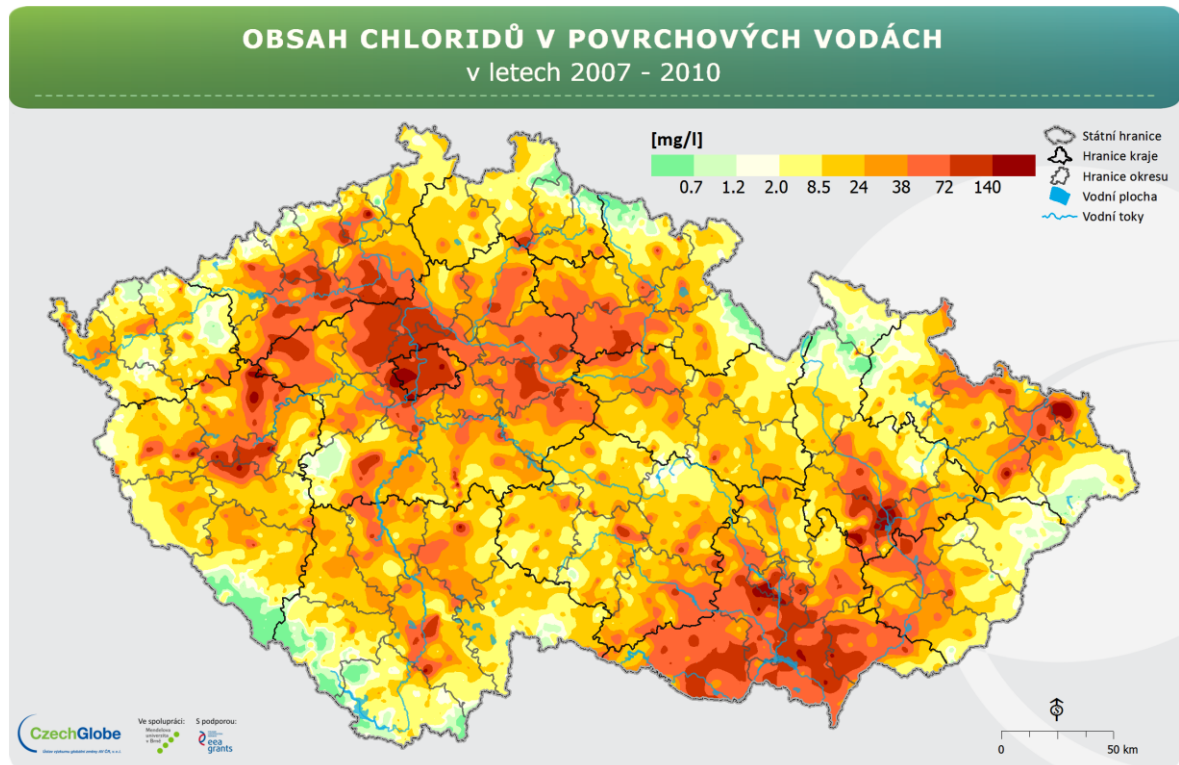
Rozpuštěné látky žíhané jsou stanovovány také z filtrátu, ovšem žíhají se teplotou 550 °C, při níž organická část vyhoří a stanoví se anorganické rozpuštěné látky. [17]

Nerozpuštěné látky

Nerozpuštěné látky mohou být usaditelné (jíly, písky, vlasy,..), plovoucí (listí, papír, dřevo,...) a nebo dispergovatelné (neusaditelné) (drobné celulózové vlákno, sinice,...). [17]

Chloridy

Jelikož jsou chloridy základní složkou půd a hornin, přirozeně se dostávají do vod zvětráváním a vyluhováním. Lidmi je chlor používán jako dezinfekční činidlo ve vodárenství a k zajištění bakteriologické nezávadnosti vody. Jako zdroje znečištění chlorem mohou být odpadní vody z průmyslu, čistíren, cukrovarů, nemocnic a lázeňských zařízení. Pitná voda zajištěná chlorem obsahuje 0,05 – 0,3 mg/l aktivního chloru. Konkrétně chloridy jsou lidskou činností uvolňovány do vod mimo jiné při zimním solení silnic, spalování uhlí (v posledních letech značně sníženo), průmyslových procesech, kde jsou chloridy využívány nebo zde naopak vznikají jako odpad. Vliv na životní prostředí chloridu je závislý na jednotlivém chloridu, konkrétně na kationtu, který obsahuje. Některé chloridy jsou i vysoce toxické (chlorid kademnatý, rtuťnatý, olovnatý), naopak chlorid sodný je nezbytný pro lidský organismus. U nejrozšířenějších chloridů (chlorid sodný a chlorid draselný) lze říci, že jejich zvýšená koncentrace bývá do určité meze organismy tolerována. Zasolování půdy může mít vliv na změnu druhového složení ekosystémů. Chloridy se skoro neadsorbují, a proto migrují spolu s povrchovými a podzemními vodami. Situace s obsahem chloridů v českých řekách v letech 2007 – 2010 je znázorněna na **obrázku 5**. [17], [22]



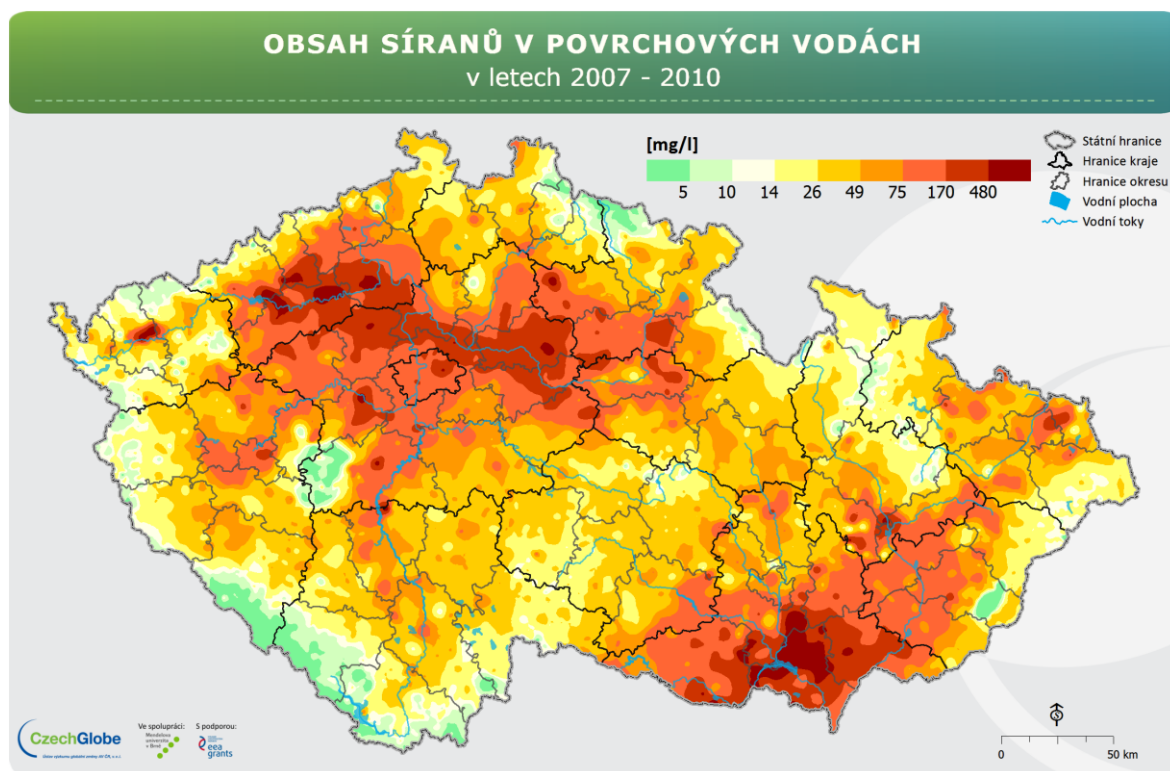
Obrázek 5 Obsah chloridů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Oxid uhličitý

Oxid uhličitý CO_2 je ve vodě snadno rozpustný, až 200 krát rozpustnější než kyslík. Rozpuštěný volný oxid uhličitý je obsažen téměř ve všech přírodních vodách, jejíž pH nepřesahuje 8,3. CO_2 vzniká ve vodě bakteriálním rozkladem organické hmoty a dýcháním vodních rostlin a živočichů. Oxid uhličitý chemického původu vzniká rozkladem minerálů kyselými vodami, objevujícími se při oxidaci sulfidických rud, nebo se uvolňuje při oxidaci dvojmocného železa v hydrogenuhlíčitanových vodách. Oxid uhličitý je rozpuštěn ve vodě převážně v molekulární formě. Jen asi necelé 1% reaguje s vodou za vzniku H_2CO_3 . Postupnou disociací kyseliny uhličitě na H^+ ionty a hydrogenuhlíčitanové HCO_3^- , respektive uhličitanové ionty CO_3^{2-} , dochází ke snížení pH vody (okyselení). Ke snížení obsahu CO_2 dochází fotosyntézou, vazbou na některé minerály a únikem do atmosféry. Povrchové vody obsahují 20 – 30 mg/l, vody podzemní obvykle několik desítek mg/l, vody minerální několik stovek někdy i přes 1000 mg/l. Ve stojatých vodách dochází k vertikální různosti obsahu CO_2 díky fotosyntéze. Horní vrstvy mají obvykle méně CO_2 než vrstvy spodní. Vliv CO_2 na život ve vodě je přímý a nepřímý (změna pH). [17]

Sirovodík (sulfan)

Jedná se o jedovatý plyn, který je v aerobním prostředí nestabilní, relativně rychle oxiduje až na sírany (SO_4^{2-}), obsah síranů v povrchových vodách je ukázán na **obrázku 6**. Přítomnost sulfanu (H_2S) lze poznat čichem, dává vodě hnilobný puch. V závislosti na pH jsou prahové koncentrace v rozmezí $0,025 \mu\text{g/l}$ až $25 \mu\text{g/l}$. Toxický účinek sirovodíku ve vodě roste s klesajícím pH. Sulfan se ve vodách vyskytuje nejčastěji u dna, kde je nedostatek kyslíku. Koncentrace sulfanu v husté spodní vrstvě vody (hipolimnii) může dosáhnout až stovek mg/l . Nejčastější vznik je rozkladem bílkovin a průmyslových odpadních vod. Toxicky působí již v koncentraci 1 mg/l (perloočky), pro ryby se letální koncentrace (LC_{50} – způsobí úhyn 50 % organismů ze zkušební vzorku) od $0,4$ do $2,5 \text{ mg/l}$ pro lososovité ryby a od 4 do 110 mg/l pro ryby kaprovité. Dle Vyhlášky č.252/2004 Sb. je mezní hodnota pro obsah síranů v pitné vodě 250 mg/l . [11], [17], [23]



Obrázek 6 Obsah síranů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Tabulka 1 Ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových [3]

Ukazatel	Značka, zkratka	Jednotka	Přípustné znečištění	
			Roční průměr	maximum
Teplota vody	t	°C		29
Reakce vody	pH	-	5-9	
Nasycení vody kyslíkem	O ₂	mg/l	>9	
Biochemická spotřeba kyslíku	BSK ₅	mg/l	3,8	
Chemická spotřeba kyslíku	CHSK _{Cr}	mg/l	26	
Celkový organický uhlík	TOC	mg/l	10	
Celkový fosfor	P _{celk.}	mg/l	0,15	
Celkový dusík	N _{celk.}	mg/l	6	
Dusičnanový dusík	N-NO ₃ ⁻	mg/l	5,4	
Amoniakální dusík	N-NH ₄ ⁺	mg/l	0,23	
Rozpuštěné látky sušené	RL ₁₀₅	mg/l	750	
Rozpuštěné látky žíhané	RL ₅₅₀	mg/l	470	
Nerozpuštěné látky	NL ₁₀₅	mg/l	20	
chloridy	Cl ⁻	mg/l	150	
hořčík	Mg	mg/l	120	
vápník	Ca	mg/l	190	

1.3.2 Kovy

V povrchových vodách se objevují nezřídka i kovy, a to kovy esenciální (v určitém množství využívané v enzymech v tělech rostlin i živočichů) a pak kovy nazývané jako těžké (od tohoto označení se ve vědeckých kruzích ustupuje). Mezi esenciální kovy se řadí sodík, draslík, vápník, hořčík, železo, měď, zinek. Do skupiny toxických (těžkých) kovů lze zařadit rtuť, arsen (polokov, ale často řazen mezi kovy), chrom, hliník, kadmium, kobalt, olovo. [24], [25]

Pohyb kovů ve vodě je značně ovlivněn adsorpcí na sedimenty, většinou je v sedimentech koncentrace kovu vyšší než v daném vodním prostředí. Uvolňování kovů ze sedimentů je značně ovlivňováno hodnotou pH vody. [24], [25]

Tabulka 2 Přípustné hodnoty vypouštěných kovů do povrchových vod podle průmyslových odvětví [3]

pH	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Cr ⁶⁺	Ni	Cd	Hg	Al	Co
-	mg/l												
Těžba černého a hnědého uhlí													
6-9	3	1											
Těžba a úprav železných rud													
6-9	5		0,5	1	0,5	3							
Úprava a spřádání textilních vláken a příze, tkaní, úprava a výroba textilií													
	3			0,5		3	0,5	0,3	0,5				
Koželužny s chromčením													
							1						
Výroba rafinovaných ropných produktů													
					0,03				0,1	0,008	0,001		
Výroba barviv a pigmentů													
6-9	8												
Výroba skla a skleněných výrobků													
			1,5	0,3	1	0,5	0,3		0,5	0,05			
Výroba surového železa, oceli, ferolitín, plochých výrobků, tváření výrobků za tepla													
	3	1			0,5	2	0,5		0,5				
Výroba a hutní zpracování drahých a neželezných kovů													
6-9				0,5	0,5	2	0,5		0,5				3
Povrchová úprava kovů, včetně plastů													
6-9	2		0,5	0,5	0,5	2	0,5	0,1	0,8		0,05	2	1
Tepelná úprava kovů													
	2						0,5	0,1					
Smaltování													
6-9	2		0,5	0,5	0,5	2	0,5	0,1		0,2			
Lakování													
6-9	2				0,5	2	0,5	0,1		0,2			
Obrábění													
	2									0,2			
Výroba elektrických strojů a zařízení													
6-9	2		0,5	0,5	0,5	2	0,5	0,1	0,5	0,2	0,05		
Spalování odpadů a spoluspalování odpadů													
6,5-8,5			0,15	0,5	0,2	1,5	0,5		0,5	0,05	0,03		

Přípustné hodnoty znečištění pro vypouštění odpadních kovů do povrchových vod podle průmyslového odvětví jsou stanoveny v Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., hodnoty

pro vybrané kovy a průmysl jsou uvedeny v **Tabulce 2**. Do jakých skupin kvality jsou vody zařazeny podle obsahu kovů lze vidět v **Tabulce 3**. [3], [4]

Tabulka 3 Rozdělení vody do tříd kvality dle obsahu vybraných kovů [4]

	jednotka	I	II	III	IV	V
Cr	µg/l	< 5	< 15	< 35	< 70	> 70
Cd (celk.)	µg/l	< 0,1	< 0,5	< 1	< 2	> 2
Hg (celk.)	µg/l	< 0,05	< 0,1	< 0,5	< 1	> 1
Pb	µg/l	< 3	< 8	< 15	< 30	> 30
Ni	µg/l	< 5	< 20	< 50	< 100	> 100
Cu	µg/l	< 5	< 20	< 50	< 100	> 100

Stejně jako ostatní znečišťující látky, tak i kovy mají své vypouštěcí limity a doporučené metody stanovení. Ukázku pro některé kovy naleznete v **Tabulce 4**. [25]

Tabulka 4 Souhrnná tabulka prahu emisí a metody zjišťování vybraných kovů [26]

Kov	Ohlašovací práh pro emise do			Metody zjišťování v	
	Vody (kg/rok)	Ovzduší (kg/rok)	Půdy (kg/rok)	Ovzduší, stac.zdroje	voda
měď	50	100	50	AAS s hydridovou atomizací	ICP-AES
olovo	20	200	20	AAS atom.plamenem nebo elektrotermicky XRF (odběr na teflonové filtry)	ICP-AES AAS ICP-MS
kadmium	5	10	5	AAS atom.plamenem nebo elektrotermicky	ICP-AES AAS
zinek	100	200	100	XRF (odběr na teflonové filtry)	AAS hydridová atomizace MS
arsen	5	20	5	XRF (odběr na filtry)	AAS hydridová atomizace ICP-MS

Kov	Ohlašovací práh pro emise do			Metody zjišťování v	
	Vody (kg/rok)	Ovzduší (kg/rok)	Půdy (kg/rok)	Ovzduší, stac.zdroje	voda
rtuť	1	10	1	AMA	AMA
chrom	50	100	50	XRF (odběr na filtry)	AAS hydridová atomizace ICP-AES ICP-MS
nikl	20	50	20	XRF (odběr na filtry)	AAS hydridová atomizace ICP-AES ICP-MS

Zinek

Zinek je měkký lehce tavitelný kov. Pro lidi, rostliny i živočichy je to důležitý esenciální prvek. Organismy jej využívají jako součást a aktivátor mnoha enzymů (dehydrogenasa, karboxypeptidáza), je důležitý pro syntézu DNA a správně fungující imunitní systém. Nedostatek zinku v těle mohou doprovázet tyto projevy: špatné hojení ran, zhoršené chuťové vjemy a s tím související nechutenství a úbytek váhy, zhoršení paměti, dermatitidy, vypadávání vlasů, zrakové a čichové poruchy. [24], [27]

Zinek je průmyslově hojně vyráběný kov, jeho využití je široké. Jako elementární prvek je využíván pro povrchovou úpravu železa a jeho slitin, kde účinně brání korozi. Široké využití má při výrobě odlitků, které jsou odolné vůči atmosférickým vlivům, jejichž nevýhodou je nízká mechanická odolnost, i tak si své využití najdou, např. kovové ozdoby, okenní kliky. Slitina zinku s mědí, nazývaná mosaz, je zdrojem dalšího využití. Hojně využívaný je i oxid zinečnatý – netoxický bílý pigment (barviva, keramický a sklářský průmysl, stabilizátory plastů, fungicidy). Ve formě sulfidu má zinek luminiscenční vlastnosti, kterých se využívá například na nátěry hodinových ručiček. Ostatní sloučeniny jsou využívány jako ochrana dřeva před hnilobou a plísní, na výrobu léčiv, deodorantů, zubních výplní. [24], [27]

Do životního prostředí vstupuje zinek při spalování fosilních paliv, zpracování rud, tuků, z povrchové úpravy kovů. Do vody se může dostávat po kontaktu se zinkovou nádobou, okapy, oplechováním střech a komínů. [27], [28]

Pro vodní organismy a ryby, obzvlášť lososovité je zinek značně toxický, způsobuje zhuštění žaberního epitelu a tím snížení příjmu kyslíku vedoucí, až k udušení. [27]

Zinek se v přírodě vyskytuje převážně jako dvojmocný iont Zn^{2+} , to platí i pro vodní prostředí. V silných zásadách vytváří zinek anionty, jež mají tendence tvořit hydrokomplexy, ovšem v přírodních vodách není tato situace pravděpodobná. Zinek můžeme ve vodě najít ve formě chloridu nebo síranu zinečnatého, tyto soli hydrolyzují za vzniku sraženiny hydroxidu zinečnatého nebo hydratovaného oxidu zinečnatého. Přírozené pozadí zinku v povrchových vodách je méně než 50 $\mu\text{g/l}$. Obsah zinku ve vodě je závislý na hodnotě pH, pro představu kyselá voda amerického jezera Darts Lake (pH 5,1- 5,4) obsahovala 7,9 $\mu\text{g Zn/l}$ a jezero Moss Lake (pH 5,8-6,7) 2,9 $\mu\text{g Zn/l}$. V Rumunské řece Aries, protékající převážně průmyslovou a důlní krajinou byl obsah zinku v rozmezí 0,02 – 4,22 mg/l , oproti tomu v Polských řekách Muchówka a Liwec, protékajícími převážně zemědělskými oblastmi, pastvinami a lesy, byl obsah zinku v průměru 17,6- 17,9 mg/l . [25], [28], [29]

Železo

Železo je světlešedý až bílý, lesklý, středně tvrdý, feromagnetický kov, s malou odolností proti korozi. Je významné na Zemi i ve vesmíru. Jedná se o esenciální prvek pro lidi, rostliny i živočichy. V lidském těle je nezbytnou součástí hemoglobinu (okysličování všech tkání), myoglobinu (váže kyslík ve svalech), je důležitý pro správnou krevtvorbu, fungování enzymů, metabolických procesů, vývoj mozku. Nedostatek železa se projevuje anémií, únavou, slabostí. [24], [30]

Železo v čisté formě nemá velké využití, jelikož pro svou reaktivitu, se na povrchu rychle tvoří hydratované oxidy (koroze). Širší využití proto má ve formě slitin s jinými kovy - oceli. A to ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, výroba nástrojů, kolejnic, turbín, šperků. Další využívanou formou železa jsou jeho oxidy. Oxid železitý je využíván jako pigment, leštící prostředek, katalyzátor. Oxid železnato-železitý se využívá na výrobu elektrod a jako katalyzátor. V přírodě se můžeme setkat se železem v oxidačním stupni Fe^{2+} a Fe^{3+} . [24], [30]

Železo obsažené ve vodě může působit toxicky na ryby, kdy se na žábrech může vysrážet oxid železnatý a tím způsobit zhoršený příjem kyslíku. [31]

Trojmocné železo se v alkalickém prostředí sráží ve formě hydroxidu železitého $Fe(OH)_3$, který může být v anaerobním prostředí dále redukován na rozpustnější Fe^{2+} , v případě,

že je v prostředí dostatek sirovodíku H_2S dojde k vysrážení železa ve formě sulfidu FeS . V organických látkách je železo využíváno k transportu elektronů cytochromy. Ve vodním prostředí se, dle pH a oxidačně-redukčního potenciálu, železo vyskytuje v řadě sloučenin. V alkalických a neutrálních podmínkách je Fe^{2+} oxidováno na Fe^{3+} . V kyselých podmínkách je Fe^{2+} relativně stabilní a tím dostupnější pro mikroorganismy. Spodní voda při průniku na povrch rozpouští Fe^{2+} , které na oxidováno na Fe^{3+} a následně se vysráží jako $Fe(OH)_3$ a tím vytváří depozit železa. [24], [30], [31]

Povrchové vody v České republice mají obsah železa kolem $190 \mu g/l$, v podzemních vodách jsou tyto hodnoty vyšší. Imisní limity pro vypouštění jsou $2 - 5 mg/l$, dle průmyslového odvětví. [32]

Kadmium

Kadmium je měkký, kujný a tažný kov stříbrité barvy. Vlastnostmi je podobný zinku, se kterým se i přirozeně vyskytuje. Z tohoto důvodu je znečišťujícím prvkem zinkových výrobků. Potřebnost kadmia pro organismy zatím nebyla nijak prokázána, spíše naopak. Je klasifikován jako lidský karcinogen (rakovina plic, ledvin, prostaty). Jedná se o toxický prvek, zejména pro zárodečné buňky, z těla vytěsňuje zinek, měď a železo, má vysoký akumulační koeficient, usazuje je převážně v ledvinách (nefrotoxicita). Zesiluje toxické účinky hlavně mědi a zinku. Projevem akutní otravy je zvracení, průjem, slinění, závratě, bezvědomí. Chronickou otravu kadmii mohou odhalit zlatožlutý lem na zubech, žlutá barva kůže, kašel, hubnutí, dušnost. [24], [33]

