

# Monitoring akosti vôd v povodí Hraničního potoka.

Bc. Zuzana Menyhártová

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí  
akademický rok: 2009/2010

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana MENYHÁRTOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
  
Téma práce: **Monitoring jakosti vod v povodí Hraničního potoka**

Zásady pro vypracování:

- 1. Provedte literární průzkum související s tématem práce.**
- 2. V literární studii se zaměřte především na kontaminaci povrchových vod anionickými tenzidy a definujte jejich vliv na životní prostředí.**
- 3. Provedte terénní průzkum zájmové lokality.**
- 4. Naměřená a vypočtená data zpracujte pomocí geografického informačního systému.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Markéta Julinová, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

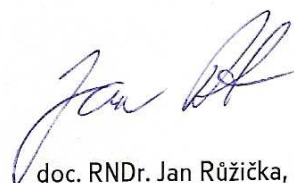
Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. RNDr. Jan Růžička, P  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Monitoring vôd tvorí nevyhnutný prostriedok v procese poznania stavu a rozhodovania sa, v oblasti ochrany a tvorby životného prostredia. Riešením diplomovej práce je štúdia znečistenia povrchovej vody (Hraničného potoka) a podzemnej vody (studne), slúžiacej ako zdroj pitnej vody pri meste Zlín. Vzhľadom k tomu, že splašková voda z okolitých budov je zaústená do Hraničného potoka, je práca zameraná na sledovanie anionických povrchovo aktívnych látok a doprovdných ukazateľov kvality vody, ako sú: koncentrácia kyslíka, pH, teplota, množstvo amoniakálneho dusíka (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), obsah organického uhlíka (TOC), dusitany NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, dusičnany NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, orthofosforečnany PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (odbermi vzoriek zo 17 profilov). Výsledky v práci poukazujú na dostačujúcu kvalitu vody Hraničného potoka a dobrú schopnosť samočistiaceho procesu. Vyššie koncentrácie látok sa dajú preukázať len bezprostredne pod zdrojmi znečistenia. Vyhodnotenie výsledkov pozostáva z grafického znázornenia znečistenia a porovnania výsledkov.

**Kľúčové slová:** Povrchovo aktívna látka, Aniónaktívny tenzid, Monitoring, Povrchové vody, Podzemné vody

## **ABSTRACT**

Monitoring of water is an essential part in the process of understanding the conditions and making decisions regarding protection and formation of environment. Purpose of the diploma thesis is the study of water pollution in stream of Hraniční potok and groundwater (well) serving as source of drinking water near the town of Zlín. Because of sewerage from surrounding buildings being let out into the Hraniční potok, the aim is to monitor anionic surfactants and related water quality indicators, like: concentration of oxygen, pH, temperature, amount of amoniacal nitrogen ( $\text{N-NH}_4^+$ ), content of total organic carbon (TOC), nitrites  $\text{NO}_2^-$ , nitrates  $\text{NO}_3^-$ , orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  (using collected samples from 17 profiles). Results of work show sufficient quality of water in the stream of Hraniční potok and good ability to self-cleaning. Higher concentrations of polluting substances can be proven only very close downstream of the sources of pollution. The evaluation of results consists of graphical illustration of pollution levels and comparison.

Keywords: Surfactant, Anionic surfactant, Monitoring, Surface waters, Ground waters

Chcela by som sa poďakovať mojej vedúcej konzultantke Ing. Markéte Julinovej za veľkú pomoc, odborné vedenie, trpezlivosť, pripomienky a cenné rady k mojej diplomovej práci. Ďakujem za pomoc aj Ing. Romanovi Slavíkovi, ktorý svojím heroickým výkonom pomohol pri odoberaní vzoriek. Tak isto som vďačná svojim rodičom, príbuzným a priateľovi za veľkú morálnu podporu.