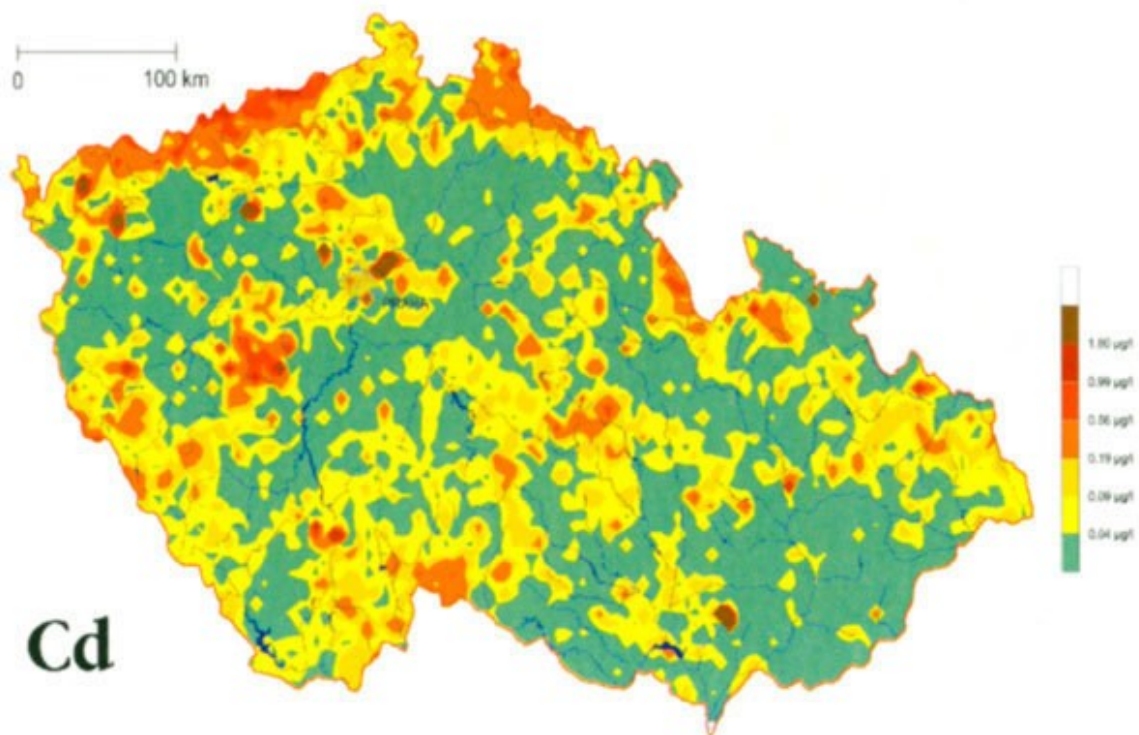
Využití kadmia se, vzhledem k jeho prokázané toxicitě, snižuje. Ovšem nahradit jej v průmyslu, hlavně vyrábějícím baterie, ještě není možné. I nadále je kadmium využíváno pro výrobu Ni-Cd a solárních baterií, ve výrobě polovodičů, speciálních kovových slitin pro letectví a jadernou energetiku. Některé jeho sloučeniny jsou využívány v zemědělství jako fungicidy. [24], [33]

Do životního prostředí se kadmium dostává převážně antropogenní činností, spalováním fosilních paliv a odpadů, při zpracování zinečnatých rud a galvanickém pokovování, zemědělském využívání fosfátových hnojiv kontaminovaných kadmii a aplikací čistírenských kalů do půdy. [24], [33], [34]

Ve vodním prostředí jsou relativně nerozpustné oxidy a sulfidy kadmia, naopak rozpustné jsou chloridy a sírany. Ke zvýšení koncentrace kadmia ve vodě mohou přispět kyselá deště, jejichž vlivem klesne pH vody a dojde k desorpci kadmia ze sedimentů. Kadmium je toxické

pro vodní organismy, mezi nejcitlivější jsou řazeny lososovité ryby. Nepříznivý vliv má i na samočisticí schopnost vody. [33], [34], [35]

Kadmium se nejčastěji vyskytuje jako dvojmocné Cd^{2+} , ale může se vyskytnout i v oxidačním stupni Cd^{1+} . Ve sladkých vodách najdeme kadmium nejčastěji ve formě hydroxidu kademnatého $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a uhličitanu kademnatého CdCO_3 , při vyšších koncentracích organického materiálu se více, jak polovina kadmia může vyskytovat v organických komplexech. Ve vodě nerozpustné formy kadmia se mohou díky fotooxidaci a nebo změně pH stát rozpustnými. Koncentrace kadmia v přirozených povrchových vodách je udávána méně než $1 \mu\text{g/l}$, naopak v blízkosti ložisek nerostů může jeho koncentrace vzrůst i na více než $1000 \mu\text{g/l}$, v oceánské vodě je udávána koncentrace až 110 ng/l , vyšší hodnoty byly stanoveny u pobřeží. Konkrétní obsahy kadmia v polských řekách protékajících převážně zemědělskou oblastí je $0,04 - 0,05 \mu\text{g/l}$, obdobný obsah má i rumunská řeka Aries protékající průmyslovou oblastí. Nejvíce znečištěnou vodní plochu kadmiem na světě byla v 80. letech 20. století v České republice a byl jí Vinořský potok ve Kbelích, kde bylo v roce 1986 zjištěno $0,2 \%$ kadmia. Situaci z roku 1996 lze vidět na **obrázku 7**. [24], [33], [34], [35]



Obrázek 7 Koncentrace kadmia v drobných tocích České republiky [12]

Měď

Měď je načervenalý, snadno tvárný kov. V malém množství je esenciálním kovem pro vyšší rostliny a živočichy, včetně člověka. Pro člověka je důležitá pro zdravý vývoj mozku, srdce, kostí a jiných orgánů. Lidský organismus ji využívá pro tvorbu hemoglobinu a některých enzymů, důležitou roli hraje při metabolismu železa, vitamínu C. Nedostatek se může projevovat retardací. Intoxikace mědi se může projevovat žaludečními, střevními bolestmi, anémií, poškozením vnitřních orgánů. Projevem vyššího množství mědi v krvi je žloutenka, potenciálně vedoucí k poškození ledvin. [24], [36], [37]

Měď je bohatě využívána pro výrobu produktů do stavebnictví (např. vodovodní vedení, elektrické dráty, vypínače, střešní krytina), jako složka lodních barev, agrochemických přípravků proti plísním, řasám a sinicím ve vodách, i v medicíně. [36], [37]

Do životního prostředí se dostává při spalování fosilních paliv, těžbě a zpracování měděných rud, z provozů zabývajících se pokovováním, ze zemědělství. Většina mědi je v půdě silně vázána na jílové částice a organické látky, z tohoto důvodu neproniká do hloubky, ale je spíše u povrchu. [24], [36], [37]

Měď se vyskytuje ve dvou oxidačních stupních, a to jako měďný iont Cu^{1+} a měďnatý iont Cu^{2+} . Měď je toxická zvláště pro vodní organismy. Ve vodě nerozpustné formy mědi jsou

sulfan měďný Cu_2S , kyanid měďný CuCN a fluorid měďný CuF . Naopak sloučeniny, kde se měď vyskytuje v dvojmocném stavu, jsou ve vodě rozpustné. Jedná se převážně o komplexy s organickými ligandy, kde se váže na skupiny $-\text{NH}$ a $-\text{SH}$, méně často na skupinu $-\text{OH}$. Hladinu volného Cu^{2+} ve vodě řídí kombinace procesu komplexace, adsorpce a srážení, v přírodních vodách jsou většinou podmínky takové, že tyto procesy snižují koncentraci volného Cu^{2+} na minimum. V České republice je vyšší obsah mědi v řece Svatavě (podkrušnohorská pánev), Lužické Nise a Osoblaze. V dolnomoravském a dyjskosvrateckém úvalu je koncentrace mědi v řekách 1,5 mg/l a v šumavském muldanubiku 0,4 mg/l. V Polských řekách Muchowka a Liwiec bylo stanoveno 0,7, respektive 0,9 mg Cu/l. [12], [24], [29], [35], [36], [37]

Olovo

Olovo je řazeno mezi „těžké“ toxické kovy. Je to lesklý, měkký, dobře kujný a tažný stříbrný kov, špatně vedoucí elektrický proud, ovšem odolný proti korozi. Potřebnost pro organismy nebyla zatím prokázána. Olovo je kumulativní jed, má vysokou schopnost akumulace v biomase organismů a s tím spojený vysoký bioakumulační koeficient. Vystavení člověka olovu může vést k poškození jater, ledvin, nervové soustavy, cév, svalstva, červených krvinek. Větším toxikologickým rizikem je olovo pro děti a jejich vyvíjející se nervový systém. Potraviný, které mají schopnost pomoci při detoxikaci olovem, jsou dýňová semínka, kořen rebarbory, máta peprná, mořské řasy. Jako antidotum při otravě olovem je doporučeno použití mléka a vitamínů C a D. Z toxikologického pohledu jsou důležité i organické sloučeniny olova, např. tetraethylolovo (viz dále). [24], [38], [39], [40]

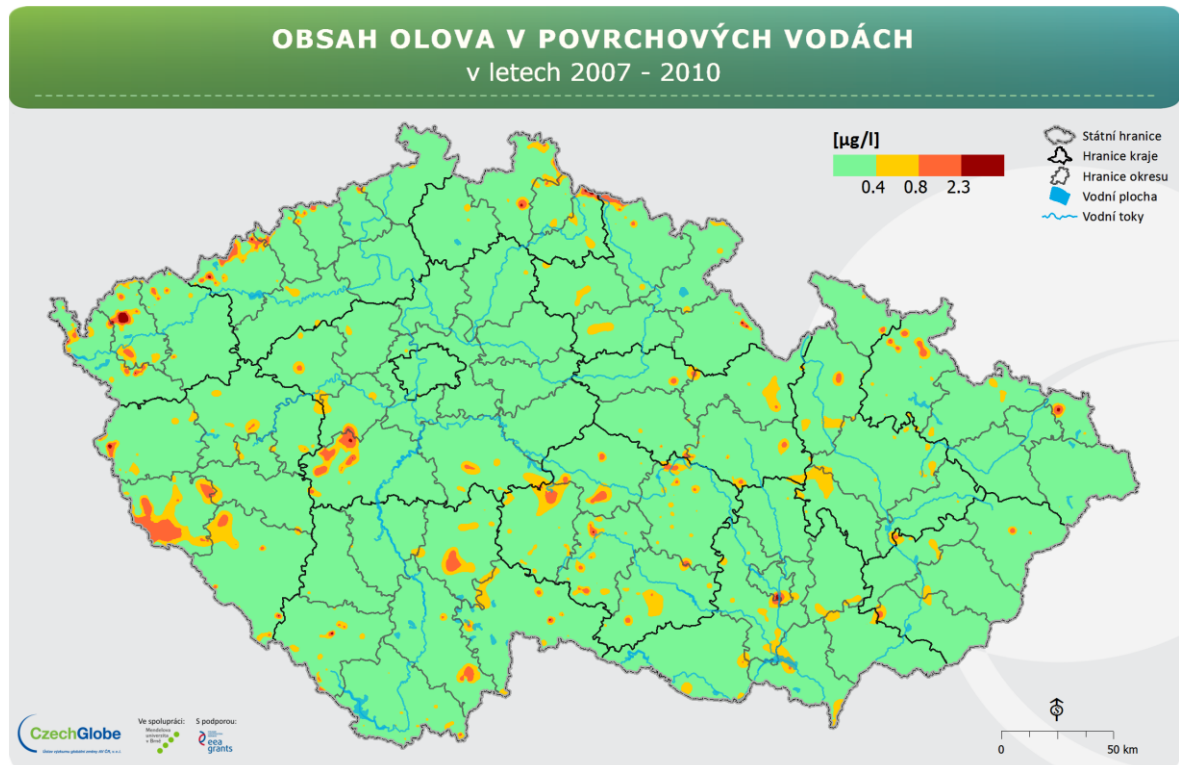
V poslední době, už se od využití olova a jeho slitin ustupuje, ještě v polovině 20. století bylo olovo využíváno, pro svou odolnost proti korozi, na výrobu vodovodního potrubí, s čímž souvisí jeho vstup do pitné vody, v barvách, potravinářských konzervách – zde další vstup do potravního řetězce člověka, bylo složkou benzínu. Olovo je, prozatím, nenahraditelnou složkou elektrických akumulátorů, ani jako střelivo nebyla nalezena jiná alternativa, která by měla stejné vlastnosti. Dodnes má olovo nezastupitelnou roli jako ochrana při práci s rentgenovými paprsky a gama zářením, jelikož je velmi účinně pohlcuje. Hlavní zdroje vniku olova do životního prostředí jsou antropogenní, převážně spalováním odpadů a olovnatého benzínu (v Evropě nahrazen bezolovnatým), lokální znečištění se vyskytuje při těžbě a zpracování olova, rud s příměsí olova, v okolí podniků zabývajících se barevnou metalurgií, výrobou akumulátorů a sklářským průmyslem. Dalším antropogenním vstupem olova do prostředí je využívání čistírenských kalů a průmyslových

kompostů na hnojení půdy. Přírodním vstupem je zvětrávání minerálů a aerosol mořské vody. [38], [39], [40]

Koncentrace olova ve vodách je z důvodu jeho malé rozpustnosti nízká, většina olova je sorbována na sedimenty, popř. huminové materiály. Rybám olovo způsobuje poškození žaber, což vede k uhybnutí udušením, pro dnové živočichy (zoobentos) a zooplankton je olovo toxické. [40]

Olovo se vyskytuje v oxidační formě Pb^{2+} a Pb^{4+} , stabilnější formou je Pb^{2+} . Chování olova ve vodě je, jako většiny prvků, ovlivněno pH, oxidačně-redukčním potenciálem a ostatními rozpuštěnými látkami ve vodě. Rozpustnost olova v tvrdé vodě je při pH nižším než 5,4 asi 30 $\mu\text{g/l}$, v měkké vodě při pH 5,4 je jeho rozpustnost asi 500 $\mu\text{g/l}$. V neutrální až zásaditější vodě bude olovo prioritně vytvářet komplexy, srážet se nebo sorbovat. [35], [38], [39], [40]

Hodnoty olova ve vodách amerických národních parků bylo naměřeno 0,0006 – 0,075 $\mu\text{g Pb/l}$, v povrchových vodách, ve Washingtonu bylo, v první polovině roku 2005, olovo zjištěno v hodnotách 20,5 – 142 $\mu\text{g/l}$. V oblasti jižní Virginie bylo naměřeno v povrchových vodách olovo v množství 473 ppb, za tímto znečištěním stálo využívání olověných broků pro lov vodních ptáků (husy, kachny). V českých řekách je množství olova 0,5-3,8 $\mu\text{g/l}$ (**obrázek 8**). Místně vyšší koncentrace může být dopadem staré hornické aktivity v okolí řeky Ohře, popřípadě pozůstatky po zpracování olovnatého skla, které se může projevit v řece Sázavě. [35], [38], [41]



Obrázek 8 Obsah olova v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Hliník

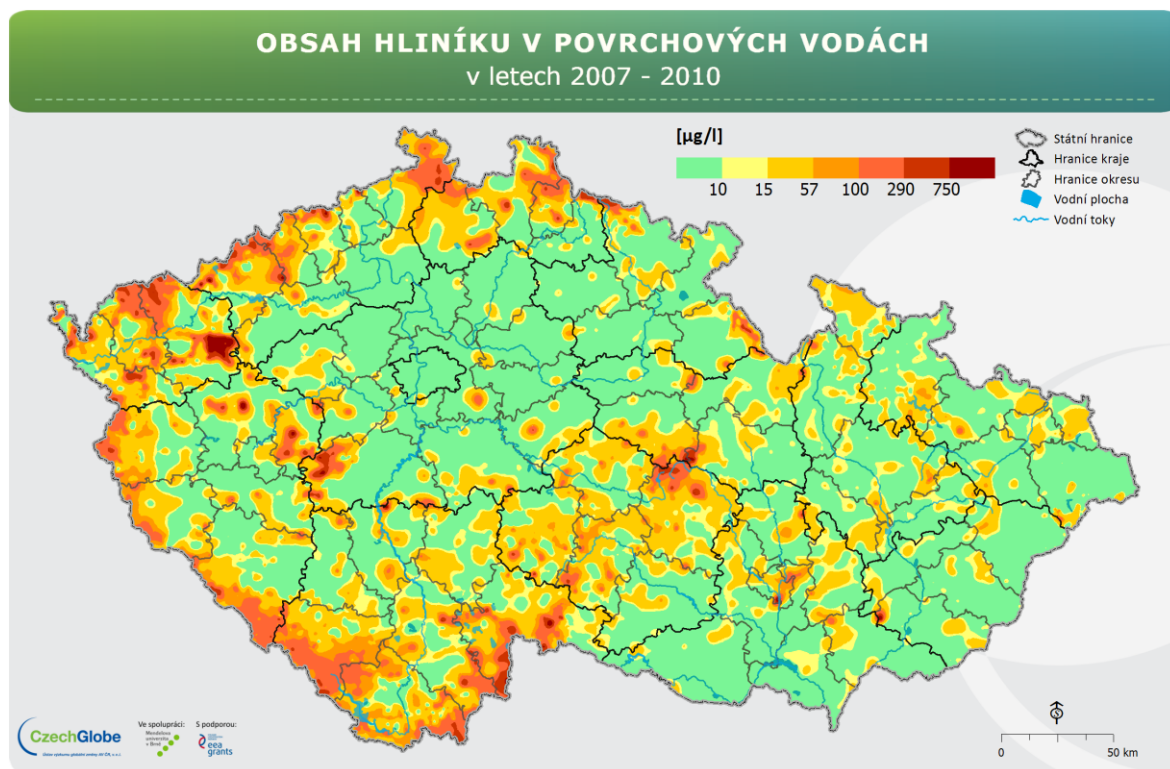
Hliník je stříbřitobílý, velmi lehký, dobře kujný a tažný kov s dobrou tepelnou i elektrickou vodivostí, je jedním z nejběžnějších prvků zemské kůry. Při vystavení vzduchu či vody je hliník stálý, využívá vrstvičky vzniklých oxidačních produktů na ochranu povrchu. Člověk hliník pro život nepotřebuje, neřadí se tudíž mezi esenciální kovy. V lidském těle se akumuluje, jeho vysoké množství může způsobit problémy s kostmi a pamětí. [24]

Využití hliníku je různé, je součástí některých léčiv, jeho slitiny jsou využívány jako konstrukční materiály, elektrické vodiče, v leteckém průmyslu, velká část produkce hliníku je využívána na výrobu nápojových plechovek. Hliník můžeme také najít v potravinách, kde je využíván jako barvivo, pod označením E173. Ve formě folií se používá jako obalový materiál nebo k úpravě zrcadel pro dalekohledy. Vstup hliníku do životního prostředí je nejčastěji při výrobě hliníku a z podniků hliníku zpracovávajících. [24], [42]

Hliník je toxický převážně pro vodní organismy, do vody se vyluhovává při snížení pH na hodnotu menší než 5, proto je označován jako toxický s acidifikační prostředí. V zásaditém prostředí nad pH 7 tvoří nerozpustné hydroxidy, při snížení pH mezi hodnotu 5 a 7 tvoří těžko rozpustné hydroxidy, které se mohou srážet na žábrách ryb a tím zhoršit příjem kyslíku, až následné udušení, z tohoto vyplývá označení hliníku jako respiračně toxický.

Po dalším okyselení tvoří ionty Al^{3+} , které se chovají jako osmoregulační toxikant, proto je hliník takto označován při nízkém pH. [42]

Dle hodnoty pH se hliník ve vodním prostředí nachází v těchto formách, pH pod 4 je převládající formou hydratovaný trojmocný iont, při pH v rozmezí 5 a 6 převládají produkty hydrolyzy $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ a $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, při pH 5,2 – 8,8 je v převaze pevný $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ je převládající formou pro pH nad 10. Obsah hliníku v mořských vodách je nižší než 0,001 mg/l, ve většině povrchových vod, je pH vyšší než 5, je přirozená koncentrace hliníku nižší než 0,1 mg/l (**obrázek 9**). Ovšem ve vodách s nižším pH byl hliník nalezen i v koncentraci 90 mg/l (vody odvodňující doly s ložisky sulfidů). V rumunské řece Aries protékající průmyslovou oblastí se hodnota koncentrace hliníku pohybuje v rozmezí 0,06 – 22,8. [25], [42]



Obrázek 9 Obsah hliníku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Arsen

Arsen je řazen mezi polokovy, ale jelikož se často vyskytuje v sulfidových kovových rudách (železo, nikl, olovo, zlato, měď) bývá přiřazován ke kovům. Arsen se vyskytuje ve třech strukturních formách, a to jako arsen černý, žlutý a šedý. Šedý arsen je nejrozšířenější, jedná se o šedou, lesklou, křehkou, krystalickou látku. Žlutý arsen není stabilní, vzniká po prudkém ochlazení arsenových par. Arsen je člověku znám již starověku, je to jeden

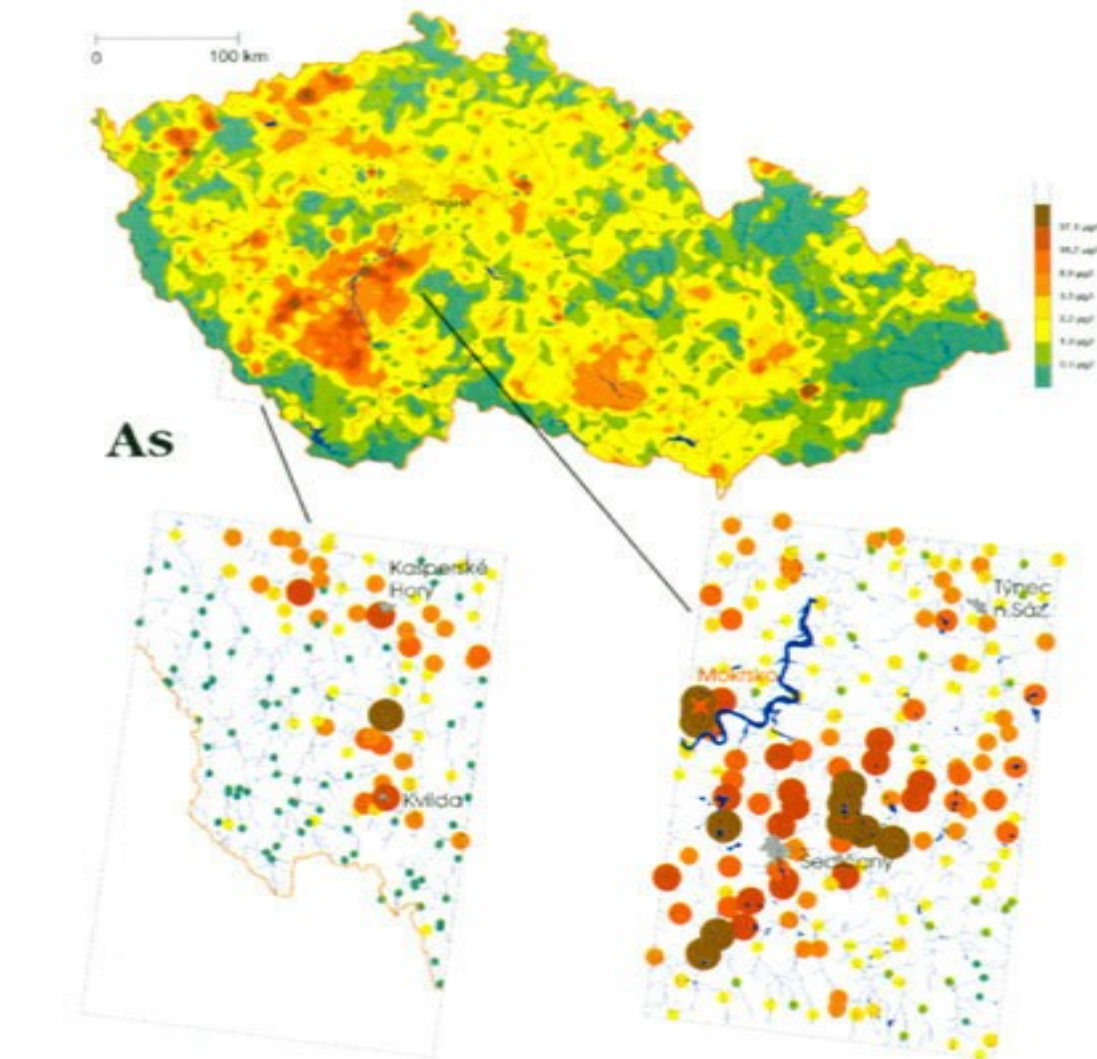
z nejstarších anorganických jedů. Jako kovový arsen je nejedovatý, toxickým se stává, až když je metabolizován, popř. ve formě sloučenin, kde je As^{3+} toxicitější než As^{5+} . Sloučeniny arsenu byly využívány jako první chemické bojové látky, mimo jiné i v bojové látce Lewisit.

Dříve se široce využíval oxid arsenitý jako součást jedů na hlodavce, od tohoto využití se s ohledem na jeho toxicitu ustoupilo. Další využití nacházel při konzervaci dřeva, ještě i nyní se využívá jako složka pesticidů. Slitiny arsenu s olovem nebo mědí jsou používány v akumulátorech. Dnešní využití je převážně v elektronice, kdy arsenid gallitý vykazuje výborné polovodičové vlastnosti, a je využíván ve speciálních elektrotechnických aplikacích. Atomy arsenu jsou i součástí všech tranzistorů a počítačových procesorů. [24], [43], [44]

Arsen často doprovází fosfor, může jej nahrazovat v některých biochemických reakcích, které tímto inhibuje. Akutní otrava arsenem se projevuje krvavými průjmy, zvracením, chronická otrava nefritidou, cirhózou jater, rakovinou plic a kůže. Obzvláště citlivé na prostředí znečištěné arsenem jsou včely. [43], [44]

Do životního prostředí se dostává primárně lidskou činností, při zpracování rud arsen obsahujících, spalováním fosilních paliv, užíváním pesticidů a přípravků na konzervaci dřeva. Velký problém s arsenem je v Bangladéši, kde více než 57 000 000 lidí získává pitnou vodu z kontaminovaných studní. Dochází zde ke zvětrávání migmatitů a granitoidů (tvořících jádro Himaláje) a tím se do vody uvolňují pyrity a arsenopyrity. [24], [43], [44]

Převažující forma ve vodním prostředí je As^{5+} v oxidačním prostředí, pokud by nastalo prostředí redukční, bude převažující formou iont As^{3+} (podzemní vody). Některé mikroorganismy jsou schopny arsen methylovat, poté je možno najít měřitelné množství methylovaného arsenu v některých tocích – například v Kalifornii. Koncentrace arsenu v povrchových vodách se zdá být závislá na ročním období, v ústí řeky Patuxet v Marylandu byla ve vrcholném létě naměřena hodnota 1,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ a v zimním a jarním období koncentrace 0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$. V českých řekách se obsah arsenu pohybuje v intervalu 0,5 až 3,3 mg/l , jak je vidět na **obrázku 10**. [12], [24], [43], [44]



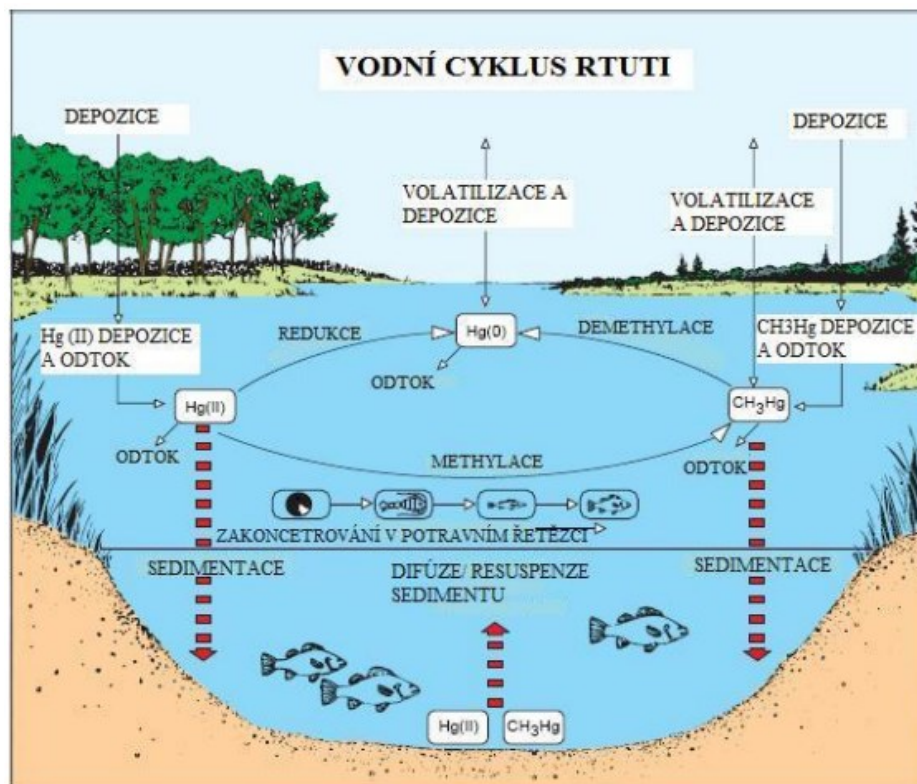
Obrázek 10 Koncentrace arsenu v drobných tocích České republiky [12]

Rtuť

Rtuť je za normálních podmínek kapalný, stříbrobílý lesklý kov. Dobře vede elektrický proud, špatně teplo. Rtuť je toxická pro všechny buňky, její toxicita je závislá od její rozpustnosti ve vodě. Z toho vyplývá, že toxicitu samotné elementární kapalné rtuti můžeme považovat za relativně nulovou, o mnoho nebezpečnější jsou její páry, tyto jsou těžší než vzduch. Některé mikroorganismy mohou anorganickou rtuť přeměňovat na organickou, která je nebezpečnější v tom, že na rozdíl od rtuti anorganické, vstupuje do potravního řetězce. Rtuť se v tělech organismů kumuluje (nejvíce rtuti obsahují těla mořských ryb), v lidském těle se hromadí v ledvinách, v menší míře v játrech a slezině. Rtuť může inhibovat –SH skupiny enzymů a tvořit stabilní metalosulfidické můstky (-S-Hg-S-), tím naruší funkci membrán nebo aktivitu enzymu. [24], [45]

Projevy chronické otravy jsou nespecifické – vypadávání vlasů, psychické a neurologické problémy, zažívací poruchy, vyrážka, apod. Do životního prostředí vstupuje rtuť převážně antropogenní činností – zpracováním rud, spalování fosilních paliv, zemědělství, lékařství (teploměry, zubní amalgám). [24], [45]

U rtuti nelze vynechat její vodní cyklus (**obrázek 11**), při kterém dochází ke vzniku methylrtuti (viz organokovy). Anorganická nerozpustná rtuť se naváže na sediment, buď jako elementární kov nebo sulfid, následně podléhá oxidaci za vzniku kationtů Hg^{2+} , tyto mohou některé anaerobní bakterie přeměnit na monomethylrtuť CH_3Hg^+ a dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, obě tyto látky se souhrnně označují jako methylrtuť. Část methylrtuti přechází do vodních organismů. Zajímavostí je, že rtuť nalezena v rybách je z většiny ve formě methylrtuti, naopak u mořských savců byla nalezená rtuť v anorganické formě. Dimethylrtuť je schopná přejít i do atmosféry, kde je fotolýzou přeměňována na rtuť, methan a ethan. [24], [45]



Obrázek 11 Vodní cyklus rtuti [46]

Chrom

Chrom je stříbrobílý, lesklý, velmi tvrdý, avšak křehký kov. Když u chromu mluvíme o toxicitě, musíme vzít v potaz, v jakém oxidačním stupni se chrom ve sloučenině nachází. Zatím co Cr^{3+} je esenciálním stopovým prvkem, který se podílí na metabolismu cukrů a tuků a jehož nedostatek v těle se může projevit únavou, úbytkem váhy i šeroslepostí. Naopak chrom v šestimocném stavu (Cr^{6+}) je vysoce toxický a je zařazen mezi lidské karcinogeny. Při krátkodobém kontaktu s pokožkou má leptavé účinky, inhalací prachu s Cr^{6+} vyvolává astmatické problémy, při dlouhodobém kontaktu může docházet ke tvorbě nádorů a vředů, problémy s játry a ledvinami. V přítomnosti organických látek se Cr^{6+} rychle redukuje na Cr^{3+} . [24], [47], [48]

Vzhledem k toxicitě chromu se ustupuje od jeho využívání, ale i tak se s ním lze setkat. A to v metalurgii při výrobě speciálních slitin či pokovování, používá se pro probarvování tkanin, moření a leptání kovů, v kožedělném průmyslu, v prostředcích pro konzervaci dřeva a jsou využívány jako inhibitory koroze v chladicích vodách elektráren. [47], [48]

Do životního prostředí se chrom dostává spalováním fosilních paliv, odpadními vodami z průmyslu, únikem chladicích vod s obsahem inhibitorů koroze. [48]

V kyselějších vodách se chrom vyskytuje převážně ve formě Cr^{3+} jako $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, v alkalických vodách ve formě Cr^{6+} jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Hodnoty chromu v amerických řekách se obvykle pohybují od méně než 1 až po 30 $\mu\text{g/l}$, v jezerních vodách obecně nepřesahuje hodnotu 5 $\mu\text{g/l}$, v oceánech je množství chromu průměrně 0,3 $\mu\text{g/l}$. Z českých řek mohou být zasaženy Oslava, Úpa a Labe pod Jaroměří z kožedělných podniků. [24], [35], [47], [48]

Mangan

Mangan je stříbřitě bílý, lesklý, křehký a tvrdý kov. Znám je ve třech modifikacích, a to α , β , γ . Modifikace α a β jsou tvrdé a křehké, vznikají při metalurgické výrobě, modifikace γ vzniká elektrolytickou výrobou a je měkká, kujná a tažná. Pro lidský organismus je mangan esenciálním prvkem, je součástí 36 enzymů, podílí se na metabolismu cukrů, tuků a bílkovin, je důležitý pro správný vývoj kostí a chrupavek. Nedostatek manganu se projevuje bolestmi kloubů, únavou, zhoršením sluchu, naopak nadbytek manganu může na tělo působit toxicky. Při dlouhodobém vdechování prachu s obsahem manganu může nastat tzv. manganismus, jež se projevuje ospalostí, slabostí, emočními poruchami, ovlivňuje nervový systém a může vést, až k ochrnutí. Některé sloučeniny manganu jsou zařazeny mezi potenciální

karcinogeny. Pro rostliny je mangan důležitý při fotosyntéze. Pro ryby může být mangan nebezpečný ve vodách s nízkým pH, kdy se může srážet na žábrách. [49], [50], [51]

Mangan je obsažen v léčích na bolest kloubů, širší využití nalézá v hutnictví, kde je využíván k výrobě tvrdých a odolných manganových ocelí. Širší využití má sloučenina manganistan draselný, který je pro své silné oxidační vlastnosti a zdravotní nezávadnost používán pro dezinfekci nejen potravin, nevýhodou je vznik zabarvení, což jeho využití poněkud limituje. Naopak toto nemá vliv na využití manganistanu v pyrotechnice a jako zdroje kyslíku pro kontrolovaná hoření. [49], [50], [51]

V přírodě jej často najdeme v rudách spolu s železem, je běžnou součástí humózních půd. Z antropogenních vlivů se jedná o průmysl zpracovávající rudy s obsahem manganu a ocelárny. [50], [51]

Mangan se může vyskytovat jako Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} , méně často Mn^{3+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} , jednomocný mangan najdeme pouze v kyanosolích $[Mn(CN)_6]^{5-}$. [50]

Ve vodě při vysokém pH podléhá mangan oxidaci a mikrobiální aktivitě. Obsah manganu v amerických řekách byl v intervalu od 2,3 $\mu\text{g/l}$ v západní části Velkých jezer až 232 $\mu\text{g/l}$ v povodí řeky Ohio. Ale například v Connecticutu byly v neutrálních a kyselých vodách nalezeny koncentrace 1 300 – 9 600 $\mu\text{g/l}$. V rumunských řekách protékajících průmyslovým územím byly naměřeny hladiny 0,03 - 22 mg/l . [25], [51]

Kobalt

Kobalt je šedý, lesklý, tvrdý kov s feromagnetickými vlastnostmi. V přírodě kobalt doprovází nikl, proto je nejčastěji najdeme společně v niklových či měděných rudách. Pro lidský organismus je důležitou složkou vitamínu B12 – kobalaminu, toto je jediná forma kobaltu nutná pro život, v organismu člověka se ukládá v játrech. Vitamín B12 je třeba k tvorbě červených krvinek a metabolismu tuků, bílkovin a cukrů. Nedostatek tohoto vitamínu se projevuje únavou, depresí, svalovou slabostí, úzkostí, bolestmi zad, až chudokrevností, ztrátou paměti či roztroušenou sklerózou. [24], [52]

Využívané jsou převážně sloučeniny kobaltu při výrobě smaltů a barviv, ve sklenářském a keramickém průmyslu. Ve slitině se zlatem je kobalt využíván ve šperkařství jako modré zlato. V metalurgii je využíván k legování oceli a některých slitin hliníku. Kobalt je součástí hojně využívaných lithium-iontových akumulátorů. [24], [52], [53]

Do životního prostředí se dostává z průmyslu, jež ho zpracovává. Ve sloučeninách se objevuje v oxidačních stupních Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} . [24]

V amerických řekách se v obydlených oblastech koncentrace kobaltu pohybují do 10 $\mu\text{g/l}$, ovšem v oblastech, kde se těží či zpracovává, mohou být tyto hodnoty mnohonásobně vyšší, například řeka Little St. Francis s obsahem 6 500 $\mu\text{g/l}$ nebo oblast kolem dolu Blackbirde Mine v Idahu až 315 000 $\mu\text{g/l}$. Obsah kobaltu v Karibském moři je udáván 0,078 $\mu\text{g/l}$, v Indickém moři 0,39 $\mu\text{g/l}$. [53]

Nikl

Nikl je bílý, feromagnetický, kujný a tažný kov, dobře vede elektřinu i teplo. Nikl je toxický pro některé vodní organismy, negativní vliv má nesporně i na zdraví člověka, patří mezi lidské karcinogeny a má silně alergenní účinky. Přesto, že se stopově vyskytuje v organismu v některých enzymech, nebyla jeho biologická funkce zatím zjištěna. Ze sloučenin niklu je zdravý nejnebezpečnější tetrakarbonyl niklu ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), jedná se o velmi toxickou látku, obsaženou například v cigaretovém kouři, otrava se projevuje bolestí hlavy, podrážděním, zánětem horních cest dýchacích, až edémem plic. [24], [54]

Nikl je využíván při výrobě nerezové oceli, slitin, nabíjecích baterií, katalyzátorů, keramiky, mincí, barvení skla na zeleno, pokovování, ztužených tuků z rostlinných olejů. Nikl je využíván jako mincovní kov, v České republice je obsažen v mincích o hodnotě 1, 2 a 5 Kč, v najdeme jej i v 1 a 2 Eurových mincích. [24], [54]

Do životního prostředí se nikl přirozeně dostává z aerosolu mořské hladiny, s půdním prachem a sopečným popelem. Antropogenní vstupy do životní prostředí jsou spalování fosilních paliv, ze zpracování rud obsahujících nikl, aplikace čistírenských kalů do půdy. V přírodních vodách je, při pH 5 – 9, převažující formou Ni^{2+} . Z důvodu vysoké toxicity pro vodní organismy je přípustná koncentrace ve vodních tocích limitována přísněji než ve vodě pitné. Rostliny jsou schopny jej akumulovat. S klesajícím pH stoupá jeho mobilita. Nikl se nejčastěji vyskytuje jako Ni^{2+} , v komplexech jej můžeme najít jako Ni^0 , Ni^{1+} , Ni^{3+} . [24], [41], [54]

V přírodních vodách se nikl primárně vyskytuje jako hexahydrát, tvoří silné komplexy s SO_4^{2-} , OH^- a HCO_3^- . Z vody se nikl vylučuje srážením a usazuje se na dně – v sedimentu. Nikl ze sedimentu může být vyvázan činností některých mikroorganismů. V řekách České republiky je nikl obsažen v množství 1,76 $\mu\text{g/l}$. [55]

Uran

Uran je bílý, lesklý, tvrdý, tvárný radioaktivní kov. V přírodě se vyskytuje jako směs izotopů ^{234}U , ^{235}U a ^{238}U . V přírodě se vyskytuje společně s jinými surovinami, obsahuje jej i uhlí.

Na člověka i jiné organismy působí uran negativně hlavně svoji radioaktivitou. Možné reakce na vyšší koncentraci uranu mohou být poškození ledvin, autoimunitní onemocnění, reprodukční problémy, rakovina plic a kostí. [24], [52]

Uran je využíván k barvení skla, glazur a porcelánu, v kombinaci s wolframem je součástí protipancéřových projektilů, letadel a vrtulníků. Nejrozšířenější je využití jako paliva pro jaderné reaktory. Uran se v životním prostředí vyskytuje přirozeně, endogenními zdroji jsou vyhořelá paliva z jaderných elektráren, uvolňování při získávání uranu v dolech, lomech a z průmyslu uran zpracovávajícího. [24], [52]

Přeměna uranu ve vodním prostředí probíhá převážně tvorbou komplexů a oxidačně-redukčními pochody. Oxidované formy uranu U^{6+} jsou relativně rozpustné a mohou být vyluhovány a dále unášeny do prostředí, v silně redukčních podmínkách dochází k vysrážení uranu. [56]

V povrchových vodách v USA, konkrétně v přítocích řeky Ohio, které tečou poblíž průmyslových podniků, dosahovala koncentrace uranu hodnot 1 – 700 $\mu\text{g/l}$. Koncentrace uranu v důlních vodách v Novém Mexiku byla až 31 500 $\mu\text{g/l}$. [56]

Vanad

Vanad je tvrdý, šedobílý, kujný kov. Řadí se mezi stopové prvky nejen pro člověka, ale i mikroorganismy a rostliny. Je součástí enzymů – nitrogenáz. Svou roli sehrává i při syntéze hemoglobinu. Rozpustné sloučeniny vanadu jsou jedovaté, po požití mohou způsobit křeče, bezvědomí, až smrt. Nebezpečný je vanad i při vdechování. [24], [52]

Vanad je využíván jako příměs do vysoce kvalitních ocelí, do slitin s titanem a hliníkem, které jsou používány na výrobu leteckých motorů, konstrukci letadel a kosmických sond, družic. [24], [52]

V povrchových vodách se vanad nejčastěji vyskytuje jako V^{5+} , jelikož je zde V^{3+} rychle oxidován. V^{3+} se nachází pouze ve velmi redukujícím prostředí nebo je v komplexu s organickými ligandy. Z mořské vody se nepřetržitě sráží a usazuje se v sedimentech na mořském dnu. [57]

Obsah vanadu v povrchových vodách je závislý na prostředí, kterým řeka protéká, v místech znečištěných důlní vodou může koncentrace vanadu být 0,17-0,66 mg/l, v ústí řek v USA byla koncentrace vanadu 0,05-1,9 µg/l. V mořské vodě se vanad nachází v menší koncentraci, jelikož se většina vysráží. [57]

Titan

Titan je stříbřitě bílý lehký, tvrdý a křehký kov, vede dobře elektrický proud i teplo. Biologické uplatnění titanu není známo, ovšem jelikož není toxický a lidské tělo jej neodmítá je využíván v medicíně, od nástrojů po kloubní náhrady nebo zubní implantáty. [52]

Další využití titanu je pro výrobu slitin, které jsou využívány v letectví, šperkařství, kosmetice. Práškový titan si našel uplatnění v pyrotechnice. Oxid titaničitý (TiO_2) neboli titanová běloba je využíván jako bílý pigment v širokém rozsahu aplikací. Nitrid titanu (TiN) je jedna z nejtvrdších látek, proto je aplikován jako brusný materiál nebo je využit na vytvoření povlaku nástrojů. Titan se v přírodě objevuje v oxidačních stupních Ti^{3+} a Ti^{4+} . [58]

V mořské vodě najdeme titan jen v koncentracích kolem 1 µg/l. V horním toku řeky Severn ve středním Walesu, protékajícím převážně zemědělskými oblastmi a řekách Ribble a Wyre v průmyslové části severozápadní Anglie byly naměřeny průměrné koncentrace titanu v rozmezí 0,55 – 0,69 µg/l. Ovšem například v řece Douglas byla po dešti koncentrace titanu i na hodnotě 4,97 µg/l. [58]

1.3.3 Organokovy

Riziko organokovů je způsobeno tím, že organická skupina je činí lipofilními, což vede k jejich bioakumulaci v organismu a následně v potravním řetězci. Tyto látky jsou řazeny mezi POPs (perzistentní organické polutanty). [24]

Organortuťnaté

Jak již bylo zmíněno výše pod pojmem methylrtuť jsou zahrnovány obě organortuťnaté sloučeniny, a to monomethylrtuť a dimethylrtuť, vznikající z anorganických sloučenin působením methanogenních bakterií a anerobním prostředí. Tyto sloučeniny jsou zvláště nebezpečné, jelikož snadno pronikají do živých tkání (před pokožku, dimethylrtuť dokonce přes latexovou rukavici). Intoxikace těmito látkami způsobuje poškození mozku a nervové soustavy. Nejznámější hromadná otrava methylrtutí se stala roku 1956 v japonském přístavu Minamata, kde místní chemička vypouštěla do moře zbytky rtuťnatých solí,

zde je mikroorganismy přeměny na methylrtuť a potravním řetězcem se dostala až do těl lidí a domácích zvířat. Nejvyšší obsah methylrtuti mají v tělech vyšší predátoři (štky, ptáci a savci živící se rybami). [24], [45]

Organoolovnaté

Nejvýznamnější zástupci organoolovnatých sloučenin je tetraethylolovo, dříve využíváno jako antidetonační příměs do benzínu. Olovnaté benzíny jsou již zakázány. Tyto sloučeniny jsou schopny se absorbovat pokožkou. Mezi první příznaky otravy patří strašidelné sny, nechutenství, psychické poruchy. [40], [59]

Organocínitité

Hojně využívané, dnes již zakázané organické sloučeniny cínu patřil tributylcín (TBT) a trifenylocín (TPT), které byly využívány jako toxická složka ochranných nátěrů lodí a člunů, proti růstu řas. Po použití těchto látek bylo pozorováno, že způsobují neplodnost měkkýšů a ryb. [24], [59], [60]

Organokadmium

Toxikologicky nejvýznamnější organické sloučeniny kadmia jsou dimethylkadmium $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ a diethylkadmium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$, způsobující rakovinu prostaty a plic. Vlivem tepla a vzdušného kyslíku se, často za exploze, rozkládají na CdO . [33]

Organoarseničitité

Toxicita organoarseničitých sloučenin je srovnatelná s jeho anorganickými sloučeninami, z čehož vyplývá, že se jedná o vysoce toxické látky pro rostliny, živočichy i člověka. Tyto látky mají převážně neurotoxický účinek. Deriváty organoarseničitých sloučenin jsou využívány v lékařství, jako chemoterapeutika, v agrochemii a jako bojové látky. [44]