# OBSAH

ÚVOD.....	11
<b>I</b> <b>TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>13</b>
<b>1</b> <b>POVRCHOVO AKTÍVNE LÁTKY</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b> <b>ZÁKLADNÉ FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ VLASTNOSTI</b> .....	<b>17</b>
2.1    ADSORPCIA A POVRCHOVÉ FILMY.....	17
2.1.1    Faktory ktoré ovplyvňujú adsorpciu.....	17
2.2    ZMÁČANIE.....	18
2.3    DETERGENCIA .....	19
2.4    SUSPENZIA, EMULZIA A PENA .....	19
2.5    SOLUBILIZÁCIA.....	20
2.6    ROZPUSTNOSŤ .....	21
2.6.1    Rozpustnosť PAL vo vode .....	21
2.6.2    Rozpustnosť PAL v organických rozpúšťadlách.....	22
2.7    MICELY .....	22
2.7.1    Štruktúra miciel .....	22
2.7.2    Kritická micelová koncentrácia.....	23
<b>3</b> <b>ANIÓNAKTÍVNE PAL</b> .....	<b>25</b>
<b>4</b> <b>EKOLOGICKÉ ASPEKTY</b> .....	<b>27</b>
4.1    BIODEGRADABILITA PAL.....	28
Faktory ovplyvňujúce degradáciu PAL .....	28
Rozdelenie PAL podľa ich biologickej degradability .....	28
4.2    TOXICITA PAL .....	29
4.3    BIOTENZIDY .....	30
4.4    ZDROJE ZNEČISŤOVANIA.....	30
4.4.1    Limitné hodnoty .....	32
4.4.2    Monitoring PAL v Českej republike .....	32
4.4.3    Monitoring PAL vo svete.....	35
4.4.4    Cieľ práce .....	37
<b>II</b> <b>PRAKTICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>38</b>
<b>5</b> <b>CHARAKTERISTIKA MONITOROVANEJ OBLASTI HRANIČNÍHO POTOKA</b> .....	<b>39</b>
5.1    CHARAKTERISTIKA PROFILOV .....	42
5.2    ODBER VZORIEK A PODMIENKY ODBERU NA JEDNOTLIVÝCH PROFILOCH .....	44
5.3    STANOVENIE PAL A.....	45
5.3.1    Spektrofotometrické stanovenie pomocou metylénovej modrej .....	46
5.4    DOPROVODNÉ LABORATÓRNE ANALÝZY .....	50
<b>6</b> <b>VÝSLEDKY A DISKUSIA</b> .....	<b>53</b>

6.1	MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI - PAL A .....	53
6.2	MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI – TOC.....	58
6.3	MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI – ZLÚČENINY DUSÍKA .....	61
6.3.1	AMÓNNE IONTY .....	61
6.3.2	DUSITANY .....	64
6.3.3	DUSIČNANY .....	66
6.4	MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI – ROZPUSTENÉ ORTHOFOSFOREČNANY .....	69
6.5	MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI – OSTANÉ.....	71
<b>ZÁVER .....</b>		<b>75</b>
<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>		<b>77</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>		<b>80</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>		<b>81</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>		<b>82</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH.....</b>		<b>83</b>

## ÚVOD

Voda je nevyhnutnou podmienkou života. Vznikla pravdepodobne pred 4,5 miliardami rokov rozkladom hydrátov pri chladnutí zemskej kôry. Táto kvapalina má veľa mimoriadnych vlastností (veľké výparné teplo, povrchové napätie, dielektrickú permitivitu, rozpúšťacu schopnosť, priechodnosť membránami a podobne). Voda pokrýva zemský povrch na 71 % (360 mil.km<sup>2</sup>) a má objem 1,4.109 km<sup>3</sup>. V moriach a oceánoch je sústredených 97 % svetového objemu vody. Obyčajnej sladkej vody sú len necelé 3% a veľká časť z nej je viazaná v polárnych ľadovcoch a iných neprístupných formách a miestach [2].

Voda a život na Zemi sú navzájom prepojené zložky. Bez vody ako takej by neexistoval kolobeh uhlíka na Zemi, a nevznikli by podmienky vhodné pre vznik života. Tento kolobeh je neustále narušovaný antropogénnou činnosťou. Rastúca potreba vody súvisí s rastom populácie a rozvojom priemyselnej a poľnohospodárskej výroby. Človek pre svoj život a svoju činnosť požíva rôzne chemické látky inertného, ale i dokonca toxického charakteru. Kvalita vody, jej množstvo a rozmiestnenie na zemi podmieňuje existenciu a rozvoj ľudskej spoločnosti. Každým použitím, sa voda istým spôsobom znehodnocuje, znečisťuje, a teda zamedzuje ďalšie použitie. Pred jej novým použitím treba vodu čistiť nemalými nákladmi na príslušnú, normami požadovanú úroveň. Človek vo svojom živote vyprodukuje obrovské množstvo odpadov. Preto je veľmi dôležitý monitoring kvality vody a látok v nej obsiahnutých.

Veľkú skupinu organických polutantov vzhľadom na ich široké uplatnenie v domácnostiach, v textilnom, papiernickom, potravinárskom a inom priemysle v súčasnosti predstavujú povrchovo aktívne látky PAL. PAL (tenzidy) vykazujú povrchovú aktivitu, ktorá sa vizuálne prejavuje penením. Tieto zlúčeniny majú tiež schopnosť ovplyvňovať fotochemické reakcie a sú u nich pozorované katalytické účinky i vlastnosti analogické vlastnostiam biologických membrán [2,4]. Prítomnosť PAL vo vodách zapríčiňuje svojím sekundárnym účinkom zvýšenie koncentrácií rôznych škodlivín (pesticídov, karcinogénnych látok a pod.). Svojimi účinkami podstatne vplývajú na kyslíkovú bilanciu tokov. Mnohé z nich sú biologicky ťažko odbúrateľné a odstrániteľné z vôd. Preto sa pri úprave povrchovej vody na pitnú, len čiastočne odstraňujú, čím sa zvyšuje ich príjem obyvateľstvom.

Obsah PAL vo vodách je jedným z ukazovateľov akosti vôd, avšak nie prioritným. Obsah PAL by sa mal stanovovať vo všetkých druhoch vôd. Vzhľadom k veľkej produkcii i širokému použitiu to predovšetkým platí pre tenzidy aniónaktívne a neiónové.

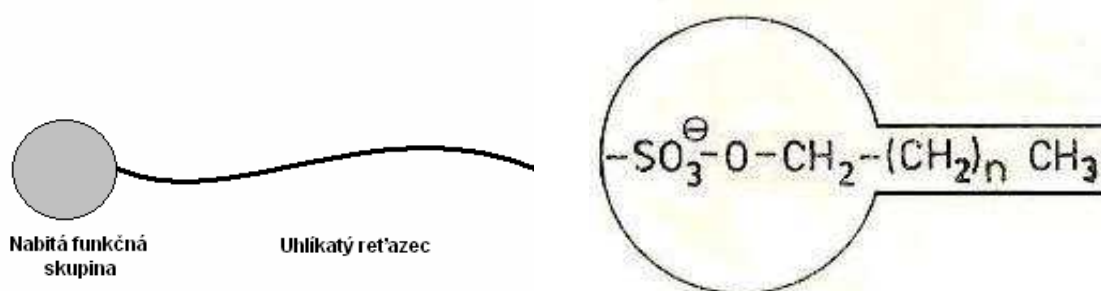
Cieľom tejto práce je získanie informácií o množstve znečistenia PAL A a kvality Hraničného potoka, do ktorého sú vypúšťané splaškové vody z okolitých budov. Hraniční potok nepatrí medzi sledované povrchové vody. Štúdia je doplnená aj o monitoring podzemnej vody (studne), slúžiacej ako zdroj pitnej vody obyvateľov Štákových pasek ako jednej z obytných oblastí v okolí Hraničného potoka.

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 POVRCHOVO AKTÍVNE LÁTKY

Pre povrchovo aktívne látky sa používa tiež názov **tenzidy** (v USA skrátenejší názov surfactant), ktorý je odvodený z latinského slova tensio.