Organokřemičitité

Organokřemičitité látky se nazývají též silany či silikony. Využití těchto látek je různorodé, od využití jako konzervantu při ochraně narušených kamenosochařských děl či kamenných prvků historických fasád, až po relativně nové využití jako zpomalovačů hoření v plastech, kde by mohly nahradit dnes používané halogenované retardéry hoření, jež při hoření uvolňují zdravý nebezpečné látky. [61], [62]

1.4 Vybrané ostatní látky obsažené v povrchové vodě

Křemík

Křemík je relativně tvrdý, šedočerný, lesklý polokov, je elementárním polovodičem. Nejen pro člověka je křemík biogenním prvkem, v silikátové formě je důležitý pro tvorbu a dobrý stav kostí, chrupavek, zubů. Velmi důležitý je pro rozsivky, u nichž tvoří hlavní složku jejich schránek. Podle řady studií křemík snižuje toxicitu těžkých kovů pro rostliny. [52], [63]

Anorganické sloučeniny křemíku jsou netoxické, problémy mohou způsobit v případě dlouhodobého vdechování prachu, kdy může dojít k rozboji tzv. „silikósy“. Ze zdravotního hlediska způsobuje problém křemík ve formě azbestu, jedná se o přirozené křemičitanové minerály s vláknitými strukturami se špičatými konci nebo s vlákny zvlněnými, které mají tendence tvořit shluky, minerály s touto strukturou dobře vnikají do plic, odkud je pro tělo těžké je odstranit. Plice mohou být i mechanicky poškozeny azbestovými ostrými vlákny. Azbest negativně ovlivňuje dýchací soustavu, imunitní a kardiovaskulární systém. [52]

Jelikož je součástí řady hornin, je využití křemíku široké, od stavebnictví, výroba polovodičů, šperkařství, výroba skla, keramika, porcelán. Ve formě siloxanů jsou stabilní a nepodléhají rozkladu za přítomnosti kyslíku ani vody, odpuzují vodu a jsou neškodné pro živé organismy, z toho plyne jejich další využití převážně ve stavebnictví a při záchraně korozí narušených kamenosochařských děl a kamenných prvků historických fasád. [62]

Křemík se v globálním měřítku objevuje v říčních vodách v koncentraci asi 4,20 µg/l, v chladnějších vodách je jeho koncentrace nižší, v mořské vodě se křemík nachází v koncentraci 3 mg/l. Koncentrace křemíku ve vodách je ovlivněna i jeho využitím rostlinami a fytoplanktonem, což může vést v letních měsících k jeho poklesu ve vodě. Například v sibiřské řece Lena se koncentrace pohybovala během roku v rozmezí 2,49 – 6,11 µg/l. Průměrná koncentrace oxidu křemičitého v řekách je 13 mg/l a v jezerech 0,5 mg/l až 60 mg/l. [63], [64], [65], [66], [67]

Za zmínku stojí chování azbestu ve vodním prostředí, kde může v malé míře docházet k jeho chemickým přeměnám, ale ve většině případů jsou malé částičky azbestu vodním tokem transportovány na dlouhé vzdálenosti, těžší částičky se usazují na dně. [63], [66]

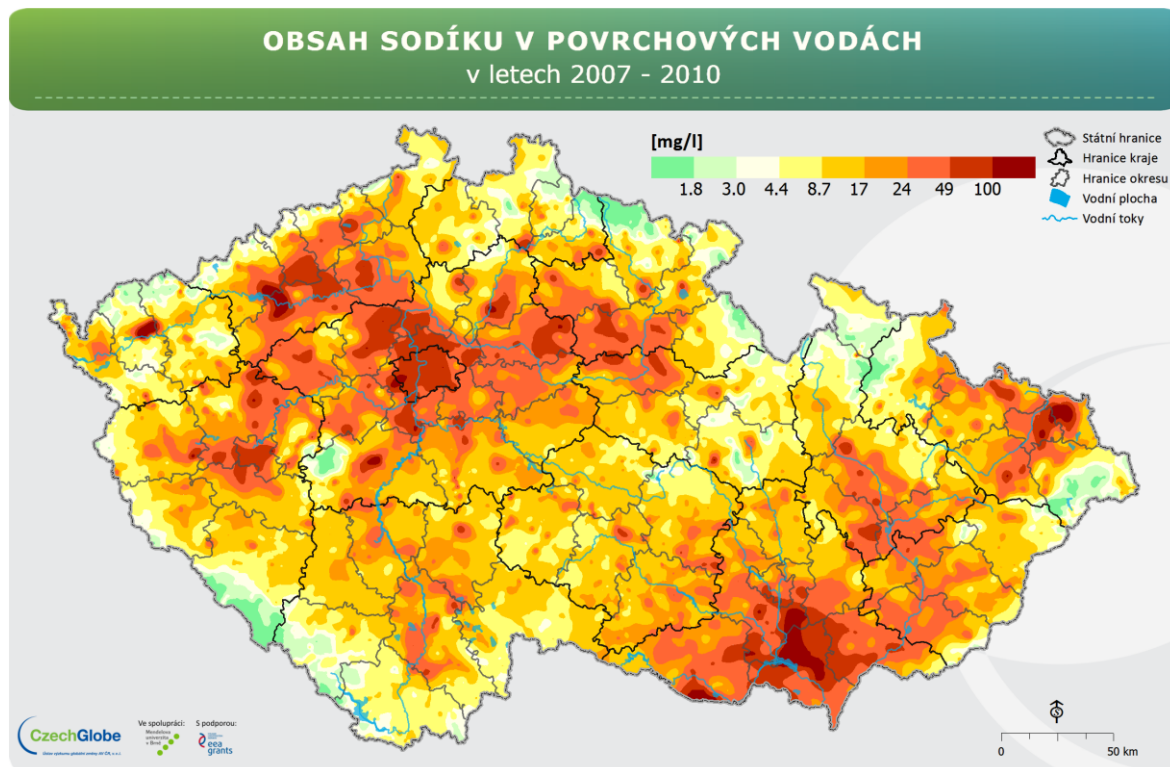
Sodík a draslík

Oba prvky jsou měkké, lesklé alkalické kovy stříbrné barvy, dobře vedou elektrický proud i teplo, z důvodu nestability bývají uchovávány v petroleji. Jedná se biogenní prvky. Oba jsou pro člověka důležití pro regulaci krevního tlaku, srdeční činnost a přenos nervových impulsů. Draslík je přirozeným diuretikem, podílí se udržování rovnováhy minerálu v tělních tekutinách, je považován za hlavní kationt cytoplazmy s elektrochemickými a některými katalytickými funkcemi. [52], [68]

Kovový sodík je často využíván v leteckých motorech a jaderné energetice pro odvod tepla, jako sloučenina peroxid sodíku je využíván pro bělení, ve formě hydroxidu jsou oba prvky využívány pro výrobu mýdel a jiných čistících prostředků. [68]

V přírodě sodík i draslík najdeme povětšinou jako kationt Na^+ , K^+ . Ve velkých jezerech může nadbytek těchto kationů vést k rychlejší eutrofizaci vody. V neznečištěných sladkých vodách se koncentrace draslíku pohybuje mezi 1 a 5 mg/l, koncentrace sodíku je 5 až 10 mg/l. V řekách v České republice se koncentrace sodíku pohybuje v rozmezí 1,8 – místy 100 mg/l (**obrázek 12**). V mořské vodě je sodík obsažen v koncentraci až 10,5 g/l. [68]

Zvýšený obsah draslíku může mít aditivní vztah k „těžkým“ kovům (Cu, Cd a Zn) a tím může zvyšovat množství kovů vázajících se na žábra a v jaterním cytosolu vodních organismů. [52], [68]

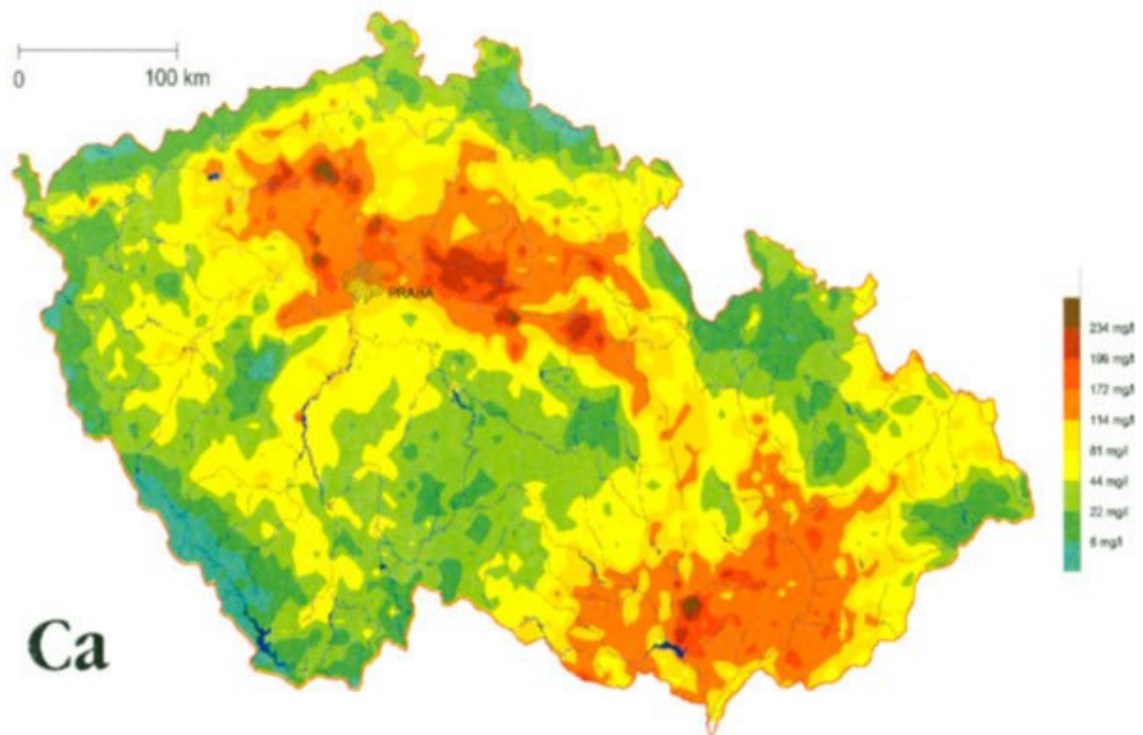


Obrázek 12 Obsah sodíku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

Vápník

Vápník je měkký reaktivní kov alkalických zemin. Jde o biogenní prvek důležitý pro všechny organismy. Z biologického hlediska je důležité srážení a rozpouštění vápníku ve formě karbonátu CaCO_3 a bikarbonátu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, tyto pochody se podílí na tvorbě exoskeletonu mikroorganismů a bezobratlých, u obratlovců se karbonáty ukládají v kostech a zubech. [31], [52]

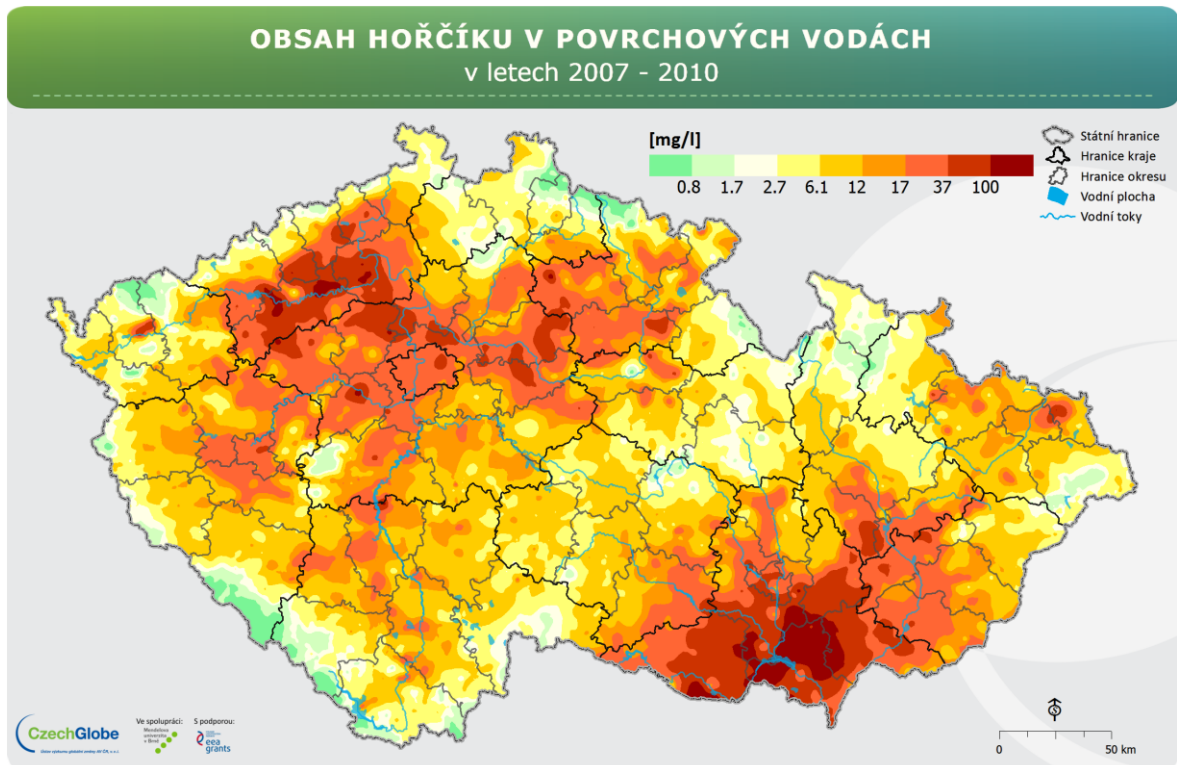
Hydrogenuhličitán je ve vodě lépe rozpustný než uhličitán, rovnováha mezi nimi je ovlivňována množstvím CO_2 . V alkalickém a neutrálním prostředí probíhá mikrobiální oxidace za vysrážení CaCO_3 . V mořské vodě přispívá fotosyntéza sinic ke tvorbě vápnných stromalitů, popř. korálů. Na **obrázku 13** je vidět koncentrace vápníku v Českých tocích. [31], [52]



Obrázek 13 Koncentrace vápníku v drobných tocích České republiky [12]

Hořčík

Hořčík je lehký, středně tvrdý, stříbřitý kov, součást nerostů dolomitů. Hořčík je biogenní prvkem, podílejícím se na přenosu fosforu v energetickém systému buňky, v rostlinách jej najdeme vázaný v chlorofylu. Většinou se vyskytuje jako iont Mg^{2+} . Množství obsažené v českých řekách se pohybuje od 0,8 až po 100 mg/l (**obrázek 14**). [52], [69]



Obrázek 14 Obsah hořčíku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]

1.5 Konkrétní hodnoty některých kovových polutantů v povrchových vodách

Jak je vidět z předchozích kapitol, výskyt kovů ve vodách je relativně běžný. Pro představu je uvedena **tabulka 5**, kde jsou hodnoty znečištění v konkrétních vodách protékajícími různými prostředími, ať již zeměpisnou polohou, tak i jinak využívanými (zemědělství, průmysl), v přehledu nechybí ani hodnoty předepsané Nařízením EU.

Tabulka 5 Hodnoty kovů ve vybraných lokalitách

prvek lokality	Ca mg/l	Cd	Pb	Hg	Ni	Cu	As	Be	Zn	Fe	zdroj
		μg/l									
1		< 0,001	4						< 200		[28], [34]
2		< 0,005-0,11									[34]
3	73,7					2,9	3,3	0,15			[12]
4	135,1					1,1	1,3	< 0,020			
5	141,8					1,5	1,5	< 0,020			
6	5,74					0,4	0,5	0,03			
7	23,7-219	0-50	10-150		20-140	20-210	0,001-0,003		20-4220	10-8 730	[25]
8			0,5-3,8		1,76						[41]
9			0,0006-0,075								[38]
10		0,05	9,3		0,8	0,7			18		[29]
11		0,04	11,1		0,9	0,9			18		[29]
12			90 000								[42]
13		52	111	50	47	219			858	1790	[70]
14		33	75	17	36	84			104,3	1340	
15		10	52	10	17	36			337	740	
16	18,9	0,072	0,5		3,25	2,13			12,91	543	[71]
17	18,2	0,063	1,23		2,75	3,15			16,6	756	
18	18	0,06	0,55		4,1	3,24			18,59	872	
19	18,7	0,111	0,39		3	2,3			18,17	692	
20					2,13	1,68			3,43	307,3	
21		0,5				1,1			11	260	
22		0,09	1,95		2,68	15,7			28,07	338	
24		0,08-0,25	1,2		4						[72]
25		0,45-1,5	14	0,07	34						[73]

prvek	Na	Mg	K	Mn	Cr	Co	U	V	Si	Ti	zdroj
lokality	μg/l										
1					< 1 -30	< 1			4,2	0,55-0,69	[47], [58], [67]
7	2 470-21	2 550-18	640-14 700	30-22			1-700				[25], [56]
12							31 500	30-220			[42]
13					468						[70]
14					306						
15					80						
16	28	4,56	10	74,9	1,19	1,2					[71]
17	26	4,47	9	100,4	1,25	1,3					
18	24	4,58	9	93,4	1,21	4,6					
19	18,56	4,7	7,61	111	0,92	1,7					[71]
20				96,73	0,7	1,07					
21				24,3	0,6	1,5					
22				25	0,49						
23	6,5-10		0,32-0,41						2,49- 4,72		[67]

Kde:

- 1 pozadí v povrchové vodě
- 2 pozadí v mořské vodě
- 3 Podkrušnohorská pánev
- 4 Česká křídlová tabule
- 5 Dolnomoravský a Dyjskosvratecký úval
- 6 Šumavské muldanubikum
- 7 povrchová voda v průmyslových oblastech
- 8 řeky ČR
- 9 národní parky USA
- 10 polská řeka Muchowka
- 11 polská řeka Liwiec
- 12 důlní vody
- 13 řeka Buriganga v Bangladéši – zima 2014
- 14 řeka Buriganga v Bangladéši – léto 2014
- 15 řeka Buriganga v Bangladéši – monzunové období 2014
- 16 řeka Lužnice profil Krabonoš
- 17 řeka Lužnice profil Halámky
- 18 řeka Lužnice profil Suchdol
- 19 řeka Lužnice profil Pilař
- 20 pískovna Majdalena
- 21 řeka Blanice
- 22 řeka Malše
- 23 sibiřská řeka Lena
- 24 průměrná hodnota NEK dle Směrnice EU 38/2013
- 25 nejvyšší přípustná hodnota NEK dle Směrnice EU 39/2013

2 ANALÝZA POVRCHOVÝCH VOD

2.1 Atomová absorpční spektrometrie

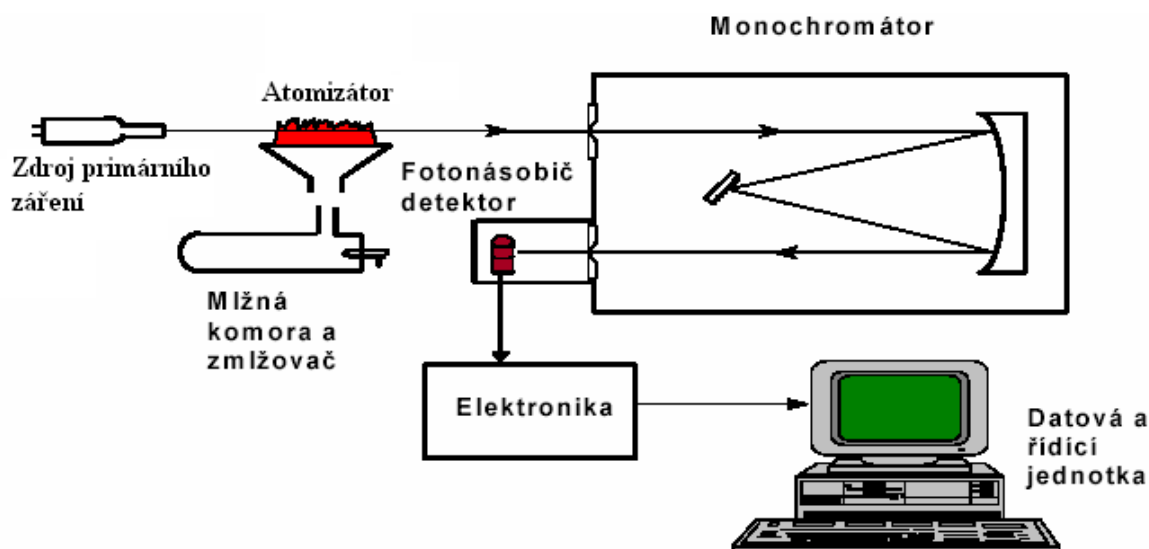
Atomová spektroskopie patří mezi optické analytické metody, založené na přechodech valenčních elektronů. Základními ději, jimiž se atomová spektroskopie zabývá, je spontánní emise - atomová emisní spektroskopie (AES), absorpce záření – atomová absorpční spektroskopie (AAS), fluorescence (sekundární emise) – atomová fluorescenční spektroskopie (AFS), vynucená emise. [74]

Kirchhoffův zákon říká, že volné atomy v plynném stavu jsou schopny absorbovat pouze záření takové vlnové délky, které je schopen sám, při excitaci, emitovat, z čehož vyplývá, že vlnová délka emitovaného nebo absorbovaného záření je charakteristická pro každý atom.

AAS je nejrozšířenější metodou anorganické prvkové analýzy, je s ní možno stanovit až 68 prvků v koncentracích nižší než 1 $\mu\text{g/l}$ i desetiny g/l . [74], [75]

2.1.1 Instrumentace AAS

Atomový absorpční spektrometr je složen ze 4 základních částí – zdroje záření, atomizér, monochromátor, detektor. Základní schéma je vidět na **obrázku 15**.



Obrázek 15 Schéma atomového absorpčního spektrometru [76]

2.1.1.1 Zdroje záření

Výbojka s dutou katodou (HCL)

Jako zdroj záření je nejčastěji využívána **výbojka s dutou katodou**, emituje úzké čáry, jež nejsou ovlivněny samoabsorpcí, a proto ve spektru převažují rezonanční čáry. Každý analyzovaný prvek má svoji výbojku s dutou katodou. Výbojka je evakuovaná skleněná baňka naplněná plnicím plynem (neon nebo argon) s výstupním okýnkem vyrobeným z materiálu dle požadavku na propouštějící emisní čáry (optický křemen oblast do 240 nm, 240 -300 nm speciální optické druhy skla, nad 300 nm běžné optické sklo) a katodou, jež je vyrobena z materiálu (popř. je využit nosič, na nějž je nanášena tenká vrstva daného materiálu), který má být stanovován, nad katodou je instalována anoda z těžko tavitelného materiálu. Existují i výbojky pro více prvků (maximálně 6), kdy je na katodu nanášeno více prvků, ovšem podmínkou je, že všechny tyto prvky musí mít podobné budící podmínky. Tyto výbojky mívají horší citlivost, detekční limity a nižší životnost. [74], [75]

Bezelektrodové výbojky (EDL)

Bezelektrodové výbojky jsou využívány převážně pro prvky mající hlavní rezonanční čáru v oblasti spektra pod 220 nm, jedná se především o As, Se, Pb a P. Tento typ výbojky je vlastně křemenná banička naplněná inertním plnicím plynem, obsahující keramický držák a v něm malou baničku naplněnou čistým prvkem a jeho těkavou sloučeninou, držák s baničkou je umístěn do pole RF cívkou. [74], [75]

Superlampy

Složení superlampy je cylindrická katoda bez dna, anoda a emitorelektronů. V katodě dochází k homogennímu buzení v celém jejím objemu a tím je snížena samoabsorpce. Výhodou superlampy je vyšší intenzita čar, lepší linearita kalibrace u některých prvků, nižší cena a vyšší životnost. [74]

Diodové lasery

Potenciál diodových laserů pro AAS byl v posledních letech intenzivně zkoumán. Jednomódové paprskové lasery jsou navrženy jako laditelné úzkopásmové zdroje. Jejich výhodami jsou: vyšší výkon než HCL s lepší stabilitou signálu, za normálních provozních podmínek emituje pouze jednu nápadnou čáru, což zjednodušuje izolaci absorpčního signálu ve spektru, má užší absorpční čáru než absorpční čáry v plamenu či peci, což vede k možnosti rozšíření kalibrační křivky na vysoké koncentrace analytu, vlnová délka

diodových laserů může být snadno modulována, což výrazně snižuje nízkofrekvenční šum v základní linii a zlepšuje detekční limity. Hlavní nevýhodou je úzký rozsah komerčně dostupných diodových laserů, což omezuje jejich využití. [75]

2.1.1.2 Atomizéry

Funkce atomizéru v AAS je zdroj a rezervoár volných atomů i absorpční prostředí. Dochází zde k „výrobě“ atomů z kapalného nebo rozpuštěného vzorku.