Je to skupina organických látok, ktoré sa aj pri nízkej koncentrácii významne hromadia (adsorbujú) na fázovom rozhraní, a tak znižujú medzifázovú (povrchovú) energiu. V sústave kvapalina - plyn sa v dôsledku tejto adsorpcie znižuje povrchové napätie, a v sústave kvapalina - kvapalina, respektíve kvapalina - tuhá látka sa znižuje medzifázové napätie na fázovom rozhraní. Látka, ktoré majú takúto schopnosť, zaradíme medzi povrchovo aktívne látky, čo znamená, že majú schopnosť znižovať povrchové napätie. Ich povrchová aktivita je daná stavbou molekuly zlúčeniny, ktorá má asymetrický dipolárny charakter s výrazným dipólovým momentom. Vždy pozostáva z hydrofilnej (COOH, SO<sub>3</sub>H) a hydrofóbnej časti (uhl'ovodíkový reťazec - C<sub>8</sub> a viac) – viz. obr.1.



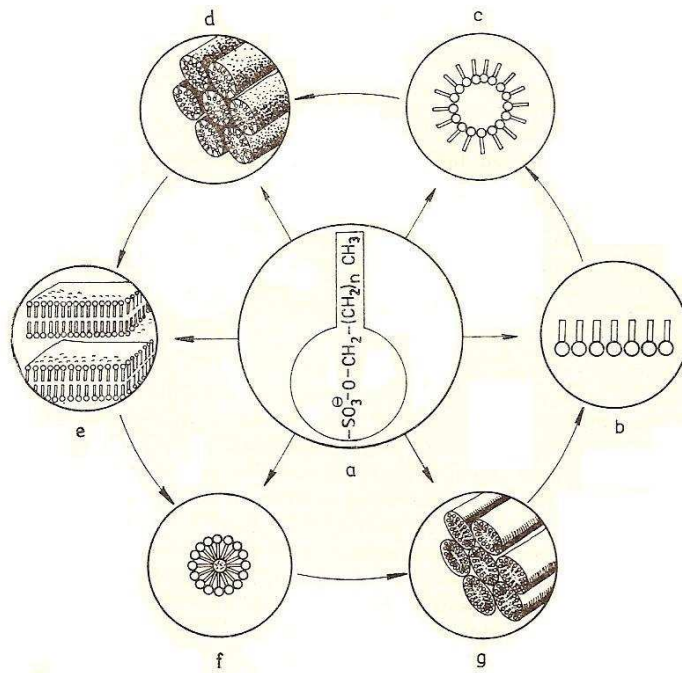
Obr. 1: Schéma povrchovo aktívnych látok

**Hydrofilné** sú polárne časti molekuly, tvorené najmä sulfónovou, sulfonátovou skupinou alebo kumulovanými hydroxilovými či etherickými skupinami. Hydrofilná skupina má veľkú afinitu k vode, vo vodnom prostredí je veľmi hydratovaná [2,3,4].

**Hydrofóbnu** časť molekuly tvorí alifatický alebo aromatický uhl'ovodík, často vetvený a rôzne substituovaný. Hydrofóbnu skupinu je nepolárna časť molekuly tenzidu, ktorá odpuďuje vodu. V prítomnosti vody sa snaží vytvoriť také štruktúrne zoskupenie s ostatnými hydrofóbnymi zložkami vo vodnom systéme, že ich vzájomná orientácia umožňuje tvorbu „hydrofóbných kontaktov“ prostredníctvom neväzbových interakcií [2,3,4].

### Fyzikálna štruktúra PAL

Mnohé tenzidy majú kryštalickú - lamelárnu – štruktúru, ktorú veľmi ovplyvňuje nepolárny zvyšok molekuly, resp. iónu tenzidu. Základné štruktúrne charakteristiky alkánových uhlíkovodíkov a ich kryštálov sú zobrazené na obr. 2.