Atomizace v plameni (FA) je nejstarším druhem atomizace. Základním principem je převedení roztoku na aerosol ve zmlžovači a jeho zavádění do laminárního předmíchávaného plamene. Proces atomizace v plameni lze popsat těmito základními kroky: zmlžení vzorku, odpaření rozpouštědla, vypaření částice, chemické reakce se složkami přítomnými v plameni, vznik volných iontů, ionizace a rekombinace, termická excitace a deexcitace. [74], [75]

Elektrotermický atomizér (ETA) je zařízení vyrobené převážně z různých modifikací grafitu nebo těžkovitělných kovů, na požadovanou teplotu je vyhříváno pomocí elektrického proudu. Provedením mohou být tyto atomizéry otevřené nebo uzavřené. Otevřené konstrukce atomizérů se nachází povětšinou u starých přístrojů, nyní, už se dává přednost uzavřeným – šíření par je omezeno stěnami atomizéru a prodlouží se tak zdržení par analytu v pozorovaném objemu. Základní atomizační trubice – kyveta, se skládá z 3 – 5 cm dlouhé válce o průměru několika milimetrů s otvorem uprostřed stěny, který slouží pro zavedení vzorku. Materiál kyvety musí být vodivý a odolný vůči vysokým teplotám. Kromě toho je nutná i odolnost proti teplotním šokům a vysoká odolnost proti chemikáliím, ať již matric vzorků nebo přidaným, materiál musí být nepropustný pro plynné složky vzorku, dále vysoce čistý, nízké pořizovací náklady a dobrá mechanická zpracovatelnost. Obecně lze elektrotermické články rozdělit na grafítické a negrafítické (jiný materiál než uhlík – Mo, W). Atomizéry v komerčních přístrojích jsou nejčastěji vyrobeny z pyrolyticky potaženého elektrografitu. [74], [75]

Další možností atomizace je využití **difúzního plamene**, který je dnes již využíván jako nouzové řešení, jelikož má nízkou citlivost. Atomizace na principu **plamínku v křemenné peci** je založena na atomizaci pomocí vodíkových radikálů vznikajících v plamínku vodík- kyslík. Tyto dva posledně zmiňované atomizéry jsou využívány v hydridové AAS. [74]

Systém **doutnavého výboje podporovaný proudem** lze využít pro přímou analýzu pevných vzorků. Atomizační celou je zde vakuová komora se dvěma elektrodami (vzorek má funkci

katody), když je vzorek na místě, komora se rychle evakuuje a komorou proudí argon, argon ionizovaný elektrickým proudem bombarduje povrch vzorku a to stačí k atomizaci. [75]

2.1.1.3 *Monochromátor*

Monochromátor je vlastně optický systém spektrometru, jehož hlavní úkolem je separovat určitý interval vlnových délek ze spektra. Velikost intervalu vlnových délek se volí velikostí výstupní štěrbin (v AAS běžně využívaný interval 0,2 – 2,0 nm). Monochromátory mohou být různých konstrukcí, nejčastější jsou konfigurace podle Czerny-Turner, Eberta, Litrowa a echelle konfigurace – ta je poslední dobou začleňována do přístrojů pro víceprvkovou analýzu. [74], [75]

2.1.1.4 *Detektory*

Jako detektory jsou v AAS využívány převážně fotonásobiče. Konstrukce fotonásobiče je křemenná nebo skleněná vakuovaná baňka s fotosenzitivní katodou (z níž jsou po dopadu fotonu vyraženy elektrony), řadou dynod (zesilují signál – množství elektronů) a anody, na níž je zesílený signál shromážděn a měřen. [74], [75]

2.1.2 **AAS s elektrotermickou atomizací v grafitové peci (ETAAS)**

Výhodou ETAAS oproti FAAS je menší potřeba vzorku a vyšší citlivost - $\mu\text{g/l}$.

Stanovení ETAAS začíná dávkováním známého množství vzorku do pece. Zvyšováním elektrického proudu procházejícím tělem atomizéru je vzorek podroben vícestupňovému teplotnímu programu. Kroky teplotního programu zahrnují sušení, pyrolýzu, atomizaci a čištění, následuje ochlazení pece, aby bylo možné provést další měření. Důležité faktory v teplotním programu jsou **konečná teplota** (teplota, které chceme dosáhnout v daném kroku programu), **doba náběhu** (čas potřebný k dosažení konečné teploty) a **doba zdržení** (čas po který se má konečná teplota v peci udržet). [74], [75]

2.1.2.1 *Kroky teplotního programu*

Sušení je první fází analýzy, jde o rovnoměrné odstranění rozpouštědla ze vzorku, aniž by došlo k rozstříkovaní vzorku po peci. Teplota sušení se volí o 5 až 10 °C vyšší než je teplota varu rozpouštědla, v případě kombinovaného rozpouštědla je teplota zvyšována ve více krocích. [75]

Pyrolýza, neboli zpopelnění či termická úprava vzorku, se provádí za účelem získání analytu v méně složité matici. Teplota pyrolýzy je volena co nejvyšší, ovšem zároveň

o 50 až 100 °C nižší než je rozkladná teplota pro daný analyt, jinak by došlo ke ztrátám analytu ze vzorku. Vhodnou teplotu pyrolýzy pro danou matrici, lze určit optimalizací. [74], [75]

Atomizace je krok, při němž se zvýší teplota v peci, tak aby došlo k disociaci molekul a vzniku atomů analytu. Teplota tohoto kroku je závislá na analytu. Důležité je nevolit příliš vysokou teplotu atomizace, aby nedošlo ke zkrácení doby pobytu atomizovaného analytu v peci a tím ke snížení citlivosti. Vhodnou teplotu lze zjistit optimalizací. [74], [75]

Čištění je posledním krokem jednotlivé analýzy. Dochází zde ke zvýšení teplotu nad teplotu atomizace, aby došlo k spálení případných zbytků vzorku. [75]

2.1.2.2 *Instrumentace ETAAS*

Instrumentace ETAAS je obdobná jako FAAS s malými odchylkami. Jde o preferované využití automatického dávkování vzorků (autosampler). Důležitá je korekce absorpce pozadí (způsobuje tzv. nespecifické linie), jedná se totiž o nejvýznamnější problém při použití elektrotermických atomizérů. [75]

2.1.2.3 *Interference ETAAS*

Interference lze definovat jako rozdílné velikosti signálu, které jsou získány při měření standardu a vzorku o stejné koncentraci. Z čehož plyne, že interference způsobují doprovodné složky vzorku (matrice). Základní rozdělení interferencí je na spektrální a nespektrální. Spektrální interference jsou závislé na vlnové délce. [74]

Spektrální interference mohou být způsobeny nedokonalou separací absorpčního signálu analytu od absorpčního signálu interferentu (překrytí dvou absorpčních čar nebo častější nedostatečné izolace správné čary z emisního spektra výbojky), absorpcí pozadí (větší při nižších vlnových délkách) tuto lze ovlivnit pomocí použití modifikátoru. [74], [75]

Nespektrální interference v ETAAS mohou vznikat v kondenzované a plynné fázi. Interference v kondenzované fázi jsou změny rozložení analytu na atomizační podložce, změna nasákavosti atomizační podložky (může být způsobena korozí podložky), vznik snadno těkavých sloučenin a následné ztráty během pyrolýzy, vznik termostabilních sloučenin (možno eliminovat využitím modifikátoru), změna aktivační energie pro převod do plynné fáze. Interference, které mohou probíhat v plynné fázi, spočívají v ovlivnění disociační rovnováhy, konkurenčních reakcích nebo změně rychlosti výstupu z atomizéru. [74], [75]

2.1.2.4 Modifikátory v ETAAS

V doporučení IUPAC z roku 1997 stojí: Aby byly procesy probíhající v atomizéru ovlivněny požadovaným způsobem, mohou být přidána činidla nazývají chemické modifikátory. Ty mohou pomoci udržet analyt při vyšších teplotách během pyrolýzy, odstranit nežádoucí doprovodné látky nebo zlepšit atomizaci jiným způsobem. [75]

Stanovení polokovů je, bez použití modifikátorů, problémové i v čistých matricích natož v reálných vzorcích. [77]

Z této definice vyplývá, že modifikátory matrice (nebo také chemické modifikátory) jsou látky, které jsou schopny ovlivnit průběh pyrolýzy nebo atomizace. Důležité vlastnosti modifikátoru jsou: nesmí obsahovat stanovovaný prvek, nesmí mít negativní vliv na životnost grafitové pece, musí být dostupný ve vysoké čistotě a mít nízkou toxicitu. [74], [75]

Mechanismy na nichž modifikátory fungují, jsou tyto: stabilizace analytu v atomizéru do vyšších teplot (možnost použít vyšší teplotu pyrolýzy), reakce modifikátoru s analytem za vzniku těkavější sloučeniny (zvýšení citlivosti nebo potlačení vzniku termostabilních sloučenin), reakce modifikátoru s interferentem za vzniku těkavější sloučeniny (odstranění interferentu během pyrolýzy), reakce s interferentem za vzniku termostabilní sloučeniny (přednostní atomizace analytu), jiné specifické mechanismy působení. [75]

Podle chemické povahy se modifikátory dělí na: anorganické soli na bázi iontů (Ni^{2+} , Pd^{2+} , NO_3^- , PO_4^{3-}), organokovové a komplexní sloučeniny, kyseliny (HNO_3 , H_3PO_4), zásady (NaOH), oxidační činidla (HNO_3 , MnO_4^-), redukční činidla (kyselina askorbová), organická aditiva (thiomočovina) a plyny (O_2 , H_2). [75]

V současnosti jsou jako nejuniverzálnější využívány platino-kovové sloučeniny (PGMs), jež jsou často kombinované s dalšími modifikátory (např. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) a organickými sloučeninami (kyselina askorbová). Mechanismus účinku PGM modifikátorů ještě nebyl zcela pochopen. PGM sloučeniny využívané jako modifikátory jsou na základě prvku palladia Pd, rhodia Rh, ruthenia Ru, platiny Pt a iridia Ir. Tyto prvky jsou využívány v jejich nejdostupnějších jednoduchých a komplexních chloridů, mimo nejoblíbenější dusičnan paladia rozpuštěný ve zředěné kyselině dusičné. Modifikátor palladia významně zlepšuje tvar píku při stanovení křemíku. Teoretický mechanismus účinku modifikátoru při stanovení křemíku je vznik relativně těkavého Pd_xSi_y tuhého roztoku zabraňující přeměně křemíku na karbid, tato hypotéza je podpořena nižší atomizační teplotou a zvýšením citlivosti. [75], [77]

2.2 UV/VIS

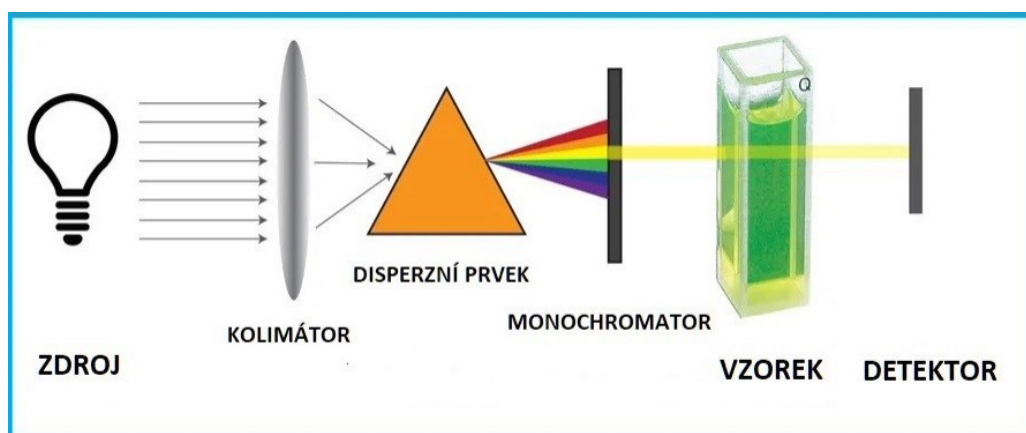
UV/VIS spektroskopie je analytická metoda založená na interakcích elektromagnetického záření o vlnové délce 200 – 9800 nm s atomy nebo molekulami, při nichž dochází k přijetí kvanta energie ve formě fotonů a následnému zvýšení energie atomu ze základního stavu do excitovaného. Ze závislosti absorbovaného záření na jeho vlnové délky je získáno absorpční spektrum, které je charakteristické pro danou chemickou látku. [78]

Základní součásti spektrometru (**obrázek 16**) je zdroj světla (deuteriová nebo vodíková výbojka pro vlnové délky 180 – 360 nm nebo wolframová žárovka pro vlnové délky 360 – 3000 nm), mřížkový monochromátor, který plní funkci disperzního prvku, absorpční prvek (roztok vzorku v kyvetě) a detektor (většinou fotonásobič nebo detektor diodového pole). Pro měření v UV oblasti je využívána kyveta křemenná, pro oblast viditelnou skleněná, popřípadě z plastu. Spektrometry mohou být konstrukce jednopaprskové nebo dvoupaprskové. [78], [79]

UV/VIS spektrometrie je založena na Lambert-Beerově zákoně (1):

$$A = \varepsilon * c * l \quad (1)$$

- Kde: **A** absorpance (-)
 ε molární absorpční koeficient (l/cm*mol)
c koncentrace látky (mol/l)
l délka optické dráhy (kyvety) (cm) [78]



Obrázek 16 Schéma UV/VIS spektrometru [79]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 ODBĚR VZORKU

3.1 Bečva

Řeka Bečva (**obrázek 17**) vzniká soutokem Vsetínské (někdy uváděné jako Horní) Bečvy a Rožnovské (někdy též Dolní) Bečvy ve Valašském Meziříčí, v nadmořské výšce 288 m nad mořem. Obě tyto řeky mají své prameny na svazích Vsetínských vrchů, konkrétně na severním (Rožnovská Bečva) a jižním (Vsetínská Bečva) svahu Vysoké. Délka tzv. „spojené“ Bečvy je uváděna 61 (v některých pramenech 61,2, resp. 61,5) kilometrů. Vodní plocha činí 1620,19 km². Poté se vlévá, v nadmořské výšce 200 m nad mořem, u Tovačova do řeky Moravy, jejímž je největším levostranným přítokem. [80]

Během jejího toku se do Bečvy vlévá říčka Loučka, Jasenický potok, Svinovský potok, Juhyně, Mřenka, Loučský potok, Špičský potok, Hůrka, Hlubocký potok, Hluzovský potok, Uhřinovský potok, Žabník, Jezernice a Lubeň, mimo tyto i asi 15 bezejmenných drobných přítoků. Na délce toku asi 61 km je 13 jezů, troje peřeje a 3 malé vodní elektrárny. [81]

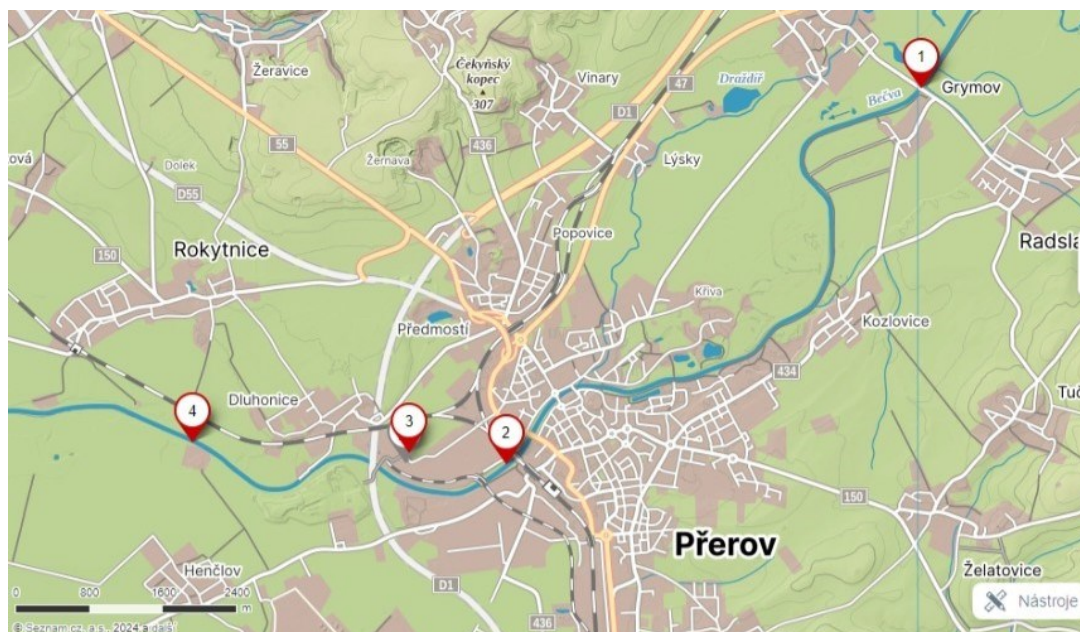
Voda řeky Bečvy, spadá do správy Povodí Moravy, a začíná svou pouť ve Valašském Meziříčí, dále kolem Choryně, protéká Teplicemi nad Bečvou, Hranicemi na Moravě, obcí Rybáře, Týnem nad Bečvou, Lipníkem nad Bečvou a Přerovem, pak kolem Troubek, za nimiž se vlévá do řeky Moravy. [81]



Obrázek 17 Řeka Bečva [82]

3.2 Odběrová místa

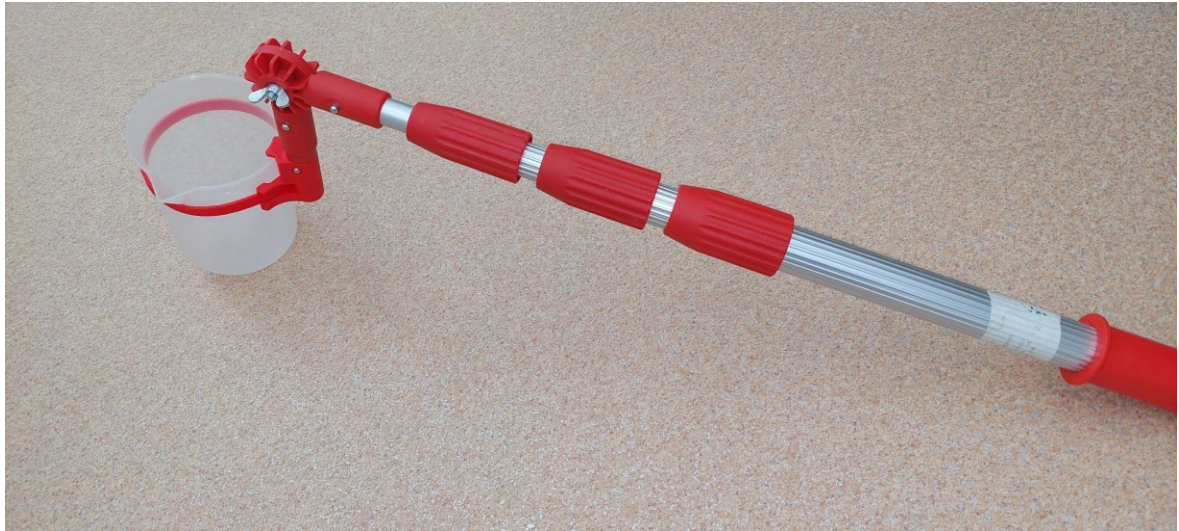
Místa odběrů vzorků jsou vyznačena na **obrázku 18**. Kde bod 1 je Grymov pod mostem, bod 2 je nad jezem asi 100 metrů před hlavní vrátnicí Precheza a.s., bod 3 je kanál F v areálu Precheza a.s. a bod 4 nazvaný ČOV je odběrným místem za výstupem z čističky odpadních vod města Přerova.



Obrázek 18 Odběrová místa

3.3 Postup odběru vzorků

Hladinové vzorky byly odebírány, pomocí standardní vzorkovací tyče (**obrázek 19**), do čistých polyethanových vzorkovnic o objemu 1000 ml. Vzorkovnice byly několikrát propláchnuty odebíranou vodou a následně naplněny bez vzduchové bubliny povrch. Po uzavření vzorkovnice bylo na její povrch napsáno označení vzorku, místo, datum a čas odběru. Do protokolu o odběru byly zapsány ostatní údaje (označení vzorku, místo odběru, datum a čas odběru, popis vzorku při odebrání, hloubka odběru, teplota vody při odběru, jméno odebírajícího).



Obrázek 19 Standardní vzorkovací tyč

3.4 Podmínky a označení jednotlivých odběrů

Důležité informace týkající se odběru vzorků jsou uvedeny v **tabulce 6**.

Tabulka 6 Podmínky odběru vzorků

Vzorek	Místo odběru	Datum odběru	Čas odběru	Teplota vzduchu při odběru (°C)	Průtok (m ³ /s)	Teplota vody při odběru (°C)	Hloubka odběru (cm)	Vzhled vzorku
86/23	Grymov	11.7.2023	7:00	26	3,10	23,5	30	čirý
87/23	Precheza HV		7:20			25		čirý
89/23	Pod ČOV		7:50			23,5		čirý
91/23	Kanál F		6:30			40,8		čirý
168/23	Grymov	19.12.2023	7:20	5	46	4	30	čirý
169/23	Precheza HV		7:40			4,5		čirý
170/23	Pod ČOV		8:10			5		čirý
04/24	Kanál F		6:30			39,6		čirý
29/24	Grymov	19.3.2024	7:25	7	30	6,5	30	čirý
30/24	Precheza HV		7:05			7		čirý
31/24	Pod ČOV		8:00			7,5		čirý
35/24	Kanál F		6:30			38,9		čirý

4 STANOVENÍ VYBRANÝCH POLUTANTŮ VE VZORCÍCH VODY

4.1 Použité chemikálie

- Demineralizovaná voda
- Kyselina sírová (hustota 1,84 g/l) (PENTA, ČR)
- síran stříbrný (PENTA, ČR)
- síran diamonno-železnatý (PENTA, ČR)
- dichroman draselný (PENTA, ČR)
- dusičnan stříbrný (PENTA, ČR)
- chlorid sodný (PENTA, ČR)
- kyselina dusičná (PENTA, ČR)
- hydroxid sodný (PENTA, ČR)
- uhličitan vápenatý (PENTA, ČR)
- kyselina chlorovodíková (PENTA, ČR)
- chlorid barnatý (PENTA, ČR)
- methylová oranž (PENTA, ČR)
- ethanol (PENTA, ČR)
- uhličitan sodný bezvodý (PENTA, ČR)
- peroxodisíran draselný (PENTA, ČR)
- hydroxylamin hydrochlorid (PENTA, ČR)
- dusičnan amonný (PENTA, ČR)
- standardní kalibrační roztok ASTASOL Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sr, Th, U, V, Zn 10 ± 2 mg/l (Analytika, ČR)
- standardní kalibrační roztok fluorid ASTASOL $1,000 \pm 0,005$ g/l (Analytika, ČR)
- standardní kalibrační roztok železo ASTASOL $1,000 \pm 0,005$ g/l (Analytika, ČR)

- Standardní kalibrační roztok křemík ASTASOL $100,0 \pm 0,2$ mg/l (Analytika, ČR)
- standardní kalibrační roztok titan ASTASOL $1,000 \pm 0,002$ g/l (Analytika, ČR)
- standardní kalibrační roztok rtuť ASTASOL 1000 ± 2 mg/l (Analytika, ČR)
- modifikátor matrice V0043 (Analytika, ČR)
- Certifikovaný referenční materiál CONDUCTANAL $14,7$ mS/m (Analytika, ČR)
- Tlumivý roztok 7,00 (Hamilton Duracal, USA)
- Tlumivý roztok 10,01 (Hamilton Duracal, USA)

4.2 Použité přístroje a vybavení

- pH metr model 370 (Thermo Fisher Orion, USA)
- konduktometr S30-K (Mettler, Německo)
- zařízení pro vakuovou filtraci (SARTORIUS, Německo)
- filtry z borosilikátových skelných vláken Z 8 průměr 50 mm o střední velikosti pórů $1 \pm 0,3$ μ m (Filpap TRADE, ČR)
- sušárna udržující teplotu (Memmert, Německo)
- Analytické váhy XP 205 DR (Mettler, Německo)
- homogenizátor IKA ULTRA TURRAX T 18 basic (IKA, Německo)
- teplotní blok CSB - 24 E (Behr labor-technik, Německo)
- titrátor Excellence T50 (Mettler, Německo)
- platinová elektroda DMi 140-SC (Mettler, Německo)
- fritové skleněné filtrační kelímky o objemu asi 30 ml, porozita S4
- platinová odpařovací miska o objemu 250 ml
- teploměr rozsah 10°C až 120°C (HACH, ČR)
- exsikátor s náplní silikagelu (Kavalierglass, ČR)
- písková lázeň (Gestigkeit, Německo)
- muflová pec LHM (LAC, ČR)

- bezpečnostní pipeta nedělená o objemu 10 ml
- fluoridová iontově selektivní elektroda kombinovaná (Mettler, Německo)
- polypropylenové kádinky
- digitální teploměr Checktemp (HANNA, ČR)
- magnetická míchačka s míchadlem pokrytým vrstvou polytetrafluorethylenu (Giorgio Bormac, Itálie)
- baňka z polyethylenu na objem 100 ml
- Spektrofotometr ONDA UV-20 (Giorgio Bormac, Itálie)
- fotometrické kyvety skleněné délka 50 mm (Giorgio Bormac, Itálie)
- digitální teploměr TESTO 110 (TESTO, Německo)
- odpařovací kelímky porcelánové
- spektrometr Specord 40 (Analyticjena, Německo)
- mikropipeta 100 – 1000 μ l (Eppendorf, Německo)
- atomový absorpční spektrometr ContrAA 800D (Analyticjena, Německo)
- Rtuťový analyzátor DMA80evo (Milestone Srl, Itálie)
- atomový absorpční spektrometr GFAAS ZEEnit 650P (Analyticjena, Německo)
- plamenový atomový absorpční spektrometr ICE3000series (Analyticjena, Německo)

4.3 pH

Pomocí tlumivých roztoků o hodnotách pH 7 a 10 byl nakalibrován pHmetr, pH elektroda byla opláchnuta destilovanou a následně vzorkem, poté byla ponořena do kádinky s vytemperovaným vzorkem na teplotu 25°C, který byl promícháván pomocí elektromagnetické míchačky, po vypnutí míchání a ustálení hodnoty, byla tato odečtena.

[83]

4.4 Konduktivita

Konduktometr byl nakalibrován pomocí certifikovaného materiálu, do dvou kádinek byl nalit vzorek vytemperovaný na 25 °C. Elektroda byla ponořena do první kádinky a mírným pohybem opláchnuta, poté se elektroda nechala okapat a přemístila se do druhé kádinky a po ustálení byla odečtena hodnota konduktivity na displeji. [82]

4.5 CHSK_{Cr}

Analýza CHSK_{Cr} byla prováděna za pomoci titrátoru Mettler. První byly změřeny 3 slepé vzorky a následně zkoumané vzorky. První bylo nutné připravit vzorek. Odpipetovalo se 5 ml vzorku do 100 ml varné kyvety se zábrusem, přidalo se 2,5 ml dichromanu draselného o koncentraci 0,01 mol/l, směs byla promíchána. Pomalu bylo přidáno 7,5 ml katalyzátoru a ihned nasazen zpětný chladič. Směs byla uvedena do varu během 10 minut a dalších 110 minut ponechána mírně vařit. Po ukončení varu byla kyveta ochlazená studenou vodou na 60 °C a chladič propláchnut trochou demineralizované vody. Poté byl sejmout chladič a směs byla kvantitativně převedena do titračního kelímku, kde byla doředěna demineralizovanou vodou na celkový objem 50 ml a ochlazená na laboratorní teplotu. Titrační kelímky byly umístěny do podavače titrátoru. Titrátor byl nastaven a zapnut. Po ukončení práce titrátoru byla výsledná hodnota CHSK_{Cr} odečtena na displeji. [82]

4.6 Celkové železo

Do 100 ml odměrné baňky bylo napipetováno 50 ml vzorku, přidal se 1 ml hydroxylaminhydrochloridu 100 g/l a obsah baňky byl důkladně promíchán, poté se baňka se směsí nechala 15 minut stát. Následně bylo přidáno 2 ml octanového tlumivého roztoku, aby bylo pH v rozmezí 3,5 a 5,5. Poté bylo přidáno 2 ml roztoku 1,10-fenantrolinechloridu a baňka byla doplněna demineralizovanou vodou po rysku, důkladně promíchána a vložena na 25 minut do tmy. Vybarvené roztoky vzorků byly měřeny na fotometru ONDA UV-20. [82]

4.7 Nerozpuštěné látky (NL)

1000 ml vzorku bylo přefiltrováno, za pomoci vakua, přes předem zvážený filtrační papír, odměrný válec byl propláchnut ještě 20 ml demineralizované vody a tato byla nalita na filtrační papír, vnitřní strany filtrační nálevky byly omyty ještě asi 20 ml

demineralizované vody. Až byl filtrační papír téměř suchý bylo vypnuto vakuum. Filtr byl pomocí pinzety vyjmut z nálevky a přenesen na podložní sklíčko, na němž byl následně sušen v sušárně nastavené na 105 ± 2 °C po dobu 1 hodiny. Poté se nechal filtr vytemperovat na laboratorní teplotu a následně byl zvážen. Hmotnost nerozpuštěných látek byla vypočítána z rovnice (2)

$$c_m = \frac{1000 * (b - a)}{V} * 1000 \quad (2)$$

Kde: **c_m** koncentrace nerozpuštěných látek (mg/l)
a hmotnost filtru před filtrací (g)
b hmotnost filtru po filtraci (g)
V filtrovaný objem vzorku (ml) [82]

4.8 Rozpuštěné látky žíhané (RL₅₅₀)

Do předem zváženého odpařovacího kelímku bylo pipetou nadávkováno 50 ml zfiltrovaného a vytemperovaného vzorku. Obsah kelímku byl v sušárně odpařen dosucha. Následně byl odparek sušen v sušárně při 105 °C po dobu 1,5 hodiny. Pak byl odparek žíhán při teplotě 550 °C asi 1 hodinu, po ochlazení v exikátoru byl kelímeček se zbytkem zvážen. Obsah RL₅₅₀ byl vypočítán rovnicí (3).

$$c_m = \frac{1000 * (b - a)}{V} * 1000 \quad (3)$$

Kde **c_m** koncentrace RL₅₅₀ (mg/l)
a hmotnost kelímku před analýzou (g)
b hmotnost kelímku se zbytkem po žíhání (g)
V pipetovaný objem vzorku (ml) [82]

4.9 Fluoridy

Obsah fluoridů byl stanovován pomocí iontově-selektivní elektrody z kalibrační křivky. Příprava vzorku byla následovná. Vzorek byl zfiltrován přes filtr ze skelných vláken, 20 ml

filtrátu bylo odpipetováno do kádinky, spolu s 20 ml tlumivého roztoku, hodnota pH v kádince byla 5,2. Do vzorku byla ponořena ISE a odečtena hodnota potenciálu. [82]

4.10 Chloridy

Chloridy byly stanovovány pomocí titrátoru Mettler. Do titračního kelímku bylo napipetováno 50 ml vzorku a vloženo do podavače titrátoru. Titrátor byl nastaven a zapnut. Po ukončení práce titrátoru byla výsledná koncentrace chloridů odečtena na displeji. [82]

4.11 Síraný

Stanovení síranů bylo prováděno dvěma způsoby.

U **vzorku z kanálu F**, jež má obsah síranů vyšší, byl zvolen následující postup. 10 ml vzorku bylo pipetováno do 400 ml kádinky, byly přidány 2 kapky methylové oranži a 2 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l, obsah kádinky byl doplněn demineralizovanou vodou na objem 200 ml. Kádinka byla zakryta hodinovým sklem a její obsah vařen po dobu 5 minut, až byl roztok čirý. Do vroucího roztoku bylo opatrně pipetováno 10 ml horkého srážecího roztoku chloridu barnatého o koncentraci 100 g/l, roztok byl 1 hodinu zahříván, následně byl zakryt hodinovým sklem a nechán odstát do druhého dne v teplotě 50 °C. Druhý den byla provedena filtrace přes, předem zvážený, fritový skleněný filtrační kelímek. Kelímek byl připojen k vakuu a sraženina byla zfiltrována, zbývající sraženina v kádince byla pomocí skleněné tyčinky s gumovou špičkou a studené demineralizované vody převedena na fritu, sraženina byla promyta studenou demineralizovanou vodou, následně ještě 3 x 5 ml ethanolu. Kelímek byl sušen asi hodinu při 105 °C, po ochlazení v exsikátoru byl zvážen. Koncentrace síranů byla vypočítána z rovnice (4).

$$c_m = \frac{(b - a) * M_{SO_4^{2-}} * 1\,000\,000}{V * M_{BaSO_4}} \quad (4)$$

Kde: c_m	koncentrace síranů (mg/l)
a	hmotnost frity před filtrací (g)
b	hmotnost frity po filtraci (g)
$M_{SO_4^{2-}}$	relativní molekulová hmotnost SO_4^{2-} (96,06 g/mol)

M_{BaSO_4}	relativní molekulová hmotnost BaSO ₄ (233,39 g/mol)
V	objem vzorku (ml) [82]

U ostatních vzorků byly sírany stanoveny pomocí spektrometru Specord 40 při vlnové délce 570 nm, kdy bylo využito reakce síranů s chloridem barnatým za vzniku bílého zákalu. Do kádinky bylo odpipetováno 25 ml vzorku a 5 ml roztoku NaCl a HCl (v 1000 ml odměrné baňky se rozpustilo 240 g NaCl, přidalo se 20 ml 35% HCl a baňka se doplnila demineralizovanou vodou po rysku) a přidáno 0,1 g chloridu barnatého. Směs byla míchána cca 45 sekund a pak ponechána asi 4 minuty odstát, následně opět asi 30 sekund míchána. Po vychladnutí byl vzorek nalit do kyvety a změřen na spektrometru Specord 40 při vlnové délce 570 nm. [82]

4.12 Spektrometrické stanovení křemíku

Při stanovení křemíku byl využito vlastnosti, kdy kyselina křemičitá tvoří v kyselém prostředí s kyselinou molybdenovou heteropolykyselinu žluté barvy, jež je následně redukována na tzv. silikomolybdenovou modř. Intenzita modrého zbarvení odpovídá množství křemíku tvořící centrální atom komplexu. [82]

Do kádinky bylo napipetováno 50 ml vzorku, 1 ml kyseliny sírové 2 mol/l a vše promícháno, pak bylo přidáno 2,5 ml 5% roztoku molybdenu a obsah kádinky byl opět promíchán a nechán 10 minut stát. Poté bylo přidáno 2 ml 5% kyseliny citrónové a opět byl roztok nechán 10 minut stát. Následně byla roztokem naplněna kyveta a vložena do přístroje Specord 40, kde byl vzorek proměřen při vlnové délce 430 nm. [82]

4.13 Měření kovů pomocí AAS

Pro měření kovů bylo zvoleno měření pomocí atomové absorpční spektrometrie na přístroji FAAS ICE3000Series, mimo titan (ten byl měřen na přístroji ContrAA 800D Analytikjena), arsen (ZEEnit 650P Analyticjena) a rtuť (rtuťový analyzátor DMA80evo).

Vlnové délky použité pro měření a rozsah standardů pro kalibrační křivky jsou uvedeny v **tabulce 7**, teplotní program pro titan, který byl měřen v režimu ETAAS, pak v **tabulce 8**. Arsen byl měřen metodou ETAAS při teplotě pyrolýzy 1100 °C, teplotě atomizace 2200 °C a s přídatkem modifikátoru dusičnanu nikelnatého.

Tabulka 7 Vlnové délky, koncentrace standardů a plyny použité při měření

Prvek	Vlnové délka (nm)	Koncentrace standardů použitých pro kalibraci (mg/l)	Plyny použité při měření
Na	589,0	2; 5; 10; 20; 25	Acetylen – vzduch
K	766,5	5; 10; 20	Acetylen – vzduch
Ni	232	0,25; 0,5	Acetylen – vzduch
Zn	213,9	1; 2	Acetylen – vzduch
Mn	279,5	0,25; 0,5	Acetylen – vzduch
Pb	217	0,5; 1,0	Acetylen – vzduch
Cd	228,8	0; 2	Acetylen – vzduch
Cu	324,8	0,25; 0,5	Acetylen – vzduch
Cr	357,9	1; 2	Acetylen – oxid dusný
Mg	285,3	2; 5; 10; 15	Acetylen – oxid dusný
Ca	422,7	5; 10; 15; 20	Acetylen – oxid dusný
Al	309,3	20	Acetylen – oxid dusný
V	318,5	10	Acetylen – oxid dusný
As	193,7	50; 100; 150 (µg/l)	
Ti	364,3	250; 500 (µg/l)	

Tabulka 8 Teplotní program pro Ti

Krok	Cílová teplota (°C)	Rychlost ohřevu (°C/s)	Čas (s)	
1	Sušení	80	6	20

Krok		Cílová teplota (°C)	Rychlost ohřevu (°C/s)	Čas (s)
2	Sušení	90	3	20
3	Sušení	110	5	10
4	Pyrolýza	350	50	20
5	Pyrolýza	1400	300	10
6	Předehřev plynu	1400	0	5
7	Atomizace	2600	1500	10
8	Čištění	2700	500	4

4.14 Optimalizace metody měření křemíku pomocí ETAAS

Cílem optimalizace metody měření křemíku pomocí ETAAS je zjištění a následné nastavení nejlepších parametrů přístroje pro stanovení. Účelem je dosažení co nejvyšší citlivosti stanovení a spolu s tím snížení interferencí způsobených maticí vzorku. V této práci byly vyzkoušeny možnosti použití či nepoužití modifikátoru matrice, teplota pyrolýzy 400 – 1300 °C a teplota atomizace v rozsahu 1800 – 2700 °C.

Použitý teplotní program, po optimalizaci, je popsán v **tabulce 9**.

Tabulka 9 Teplotní program pro Si

Krok		Cílová teplota (°C)	Rychlost ohřevu (°C/s)	Čas (s)
1	Sušení	80	6	20
2	Sušení	90	3	20
3	Sušení	110	5	10
4	Pyrolýza	350	50	20
5	Pyrolýza	1200	300	10
6	Předehřev plynu	1200	0	5

Krok		Cílová teplota (°C)	Rychlost ohřevu (°C/s)	Čas (s)
7	Atomizace	2500	1500	3
8	Čištění	2550	500	4

4.15 Stanovení LOD a LOQ, nejistoty stanovení, míry pravdivosti

Mez detekce LOD (Limit of detection)

Mez detekce je koncentrace, při které je signál rozpoznatelný od signálu blanku (šumu), dá se říci, že jde nejnižší koncentraci, kterou lze detekovat. Vypočítá se jako trojnásobek průměrné směrodatné odchylky blanku dělený hodnotou sklonu kalibrační křivky (5).

$$LOD = 3 * SD/a \quad (5)$$

Kde: **LOD** mez detekce

a hodnota sklonu kalibrační křivky ($y = ax + b$)

SD průměrná hodnota směrodatné odchylky blanku [84]

Mez stanovitelnosti LOQ (Limit of quantification)

Mez stanovitelnosti je nejnižší koncentrace, jež lze stanovit. Vypočítá se jako 10 násobek průměrné směrodatné odchylky blanku dělený hodnotou sklonu kalibrační křivky (6).

$$LOQ = 10 * SD/a \quad (6)$$

Kde: **LOQ** mez stanovitelnosti

a hodnota sklonu kalibrační křivky ($y = ax + b$)

SD průměrná hodnota směrodatné odchylky blanku [84]

Nejistota stanovení

Nejistota stanovení je parametr související s výsledkem měření a charakterizující rozptyl hodnot, které je možno racionálně přiřadit k měřené veličině. Nejistota měření zahrnuje více složek, některé lze statisticky stanovit, některé lze určit ze zkušeností.[85]

Určení nejistoty stanovení bylo provedeno vyhodnocením opakovatelnosti stanovení reálných vzorků vody. Použity byly vzorky s různým obsahem analytu. Pro každý analyt bylo provedena analýza daného vzorku 10 krát. Pro vyhodnocení nejistoty byl použit počítačový program EffiValidation verze 4.0, modul Nejistoty. [86]

Míra pravdivosti měření

Pravdivost měření je míra shody s certifikovanou hodnotou. Udává se v procentech a vypočítá se podle rovnice (7):

$$\text{míra pravdivosti } [\%] = \frac{\text{naměřená hodnota}}{\text{známá hodnota}} * 100 \quad (7)$$

5 INDEX ZNEČIŠTĚNÍ VODY (WPI)

Měřit kvalitu vody lze různými způsoby. Do diplomové práce byl vybrán výpočet indexu znečištění vody (WPI). Tento index může být použit na fyzikálně – chemické i biologické vlastnosti podzemních i povrchových vod, je přizpůsoben na různý počet parametrů. [87]

Základní rovnice (8) pro výpočet WPI:

$$WPI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PL_i \quad (8)$$

Kde: **WPI** index znečištění vody

n počet parametrů

PL_i zatížení znečišťující látkou i

Pokud je hodnota PL pro některý parametr roven 0, pak se tento parametr vylučuje z čísla n (odečte se z celkového počtu parametrů).

Rovnice pro výpočet znečištění jednotlivými látkami (9) mají tento tvar:

$$PL_i = 1 + \left(\frac{c_i - s_i}{s_i} \right) \quad (9)$$

Kde: **PL_i** zatížení znečišťující látkou i

c_i koncentrace látky i

s_i přípustná koncentrace látky i

Pro výpočet znečištění hodnotou pH platí rovnice (10):

$$PL_i = \frac{c_i - 7}{s_i - 7} \quad (10)$$

Kde: **PL_i** zatížení hodnotou pH

c_i naměřená hodnota pH

s_i přípustná hodnota pH (když pH < 7, pak je použita nižší hodnota z povoleného intervalu, když pH > 7, pak vyšší hodnota z povoleného intervalu)

Dle vypočtené hodnoty WPI se voda dělí na 4 kategorie, viz **tabulka 10**. [87]

Tabulka 10 Kategorie vody dle WPI [87]

Kategorie znečištění	Hodnota WPI	Hodnocení kategorie
I	< 0,5	Vynikající kvalita vody
II	0,5 – 0,75	Dobrá kvality vody
III	0,75 – 1	Středně znečištěná voda
IV	> 1	Vysoce znečištěná voda

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části předložené diplomové práce budou shrnuty a diskutovány výsledky všech provedených analýz.

6.1 Výsledky fyzikálně-chemických analýz

Z pohledu výsledků jednotlivých analýz je vhodné pohlížet na výsledky vzorků odebraných z kanálu F samostatně, jelikož vypouštěná voda z kanálu F je předmětem Integrovaného povolení uděleného firmě Precheza a.s., z tohoto postu je sledována a je zpoplatněna dle zákona č. 76/2002 Sb. [88]

Výsledky fyzikálně-chemických analýz jsou dle data odběru zpracovány v **tabulkách 11, 12 a 13**.

Hodnoty **pH** povrchové vody v řece Bečvě, v mnou sledovaném úseku, byly v rozmezí 7,5 – 9,1, v Nařízení 401/2015 Sb. je povolený interval 5 – 9, jeden vzorek z kanálu F tuto hodnotu mírně překročil. Z tohoto hlediska je tedy voda řeky Bečvy v pořádku. [3]

Dalším mnou sledovaným kritériem byla **konduktivita**, jež nabývala hodnot 34,2 – 100,4 mS/m, dle normy 75 7221 zabývající se klasifikací kvality povrchových vod by byla voda z odběrového místa Grymov a Precheza hlavní vrátnice zařazena do II. třídy kvality a voda z odběrového místa pod ČOV do III. třídy kvality. [14]

Kritérium **CHSK_{Cr}** se pohybovalo v hodnotách 11 – 20 mg/l, z čehož je vidět, že voda není výrazně organicky znečištěná.

Množství **celkového železa** ve vzorcích vody se pohybovalo mezi 0,08 a 0,17 mg/l, což je lehce pod republikovým průměrem pro povrchové vody, jedná se o přirozený obsah železa v povrchových vodách. [32]

Obsah **nerozpuštěných látek** ve vzorcích byl od 2 do 15 mg/l, s tím, že nejvyšší hodnoty byly ve vzorcích odebíraných v červenci. Výsledky řeky Bečvy jsou pod hranicí přípustného znečištění. [3]

Analýzy **RL₅₅₀** vyšly v intervalu 164 – 542 mg/l, dle Nařízení 401/2015 Sb. je povolená hodnota 470 mg/l, což přesáhl pouze jeden vzorek odebraný v červenci pod ČOV. [3]

Fluoridy byly v měřitelné koncentraci obsaženy pouze ve vzorcích odebraných v červenci a to v hodnotách 0,058 – 0,31 mg/l .

Množství nalezených **chloridů** bylo 14,1 – 102,4 mg/l, kde vyšší hodnoty byly zaznamenávány pod ČOV. Z obrázku 5 je vidět, že v českých řekách v letech 2007 – 2010 byla průměrná koncentrace chloridů 0,7 – 140 mg/l, z čehož vyplývá, že mnou naměřený obsah v řece Bečvě je pro české řeky běžný a zároveň nepřesahuje hodnotu danou v Nařízení 401/2015 Sb. [3], [20]

Sírany 28 – 142 mg/l, nejvyšší hodnota byla naměřena pod ČOV v červenci. Naměřené hodnoty jsou v souladu s výskytem síranů v českých řekách a dokonce vyhovují i požadavkům pro pitnou vodu. [20], [23]

Shrnutí výsledků analýz pro **kanál F**: pH v rozmezí 8,6 – 9,1, konduktivita 517 – 601 mS/m, CHSK_{Cr} 24 – 41 mg/l z tohoto hlediska je vidět, že voda v kanálu F není výrazně organicky znečištěná, celkové železo 0,14 – 0,33 mg/l, obsah nerozpuštěných látek 5 – 12 mg/l, tyto výsledky jsou dle Nařízení 401/2015 Sb. pod hranicí přípustného znečištění, RL₅₅₀ 4300 – 4858 mg/l, fluoridy 1,03 – 4,15 mg/l, chloridy 402,5 – 606,3 mg/l, sírany 2387 – 2889 mg/l. Zvýšená hodnota konduktivity je spojena s vyšším obsahem solí (chloridů, fluoridů a síranů) ve vzorcích vody, jelikož více solí ve vodě způsobuje vyšší vodivost. Vyšší hodnoty síranů a železa, jsou s největší pravděpodobností způsobeny výrobním provozem, kdy základním krokem výroby titanové běloby v Precheza a.s. je rozklad ilmenitu (FeTiO₃) kyselinou sírovou (H₂SO₄).

Výsledky z odběrového místa Kanál F jsou v souladu se zákonem č. 76/2022 Sb. monitorovány a jejich vypouštění je zpoplatněno v rámci Integrovaného povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových. [3], [88]

Z výsledků je vidět, že vliv ročních období a změn průtoku s tím spojených má vliv na obsah nerozpuštěných látek, fluoridy, chloridy a sírany, jež je více v letním období, kdy je nižší průtok vody v řece. Naopak vliv ročních období se nepotvrdil na obsah železa.

Tabulka 11 Výsledky vzorků odebraných 11.7.2023

Parametr	Jednotka	86/23	87/23	89/23	91/23	Nejistota stanovení
pH	-	8,1	8,5	7,5	9,1	± 0,1
konduktivita	mS/m	46,3	45,5	100,4	601	± 5%

Parametr	Jednotka	86/23	87/23	89/23	91/23	Nejistota stanovení
CHSK_{Cr}	mg/l	18	23	20	41	± 20%
Celkové železo	mg/l	0,12	0,16	0,13	0,14	± 10%
NL	mg/l	13	15	6	12	± 10%
RL₅₅₀	mg/l	242	224	542	4858	± 5%
Fluoridy	mg/l	0,31	0,28	0,29	4,15	± 10%
Chloridy	mg/l	31,6	31,4	102,4	402,5	± 10%
Sírany	mg/l	49	51	142	2889	± 10%
Křemík (Specord 40)	µg/l	91,2	61,7	549,8	82,7	± 10%

Tabulka 12 Výsledky vzorků odebraných 19.12.2023

Parametr	Jednotka	168/23	169/23	170/23	04/24	Nejistota stanovení
pH	-	7,8	7,8	7,9	8,9	± 0,1
konduktivita	mS/m	34,8	34,2	54,3	540	± 5%
CHSK_{Cr}	mg/l	12	14	18	34	± 20%
Celkové železo	mg/l	0,11	0,13	0,17	0,33	± 10%
NL	mg/l	6	5	6	6	± 10%
RL₅₅₀	mg/l	164	168	280	4300	± 5%
Fluoridy	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,03	± 10%
Chloridy	mg/l	14,1	15,1	28,5	415,4	± 10%
Sírany	mg/l	28	31	38	2435	± 10%

Parametr	Jednotka	168/23	169/23	170/23	04/24	Nejistota stanovení
Křemík (Specord 40)	µg/l	1155,2	1777,0	2501,2	81,3	± 10%

Tabulka 13 Výsledky vzorků odebraných 19.3.2024

Parametr	Jednotka	29/24	30/24	31/24	35/24	Nejistota stanovení
pH	-	8,1	8,0	7,9	8,6	± 0,1
konduktivita	mS/m	60,5	41,5	51,8	517	± 5%
CHSK_{Cr}	mg/l	20	12	11	24	± 20%
Celkové železo	mg/l	0,08	0,17	0,10	0,14	± 10%
NL	mg/l	2	4	3	5	± 10%
RL₅₅₀	mg/l	320	218	276	4439	± 5%
Fluoridy	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	3,44	± 10%
Chloridy	mg/l	26,4	17,6	31,2	606,3	± 10%
Sířany	mg/l	34	39	62	2387	± 10%
Křemík (Specord 40)	µg/l	1489,0	1012,2	2912,6	145,4	± 10%

6.2 Výsledky analýz kovů

Koncentrace **arsenu, kadmia, chromu, mědi, rtuti, manganu, niklu, zinku, titanu a olova** ve zkoumaných vzorcích, odebraných v řece Bečvě, byly pod mezí detekce, což je dobrá zpráva, jelikož je vidět, že tyto kovy nejsou ve vodě obsaženy vůbec nebo jen ve velmi nízkých koncentracích. Titan byl měřen na grafitové platformě a ne v kyvetě, která je

pro měření titanu pomocí ETAAS vhodnější, jelikož více odpovídá reálná teplota kyvety s teplotou požadovanou v programu měření, toto mohlo vést k možnému zkreslení výsledků.

Konkrétní hodnoty byly stanoveny u kovů ostatních (**tabulka 14**).

Pro **vanad** byla naměřena nejvyšší hodnota 0,35 mg/l. Vyšší hodnoty byly na všech 4 odběrových místech naměřeny v červencovém odběru, což vede k myšlence, jestli je množství vanadu v řekách ovlivňováno počasím či zda nedošlo výše na toku řeky k nějakému znečištění.

Dalším stanovovaným kovem byl **hliník**, jež měl měřitelné hodnoty nad mezí detekce jen u vzorků z odběrového místa kanál F a to v prosinci 0,41 mg/l a v březnu 0,27 mg/l, což jsou mnohem nižší hodnoty v porovnání v Rumunskou řekou Arie protékající průmyslovou oblastí s hodnotami hliníku až 22,8 mg/l. [25]

Naměřené množství **sodíku** se pohybovalo v intervalu hodnotu 12,7 – 85 mg/l na odběrových místech, mimo kanál F. Tyto hodnoty jsou nad hodnotami neznečištěných sladkých vod, avšak odpovídají obsahu tohoto prvku v českých řekách, například řeka Lužnice má obsah sodíku 18 – 28 mg/l, což odpovídá i mým výsledkům v Bečvě, vyšší hodnoty byly naměřeny pouze za ČOV, což může být způsobeno ještě neúplným naředěním těchto vypouštěných vod. Ve vzorcích odebraných v kanále F, bylo naměřené množství sodíku 290,4 až 808,3 mg/l. Zajímavostí je, že obsah sodíku v kanálu F byl v červenci nejnižší, zatímco na ostatních odběrových místech byl sodík v tuto dobu na nejvyšších hodnotách. [71]

Obsah **vápníku** ve vzorcích odebraných, mimo kanál F, byl 13,2 – 90,5 mg/l, v kanále F 236,3 – 628,5 mg/l. I zde je stejný trend jako u sodíku a to, že v kanále F je obsah vápníku v červenci nejnižší, zatímco na ostatních místech nejvyšší. Stejný trend je vidět i u síranů a vodivosti, což spolu, logicky, souvisí - zvýšený obsah solí zvýší vodivost roztoku. V porovnání s jinými řekami České republiky, patří Bečva k řekám s nižším obsahem vápníku. [71]

Hořčík byl ve vzorcích stanoven 7,4 – 15,5 mg/l, resp. v kanále F 8 – 25,5 mg/l. Hodnoty v Bečvě jsou o něco vyšší než hodnoty naměřené např. v řece Lužnici (cca 4,5 mg/l), ale zároveň patří k nižším koncentracím v rámci českých řek. [20], [71]

Množství **draslíku** v odebraných vzorcích bylo v rozpětí 2,8 – 26,8 mg/l, kde opět vzorky s vyšší obsahem draslíku byly odebrány za ČOV, čili i obsah draslíku je odpovídající obsahu tohoto prvku v českých řekách. Zjištěný obsah draslíku v kanále F byl 30,1 – 79,9 mg/l. [71]

Tabulka 14 Souhrnná tabulka s koncentracemi kovů v mg/l

	86/ 23	87/ 23	89/ 23	91/ 23	168/ 23	169/ 23	170/ 23	04/ 24	29/ 24	30/ 24	31/ 24	35/ 24
As	< 0,05											
Cd	< 0,05											
Cr	< 0,05											
Cu	< 0,05											
Hg	< 0,1											
Mn	< 0,05											
Ni	< 0,05											
Pb	< 0,05											
V	0,26	0,35	0,24	0,25	0,05	0,08	0,06	0,05	0,09	< 0,05	0,06	0,05
Zn	< 0,05											
Al	< 0,05							0,41	< 0,05			0,27
Na	26,9	27,2	85	290,4	13,2	12,7	26,1	808,3	15,9	15,5	25,7	796,6
Ca	53,2	53,2	90,5	236,3	46,2	44	73,1	628,5	21,6	13,2	14,9	628,1
Mg	8,53	8,7	7,7	15,1	7,7	7,4	9,8	8	15,5	8,5	10,3	25,5
K	5	5,2	26,8	30,1	2,8	2,8	8,8	55,7	3,1	3,2	5,5	79,9
Ti	< 0,05											

6.3 Měření křemíku

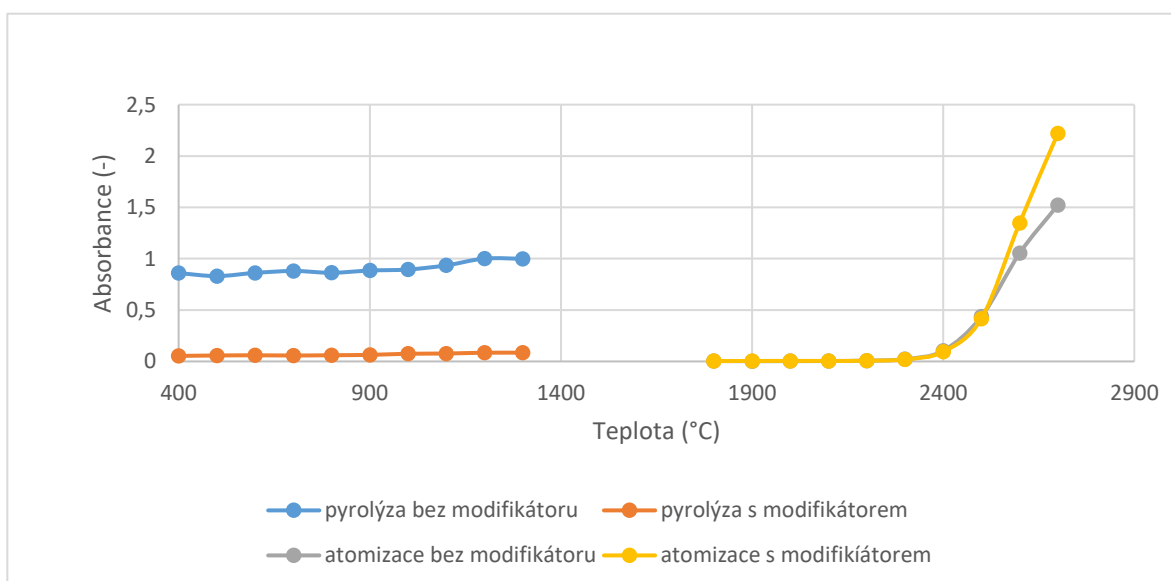
6.3.1 Optimalizace

Podmínky měření křemíku metodou ETAAS byly optimalizovány, konkrétně použití či nepoužití modifikátoru, teplota pyrolýzy v rozmezí 400 – 1300 °C a teplota atomizace v rozpětí 1800 – 2700 °C. Hodnoty naměřených absorbancí byly zpracovány v **tabulce 15** a grafu (**obrázek 20**). Při rozhodování, zda použít či nepoužít modifikátor matrice, bylo rozhodující snížení absorpance při pyrolýze, což je pěkně vidět v grafu (**obrázek 20**), což znamená, že modifikátor plní svoji funkci a „podrží“ analyt v matrici během pyrolýzy, a zároveň zvýšení odpovědi při atomizaci, proto bylo přistoupeno při měření vzorků **s modifikátorem** matrice. Průběh odpovědi na zvyšování teploty pyrolýzy byl u teploty 1200 °C nejvyšší, při dalším zvýšení teploty již došlo k drobnému snížení odpovědi, proto jsem zvolila jako **optimální teplotu pyrolýzy** pro následující stanovení **1200 °C**. Zvolit optimální teplotu pro atomizaci, bylo trochu složitější. Byť by se z grafu nabízelo použití teploty atomizace 2700 °C, byl nakonec zvolen kompromis mezi odezvou a šetřením grafitové pece, spolu s dalším kritériem a to hodnotou absorpance do 1,000 (kdy je zachována linearita kalibrační křivky), tudíž bylo přistoupeno k měření vzorků při **teplotě atomizace 2500 °C**.

Tabulka 15 Optimalizace podmínek měření křemíku metodou ETAAS

	Teplota (°C)	Bez modifikátoru	S modifikátorem
		Absorbance (-)	
Pyrolýza	400	0,8599	0,05368
	500	0,8310	0,05804
	600	0,86215	0,05980
	700	0,8804	0,05768
	800	0,86353	0,06049
	900	0,88503	0,06382
	1000	0,89506	0,07474
	1100	0,93521	0,07694

	Teplota (°C)	Bez modifikátoru	S modifikátorem
		Absorbance (-)	
Pyrolýza	1200	1,0015	0,08506
	1300	0,9986	0,0848
Atomizace	1800	0,00403	0,0040
	1900	0,00253	0,0045
	2000	0,00309	0,0055
	2100	0,004	0,0047
	2200	0,00842	0,00682
	2300	0,02251	0,02002
	2400	0,10373	0,09428
	2500	0,43688	0,41641
	2600	1,0534	1,3472
	2700	1,5222	2,2192



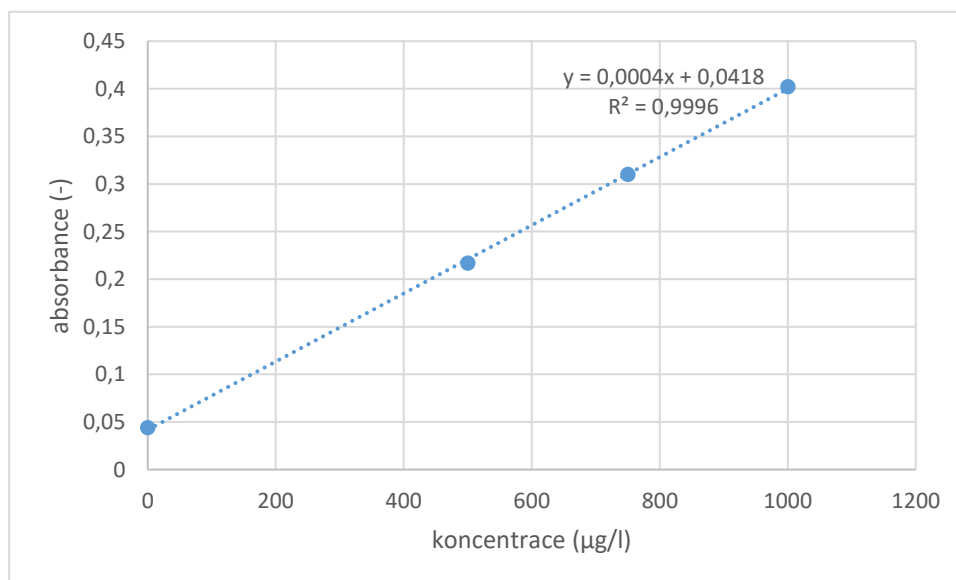
Obrázek 20 Graf optimalizace metody při různých teplotách pyrolýzy a atomizace, s a bez použití modifikátoru matrice

6.3.2 Kalibrace

Byla provedena tříbodová kalibraci na standardy o koncentracích 500 µg/l, 750 µg/l a 1000 µg/l. Z naměřených hodnot absorbance (**tabulka 16**) byla sestrojena kalibrační křivku (**obrázek 21**), z jejíž rovnice byla počítána koncentrace křemíku ve vzorcích. Z hodnoty absorbance blanku byla vypočítána mez detekce (8) a mez stanovitelnosti (9). Mez detekce byla 43,5 µg/l a mez stanovitelnosti 145 µg/l.

Tabulka 16 Kalibrační hodnoty pro měření křemíku

Standard číslo	Koncentrace standardu (µg/l)	Absorbance (-)
1	0	0,04392
2	500	0,21686
3	750	0,31004
4	1000	0,40209



Obrázek 21 Kalibrační křivka pro měření křemíku

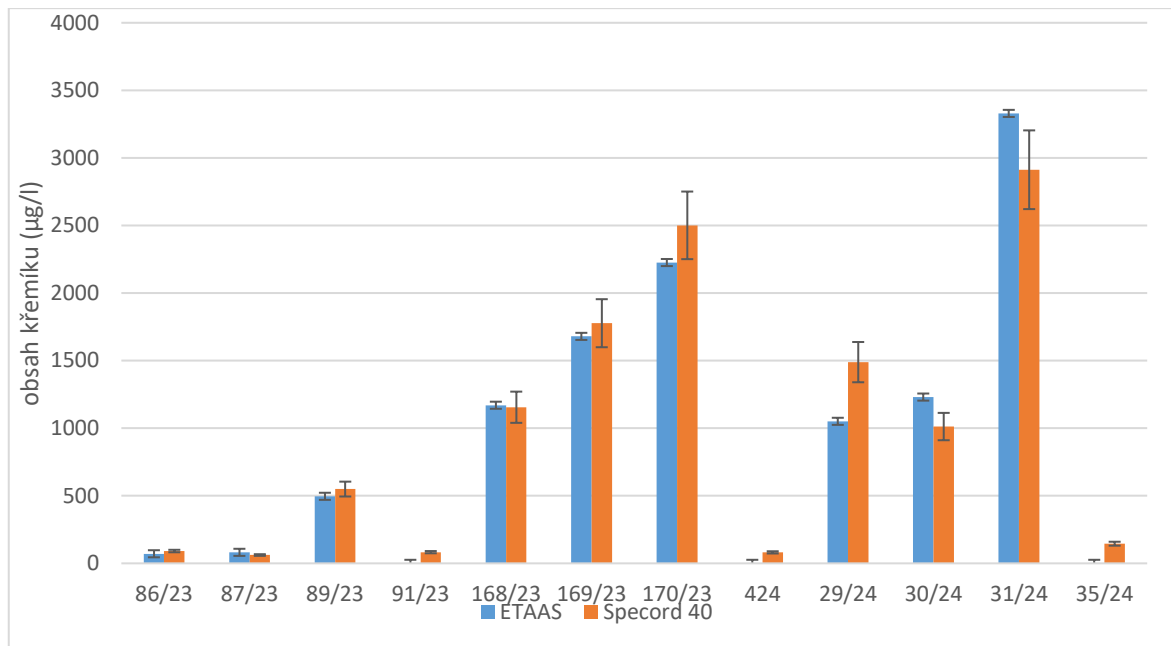
6.3.3 Výsledky

Ve vzorcích vody byly naměřeny koncentrace křemíku (**tabulka 17**) v rozpětí pod mezí detekce až po 3329,5 µg/l. Nejnižší hodnoty křemíku byly zjištěny ve vzorcích odebraných

v červenci, což odpovídá využití křemíku rostlinami a fytoplanktonem. Když srovnám výsledky s obsahem křemíku, jež je udáván v řekách 6 mg/l, tak i s nejvyšším výsledkem dosahují na poloviční koncentraci. [63]

Tabulka 17 Naměřené koncentrace křemíku ve vzorcích

vzorek	Koncentrace křemíku ETAAS (µg/l)
86/23	70,91
87/23	81,625
89/23	496,15
91/23	< 50
168/23	1170
169/23	1679,5
170/23	2226
04/24	< 50
29/24	1051
30/24	1230,5
31/24	3329,5
35/24	< 50



Obrázek 22 Srovnání obsahu křemíku stanovované metodou UV/VIS a ETAAS

Z grafu srovnání obsahu křemíku, měřeným dvěma různými metodami (**obrázek 22**), je vidět, že výsledky jsou si relativně podobné, i přesto, že každá z těchto metod využívá jiného principu pro stanovení (ETAAS – atomy křemíku, UV/VIS (Specord 40) - centrální atomy Si vznikajícího komplexu). Asi by to stálo za další sledování a zkoušení, zda by se našla korelace těchto dvou metod.

6.3.4 Míra pravdivosti výsledku

U měření křemíku, metodou ETAAS, jsem provedla zjištění míry pravdivosti měření. A to s výsledkem pro koncentraci křemíku 400 µg/l - 107,53 %, pro koncentraci křemíku 800 µg/l – 107,86 %.

Pro koncentrace ve stovkách mikrogramů na litr je za přijatelnou pravdivost stanovení považován rozsah 80 – 110 %, z čehož vyplývá, že naše stanovení se do intervalu přijatelné pravdivosti vešla a lze je považovat za vypovídající. [89]

6.4 WPI

Pro výpočet WPI v mých vzorcích vody jsem použila 12 kritérií, a to pH, konduktivitu, CHSK_{Cr}, RL₅₅₀, NL, chloridy, fluoridy, sírany, Mg, Ca, Na a Al. Parametr fluoridy a hliník byl použit pouze u vzorků, v nichž byl jejich obsah měřitelný. Jak je vidět v **tabulce 18**, jsou dle výpočtu indexu znečištění vody v kategorii I, což je vynikající kvalita, řazeny všechny

vzorky, které nebyly odebrány na kanále F, mimo jednoho vzorku z července odebíraného pod ČOV, který je zařazen do kategorie II. Naopak všechny vzorky z kanálu F byly vyhodnoceny jako vysoce znečištěné, čili v kategorii IV. Výsledky z odběrového místa kanál F jsou v této kategorii řazeny, nikoliv nečekaně, přece jen se jedná o průmyslové odpadní vody.

Tabulka 18 Hodnoty WPI a kategorie vzorku

Vzorek	Hodnota WPI	Kategorie dle WPI
86/23	0,31	I
87/23	0,39	I
89/23	0,52	II
91/23	3,47	IV
168/23	0,20	I
169/23	0,24	I
170/23	0,34	I
4/24	3,07	IV
29/24	0,27	I
30/24	0,24	I
31/24	0,28	I
35/24	3,23	IV

ZÁVĚR

V této diplomové práci byla analyzována kvalita vody v řece Bečvě na 4 odběrných místech, jak z pohledu fyzikálně-chemického, tak obsahem kovů i vybraných nekovových prvků.

Vzorky odebírané pod mostem v Grymově a před hlavní vrátnicí Precheza a.s. si byly výsledky dosti podobné ve všech zkoumaných kritériích. Vzorky odebrané pod ČOV vykazovaly vyšší hodnoty, co se týče konduktivity, obsahu žíhaných rozpuštěných látek, síranů, chloridů, sodíku, draslíku a vápníku. Nejvyšší hodnoty „znečištění“ měly vzorky odebírané v kanále F, ovšem zde se jedná o průmyslové odpadní vody, tedy výsledky odpovídají předpokladům. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že průmyslové vody z Precheza a.s., nemají nijak významný vliv na kvalitu vody v řece Bečvě, jelikož vzorky odebrané za ČOV mají nižší hodnoty znečištění, a to jsou níže po směru toku řeky.

Voda v řece Bečvě z výsledků analýzy pH, CHSK_{Cr} , obsahu železa, nerozpuštěných látek, chloridů, síranů je na v pořádku a srovnatelná s řekami v České republice. Z pohledu konduktivity, byly vzorky z Grymova a od vrátnice zařazeny do II.třídy kvality, vzorky pod ČOV do III.třídy kvality vody dle Normy 75 7221. Co se týká žíhaných RL_{550} čili anorganického znečištění rozpuštěnými látkami, byl nad povolenou hodnotou pouze letní vzorek odebraný pod ČOV.

Jak již bylo zmíněno voda vytékající z areálu Precheza a.s. z kanálu F do řeky Bečvy je pravidelně monitorována akreditovanou laboratoří a je postupováno v souladu s Integrovaným povolením pro vypouštění uděleným této firmě.

Co se týká obsahu kovů v odebraných vzorcích, pak pod mezí detekce byly obsahy As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Ti a Al (zde byla výjimka pouze u dvou vzorku z kanálu F, kde byl naměřen obsah 0,41 mg/l v prosinci a 0,27 mg/l v březnu). Vzorky Grymov a hlavní vrátnice si byly podobné i v tomto typu analýz. Obsah vanadu, sodíku, vápníku i draslíku byl nejvyšší v červencových vzorcích (V - 0,26 mg/l, resp. 0,35 mg/l, Na – 26,9 mg/l, resp. 27,2 mg/l, Ca – 53,2 mg/l, K – 5 mg/l, resp. 5,2 mg/l). Nejvyšší obsah hořčíku byl ve vzorcích z března (15,5, resp. 8,5 mg/l). Vzorky odebrané pod ČOV měli srovnatelný obsah V a Mg, vyšší hodnoty byly zaznamenány pro Na (až 85 mg/l), Ca (až 90,5 mg/l) a K (až 26,8 mg/l). Vzorky z kanálu F měly vyšší hodnoty Na, Ca, Mg a K.

Optimalizací metody ETAAS pro měření křemíku bylo dosaženo meze detekce 43,5 $\mu\text{g/l}$, meze stanovitelnosti 145 $\mu\text{g/l}$ a míry pravdivosti 107,53 % - 107,86 %. Křemík byl měřen i

metodou UV/VIS spektroskopie. Každá metoda je založena na jiném principu, i přesto jsou výsledky relativně srovnatelné, bylo by vhodné proměření více vzorků a následné zpracování korelace výsledků z těchto dvou druhů spektroskopií.

Vypočtením indexu znečištění vody byly do I. kategorie – vynikající kvalita vody – zařazeny všechny vzorky odebrané v Grymově a u hlavní vrátnice, spolu se vzorky pod ČOV z prosince a března. Červencový vzorek z lokality pod ČOV byl zařazen do II. Kategorie – dobrá kvalita vody. Všechny vzorky z kanálu F byly ve IV. Kategorie – vysoce znečištěná voda.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] 254/2001 Sb. *Vodní zákon*. Viděno: 3. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>
- [2] „Povrchové vody“. Viděno: 14. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: www.mzp.cz
- [3] 401/2015 Sb. *nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. Viděno: 26. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [4] T. Mičaník, E. Hanslík, D. Němejcová, a D. Baudišová, „Klasifikace kvality povrchových vod“.
- [5] J. Langhammer, „Kvalita povrchových vod a jejich ochrana“. [Online]. Dostupné z: <http://www.natur.cuni.cz/~langhamr/>
- [6] V. Bencko, M. Cikrt, a J. Lener, *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha: Grada, 1995.
- [7] D. Komínková, „Směrnice EU o vodě ve vztahu k městskému odvodnění“, Praha, 2017. Viděno: 14. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/HP2007-02-Kominkova.pdf>
- [8] „Plán dílejšího povodí Dyje“. Viděno: 2. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: https://pop.pmo.cz/download/web_PDP_Dyje_kraje/kapitola-ii/kapitola-ii.html
- [9] „Antropogenní vlivy, stav vod a ochrana ve vodních ekosystémech“. Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: https://aslab.cz/files/pdf/vyzkumne_odbory/skladacka_antropogenni_vlivy_a_biodiverzita.pdf
- [10] „Nové typy polutantů ve vodních ekosystémech“. Viděno: 14. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: is.muni.cz/
- [11] R. Kopp, K. Hilscherová, a E. Poštulková, „Základy vodní ekotoxikologie“, 2015.
- [12] V. Majer a J. Veselý, „Čistota vodních toků - Regionální mapování povrchových vod v ČR“, *Vesmír*, 5. září 1996. Viděno: 15. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/1996/cislo-9/cistota-vodnich-toku.html>
- [13] P. Hlavínek a J. Říha, *Jakost vody v povodí*. Brno: CERM Brno, 2004.
- [14] *Norma 75 7221 kvalita vod - Klasifikace kvality povrchových vod*.
- [15] „Co znamenají jednotlivé ukazatele čistoty vody“, 2007. Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: is.muni.cz
- [16] P. Vyskoč, H. Černá, P. Richter, a R. Filippi, „STATISTIKA A PŘEHLEDOVÉ MAPY VÝSLEDKŮ HODNOCENÍ CHEMICKÝCH A FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH UKAZATELŮ STAVU ÚTVARŮ POVRCHOVÝCH VOD PRO 2. PLÁNOVACÍ CYKLUS“. Viděno: 5. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/projekty/ramcovasmernicevoda/docpror esitele/StavUtvaruPOV_Prehled.pdf
- [17] P. Pitter, *Hydrochemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2015.
- [18] „Celkový organický uhlík (TOC) (jako celkové C nebo COD/3)“. Viděno: 11. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/repository/latky/celkovy_organicky_uhlik.pdf
- [19] „Celkový fosfor“. Viděno: 11. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [20] „Eutrofizace a acidifikace životního prostředí“. Viděno: 5. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.klimatickazmena.cz/cs/vse-o-klimaticke-zmene/eutrofizace-a-acidifikace-zivotniho-prostredi/>

- [21] Rada Evropské unie, *91/676/EHS Směrnice Rady o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů*. 1991. Viděno: 14. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/pravo/eu/dokument?celex=31991L0676>
- [22] „Chloridy (jako celkové Cl)". Viděno: 14. listopad 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [23] *252/2004 Sb. Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody*. Viděno: 30. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>
- [24] M. Nikinmaa, „An Introduction to Aquatic Toxicology", 2014.
- [25] A. Moldovan, A. I. Török, E. Kovacs, O. Cadar, I. C. Mirea, a V. Micle, „Metal Contents and Pollution Indices Assessment of Surface Water, Soil, and Sediment from the Arieş River Basin Mining Area, Romania", *Sustainability (Switzerland)*, roč. 14, č. 13, čvc. 2022, doi: 10.3390/su14138024.
- [26] „Integrovaný registr znečištění". Viděno: 14. leden 2024. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [27] „Zinek a sloučeniny (jako Zn)". Viděno: 2. březen 2024. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [28] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ZINC", 2005. Viděno: 30. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=302&tid=54>
- [29] M. Kluska a J. Jabłońska, „Variability and Heavy Metal Pollution Levels in Water and Bottom Sediments of the Liwiec and Muchawka Rivers (Poland)", *Water (Switzerland)*, roč. 15, č. 15, srp. 2023, doi: 10.3390/w15152833.
- [30] K. Heikkinen *et al.*, „Iron in boreal river catchments: Biogeochemical, ecological and management implications", 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150256.
- [31] „Biogeochemické cykly". Viděno: 22. březen 2024. [Online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2018/Bi8420/um/Biogeochemicke_cykly.pdf
- [32] M. Bartošová, „Ekotoxikologie vodních ekosystémů TĚŽKÉ KOVY V POVRCHOVÝCH VODÁCH Úvod", 2017. Viděno: 5. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2017/Bi7520/um/seminarni_prace/Tezke_kovy_v_po_vrchovych_vodach.pdf?kod=Bi8920;predmet=972003;lang=cs
- [33] „Kadmium a sloučeniny (jako Cd)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [34] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM", 2012. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=48&tid=15>
- [35] J. Matyášek a M. Suk, *Antropogeneze v geologii*. 2010. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js10/antropog/web/pages/2-7-zmeny-slozeni-litosfery-horninove-prostredi.html>
- [36] Atsdr, „Toxicological Profile for Copper", 2022. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=206&tid=37>
- [37] „Měď a sloučeniny (jako Cu)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [38] Atsdr, „Toxicological Profile for Lead", 2020. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=96&tid=22>

- [39] „Olovo". Viděno: 4. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://bezpecnostpotravin.cz/termin/olovo/>
- [40] „Olovo a sloučeniny (jako Pb)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [41] P. Vyskoč *et al.*, „METODIKA HODNOCENÍ DOPADU EMISÍ NA VODNÍ PROSTŘEDÍ CERTIFIKOVANÁ METODIKA".
- [42] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ALUMINUM", 2008. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=191&tid=34>
- [43] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC", 2007. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=22&tid=3>
- [44] „Arsen a sloučeniny (jako As)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [45] P. Kalač a J. Tříška, *Chemie životního prostředí*. České Budějovice: Jihočeská univerzita, 1998.
- [46] „Kontaminace vodních ekosystémů rtuť". Viděno: 5. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/fs/old.1995/fs216-95/>
- [47] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM", 2012. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=62&tid=17>
- [48] „Chrom a sloučeniny (jako Cr)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [49] J. Trebichavský, D. Havrdová, a M. Blohberger, *Škodliviny I - Toxické kovy*. Kutná Hora: NSO, 1998.
- [50] „Vlastnosti manganu". Viděno: 20. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: is.muni.cz
- [51] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR MANGANESE", 2012. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=102&tid=23>
- [52] H. Remy, *Anorganická chemie II*. Praha: SNTL, 1972.
- [53] Atsdr, „Toxicological Profile for Cobalt". Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=373&tid=64>
- [54] „Nikl a sloučeniny (jako Ni)". Viděno: 4. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: www.irz.cz
- [55] Atsdr, „Toxicological Profile for Nickel", 2023. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=245&tid=44>
- [56] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR URANIUM", 2013. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=440&tid=77>
- [57] Atsdr, „TOXICOLOGICAL PROFILE FOR VANADIUM", 2012. Viděno: 19. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=276&tid=50>
- [58] C. Neal, H. Jarvie, P. Rowland, A. Lawler, D. Sleep, a P. Scholefield, „Titanium in UK rural, agricultural and urban/industrial rivers: Geogenic and anthropogenic colloidal/sub-colloidal sources and the significance of within-river retention", *Science of The Total Environment*, roč. 409, č. 10, s. 1843–1853, dub. 2011, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2010.12.021.

- [59] „Sloučeniny germania, cínu a olova". Viděno: 20. prosinec 2023. [Online]. Dostupné z: is.muni.cz
- [60] „Sloučeniny organocínu (jako celkové Sn)".
- [61] Z. Han, A. Fina, a G. Camino, „Organosilicon Compounds as Polymer Fire Retardants", *Polymer Green Flame Retardants*, s. 389–418, led. 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-53808-6.00012-3.
- [62] P. Gláser a V. Nejedlý, *Organokřemičitany v české památkové praxi*. Praha: NPÚ, generální ředitelství, 2008.
- [63] J. Říhová Ambrozová, „Koloběh křemíku", *Encyklopedie hydrogeologie: výkladový slovník*. VŠCHT Praha, Praha, 2007. Viděno: 26. březen 2024. [Online]. Dostupné z: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=K009
- [64] M. Rondanelli *et al.*, „Silicon: A neglected micronutrient essential for bone health", *Exp Biol Med*, roč. 246, č. 13, s. 1500–1511, čvc. 2021, doi: 10.1177/1535370221997072/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_1535370221997072-FIG1.JPEG.
- [65] S. Sena, H. Kaur, S. Chahal, P. Jha, U. Goutam, a V. Kumar, „The Beneficial Role of Silicon Alleviating Heavy Metal and Disease Resistance Stress in Crops", *Silicon*, roč. 15, č. 7. Springer Science and Business Media B.V., s. 2973–2988, 1. květen 2023. doi: 10.1007/s12633-022-02251-z.
- [66] Z. Zhang *et al.*, „Dissolved silicon isotope dynamics in large river estuaries", *Geochim Cosmochim Acta*, roč. 273, s. 367–382, bř. 2020, doi: 10.1016/J.GCA.2020.01.028.
- [67] X. Sun *et al.*, „Stable silicon isotopic compositions of the Lena River and its tributaries: Implications for silicon delivery to the Arctic Ocean", *Geochim Cosmochim Acta*, roč. 241, s. 120–133, lis. 2018, doi: 10.1016/J.GCA.2018.08.044.
- [68] D. Grasso, K. Strevett, a H. Pesari, „Impact of Sodium and Potassium on Environmental Systems", *Journal of Environmental Systems*, roč. 22, č. 4, s. 297–323, kvě. 2005, doi: 10.2190/rrnd-6y9q-jn16-06nd.
- [69] J. Říhová Ambrozová, „Koloběh hořčíku", *Encyklopedie hydrobiologie: výkladový slovník*. VŠCHT Praha, Praha. Viděno: 26. březen 2024. [Online]. Dostupné z: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=K015
- [70] M. Refat *et al.*, „Spatiotemporal distribution, trophic transfer, and research uncertainty of heavy metals in a subtropical highly polluted Buriganga River: A critical review", *Reg Stud Mar Sci*, roč. 69, s. 103327, 2024, doi: 10.1016/j.rsma.2023.103327.
- [71] K. Drbal, J. Švehla, a V. Rohlík, „Chemismus vod Třeboňska a jejich zatížení těžkými kovy", 1999, Viděno: 22. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <http://sites.zf.jcu.cz/projekty/svehla/treboňsko/treboňsko.htm>,
- [72] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/38/EU o státní přístavní inspekci*.
- [73] „Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU o prioritních látkách v oblasti vodní politiky".
- [74] T. Černohorský a P. Jandera, *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997.
- [75] A. Sanz-Medel a R. Pereiro, *Atomic absorption spectrometry: An introduction*. New York: Momentum press, 2014.
- [76] „La técnica de EAA".
- [77] A. B. Volynsky, „Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, roč. 55, s. 103150, 2000.
- [78] P. Klouda, *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, 2003.

- [79] D. Petráš, „VIS a UV VIS spektrofotometrie a její současné aplikační využití". Pragolab, 2020. Viděno: 2. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.pragolab.cz/files/udalosti/2020-03/DPe_UVVIS.pdf
- [80] „Bečva (řeka)". Viděno: 3. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.turistika.cz/mista/becva-reka/detail>
- [81] mapy.cz, „Bečva". Viděno: 3. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?source=osm&id=1017114830&x=17.6861013&y=49.4580960&z=11>
- [82] „Stavy a průtoky na vodních tocích". Viděno: 3. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://sap.pmo.cz/portal/Sap/cz/pc/?oid=1>
- [83] D. Adamíková, „Standardní operační postupy pro laboratoř životního prostředí", 2020.
- [84] „Operating Manual contrAA800".
- [85] „CHYBY A NEJISTOTY MĚŘENÍ", Brno. Viděno: 22. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/ped/jaro2006/FY2BP_FM3/um/CHYBY_A_NEJISTOTY.pdf
- [86] D. Adamíková, „Stanovení nejistot pro analýzy laboratoře životního prostředí", 2020.
- [87] M. Hossain a K. Patra, „Water pollution index-A new integrated approach to rank water quality", 2020, doi: 10.1016/j.ecolind.2020.106668.
- [88] 76/2002 Sb. zákon o integrované prevenci. Viděno: 30. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2002-76?text=76%2F2002>
- [89] L. Huber, *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*. East Englewood, CO, USA, : Interpharm Press, 1998.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	atomová absorpční spektroskopie
AES	atomová emisní spektroskopie
AFS	atomová fluorescenční spektroskopie
Al^{3+}	hlinitý kationt
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$	kationty hliníku
$\text{Al}(\text{OH})_3$	hydroxid hlinitý
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	aniont hliníku
AMA	analyzátor rtuti
ATP	adenosintrifosfát
As	arsen
As^{3+}	arsenitý kationt
As^{5+}	arseničný kationt
Be	beryllium
BSK_5	biochemická spotřeba kyslíku
ČSN	čeká technická norma
Ca	vápník
Ca^{2+}	vápenatý kationt
CaCO_3	uhličitan vápenatý
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	hydrogenuhličitan vápenatý
Cd	kadmium
CdO	oxid kademnatý
Cd^{1+}	kademný kationt
Cd^{2+}	kademnatý kationt
CdCO_3	uhličitan kademnatý

$\text{Cd}(\text{OH})_2$	hydroxid kademnatý
$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$	dimethylkadmium
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$	diethylkadmium
CH_3Hg^+	monomethylrtuť
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	dimethylrtuť
Cl^-	chloridový aniont
cm	centimetr
Co^{2+}	kobaltnatý kationt
Co^{3+}	kobaltitý kationt
Co^{4+}	kobaltičitý kationt
CO_2	oxid uhličitý
CO_3^{2-}	uhličitanový aniont
Cr^{3+}	chromitý kationt
Cr^{6+}	chromový kationt
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	hydroxid chromitý
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	aniont chromu
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	kationt chromu
Cu	měď
Cu^{1+}	měďný kationt
Cu^{2+}	měďnatý kationt
CuCN	kyanid měďný
CuF	fluorid měďný
Cu_2S	sulfid měďný
ČOV	čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika

DNA	deoxyribonukleová kyselina
E173	označení pro hliník v potravinách
EDL	bezelektrodová výbojka
ETA	elektrotermická atomizace
ETAAS	atomová absorpční spektroskopie s elektrotermickou atomizací
EU	Evropská unie
F ⁻	fluoridový aniont
FA	atomizace v plameni
FAAS	atomová absorpční spektroskopie s atomizací v plameni
Fe	železo
Fe ²⁺	železnatý kationt
Fe ³⁺	železitý kationt
Fe(OH) ₃	hydroxid železitý
FeS	sulfid železnatý
FeTiO ₃	ilmenit
g/l	gram na litr
H ⁺	vodíkový kationt
H ₂	vodík
HCl	kyselina chlorovodíková
HCO ₃ ⁻	hydrogenuhličitanový aniont
H ₂ CO ₃	kyselina uhličitá
Hg	rtuť
Hg ²⁺	rtuťnatý kationt
HNO ₃	kyselina dusičná
H ₃ PO ₄	kyselina fosforečná

H ₂ S	sulfan
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
CHSK _{Cr}	chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanovou metodou
ICP	spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
Ir	iridium
ISE	iontově selektivní elektroda
IUPAC	mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
K ⁺	draselný kationt
kg/rok	kilogram za rok
km	kilometr
km ²	kilometr čtverečný
l/cm*mol	litr na centimetr a mol
LC ₅₀	letální koncentrace
m	metr
m ³ /s	metr krychlový za sekundu
Mg	hořčík
Mg ²⁺	hořečnatý kationt
mg/l	miligram na litr
Mg(NO ₃) ₂	dusičnan hořečnatý
Mn ²⁺	manganatý kationt
Mn ³⁺	manganitý kationt
Mn ⁴⁺	manganičitý kationt
Mn ⁵⁺	manganičný kationt
Mn ⁶⁺	manganový kationt

Mn^{7+}	manganistý kationt
$[Mn(CN)_6]^{5-}$	mangané kyanosoli
MnO_4^-	aniont manganu
Mo	molybden
mol/l	mol na liter
MS	hmotnostní spektroskopie
mS/m	milisiemens na metr
$N_{celk.}$	celkový dusík
Na^+	sodný kationt
NaCl	chlorid sodný
NaOH	hydroxid sodný
např.	například
NEK	norma environmentální kvality
ng/l	nanogram na liter
-NH	aminová skupina
NH_3	amoniak
NH_4^+	amonný kationt
Ni	nikl
Ni^{1+}	nikelný kationt
Ni^{2+}	nikelnatý kationt
Ni^{3+}	niklitý kationt
Ni-Cd	nikl-kadmiový
$Ni(CO)_4$	tetrakarbonyl niklu
NL ₁₀₅	nerozpuštěné látky
N- NH_4^+	amoniakální dusík

nm	nanometr
N-NO ₂	dusitanový dusík
NO ₂ ⁻	dusitanový aniont
NO ₃ ⁻	dusičnanový aniont
O ₂	kyslík
-OH	alkoholová skupina
P _{celk.}	celkový fosfor
Pb	olovo
Pb ²⁺	olovnatý kationt
Pb ⁴⁺	olovičitý kationt
Pd	palladium
Pd ²⁺	palladnatý kationt
Pd _x Si _y	sloučeniny křemíku a palladia
RF cívky	vysokofrekvenční cívky
PGMs	platino-kovové sloučeniny
pH	koncentrace vodíkových iontů
PL _i	zatížení znečišťující látkou i
PO ₄ ³⁻	fosforečnanový aniont
POPs	perzistentní organické polutanty
popř.	popřípadě
ppb	jednotka (miliardtina celku) odpovídá µg/l
Pt	platina
resp.	respektive
Rh	rhodium
RL ₁₀₅	rozpuštěné látky sušené

RL ₅₅₀	rozpuštěné látky žíhané
RNA	ribonukleová kyselina
Ru	ruthenium
(-S-Hg-S-)	metalsulfidický můstek
-SH	thiolová skupina
Si	křemík
SO ₄ ²⁻	síranový aniont
t	teplota
TBT	tributylcín
Ti ³⁺	titanitý kationt
Ti ⁴⁺	titaničitý kationt
TiO ₂	oxid titaničitý (titanová běloba)
TiN	nitrid titanu
TOC	celkový organický uhlík
TPT	trifenylcín
U ⁶⁺	uranový kationt
²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U	izotopy uranu
USA	spojené státy americké
UV	ultrafialová oblast spektra
V ³⁺	vanaditý kationt
V ⁵⁺	vanadičný kationt
VIS	viditelná oblast spektra
W	wolfram
WPI	index znečištění vody
XRF	rentgenová fluorescenční spektroskopie

Zn	zinek
Zn ²⁺	zinečnatý kationt
μg/l	mikrogram na litr
°C	stupeň Celsia
α	alfa
β	beta
γ	gama

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Hodnoty pH v drobných tocích v České republice [12].....	17
Obrázek 2 Stav povrchových vod v České republice dle BSK ₅ [16].....	18
Obrázek 3 Obsah fosforu v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20].....	20
Obrázek 4 Obsah dusičnanů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]	21
Obrázek 5 Obsah chloridů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]	24
Obrázek 6 Obsah síranů v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20].....	25
Obrázek 7 Koncentrace kadmia v drobných tocích České republiky [12]	33
Obrázek 8 Obsah olova v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20].....	36
Obrázek 9 Obsah hliníku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]	37
Obrázek 10 Koncentrace arsenu v drobných tocích České republiky [12].....	39
Obrázek 11 Vodní cyklus rtuti [46]	40
Obrázek 12 Obsah sodíku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20].....	49
Obrázek 13 Koncentrace vápníku v drobných tocích České republiky [12]	50
Obrázek 14 Obsah hořčíku v povrchových vodách v letech 2007-2010 [20]	51
Obrázek 15 Schéma atomového absorpčního spektrometru [76]	55
Obrázek 16 Schéma UV/VIS spektrometru [79]	61
Obrázek 17 Řeka Bečva [82]	63
Obrázek 18 Odběrová místa	64
Obrázek 19 Standardní vzorkovací tyč	65
Obrázek 20 Graf optimalizace metody při různých teplotách pyrolýzy a atomizace, s a bez použití modifikátoru matrice	87
Obrázek 21 Kalibrační křivka pro měření křemíku	88
Obrázek 22 Srovnání obsahu křemíku stanovené metodou UV/VIS a ETAAS.....	90

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových [3]	26
Tabulka 2 Přípustné hodnoty vypouštěných kovů do povrchových vod podle průmyslových odvětví [3].....	27
Tabulka 3 Rozdělení vody do tříd kvality dle obsahu vybraných kovů [4].....	28
Tabulka 4 Souhrnná tabulka prahu emisí a metody zjišťování vybraných kovů [26]	28
Tabulka 5 Hodnoty kovů ve vybraných lokalitách	52
Tabulka 6 Podmínky odběru vzorků.....	66
Tabulka 7 Vlnové délky, koncentrace standardů a plyny použité při měření.....	74
Tabulka 8 Teplotní program pro Ti	74
Tabulka 9 Teplotní program pro Si.....	75
Tabulka 10 Kategorie vody dle WPI [87].....	79
Tabulka 11 Výsledky vzorků odebraných 11.7.2023	81
Tabulka 12 Výsledky vzorků odebraných 19.12.2023	82
Tabulka 13 Výsledky vzorků odebraných 19.3.2024	83
Tabulka 14 Souhrnná tabulka s koncentracemi kovů v mg/l.....	85
Tabulka 15 Optimalizace podmínek měření křemíku metodou ETAAS.....	86
Tabulka 16 Kalibrační hodnoty pro měření křemíku.....	88
Tabulka 17 Naměřené koncentrace křemíku ve vzorcích.....	89
Tabulka 18 Hodnoty WPI a kategorie vzorku	91