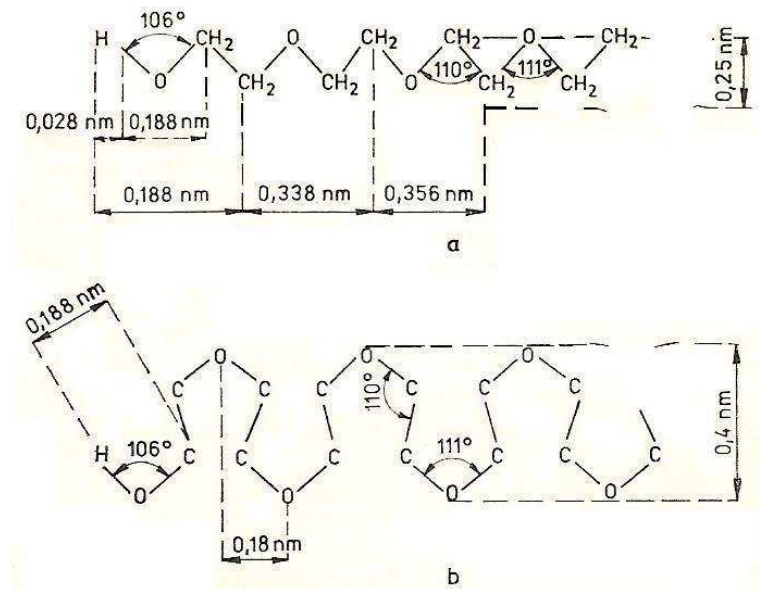


Obr. 2: Možnosti štruktúrneho usporiadania molekúl PAL [4]

*a-tenzid, b-monomolekulový povrchový film, c-agregácia molekúl tenzidu v nepolárnom rozpúšťadle, d-hexagonálne usporiadanie v nepolárnom rozpúšťadle, e-laminárne micely, f-agregácia v polárnom rozpúšťadle, g-hexagonálne usporiadanie v polárnom rozpúšťadle*

Alkány kryštalizujú v monoklinickej sústave. Usporiadanie atómov uhlíkového skeletu má *cik-cakovú štruktúru*. Lamelárnu kryštalickú štruktúru majú aj masťné kyseliny a niektoré polárne organické látky, taktiež niektoré iónové tenzidy a mydlá. Lamely sú uložené šikmo v priestore a vznikajú paralelným uložením molekúl (iónov) tak, že polárne skupiny sú v jednej rovine a tieto roviny sú k sebe orientované vo vrstvách. Stanovená dĺžka lamely je kratšia ako dĺžka vypočítaná podľa štruktúry molekuly, z čoho vyplýva zošikmenie.

Osobitnou skupinou PAL sú neiónové tenzidy. Hydrofilnú časť ich molekuly tvorí polymérny celok na základe polyglykoléteru. Do polymerizačného stupňa 20 majú cik-cakové usporiadanie, ale pri väčšom počte etylénoxidových jednotiek sa vytvára *meandrová štruktúra* [4].



Obr. 3: Schéma cik-cakovej štruktúry (a) schéma meandrovej štruktúry (b) [4]

**Z hľadiska disociačnej schopnosti polárnej hydrofilnej skupiny sa rozdeľujú PAL na:**

- *iónové* – vo vodnom roztoku disociujú na povrchovo aktívny kation (kationaktívne) alebo povrchovo aktívny anión (aniónaktívne).
- *neiónové* – obsahujú polárnu nedisociovanú skupinu (napr. –OH, –O–), rozpúšťajú sa solváciou väčšieho počtu hydrofilných skupín
- *amfolitické* – nadobúdajú aniónaktívny (kyslý) alebo kationaktívny (bázický) charakter podľa hodnoty pH v prostredí [2,3].

Medzi monitorované PAL patria hlavne aniónaktívne tenzidy, pretože len tie majú vypracované presné analytické metódy. Preto sa aj táto práca sústreďuje hlavne na tento typ PAL.



## 2 ZÁKLADNÉ FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Okrem chemickej štruktúry, tenzidy charakterizuje predovšetkým vzájomný pomer hydrofilných a hydrofóbných skupín, čiže hydrofilno - lipofilná rovnováha – HLB. Podľa tejto hodnoty sa dá zistiť, aké tenzidy sú najvhodnejšie pre použitie, avšak táto hodnota sa nedá určiť stopercentne. Hodnoty HLB aniónových tenzidov sa počítajú podľa Daviesa, neiónových podľa Griffina [4]. Ak vieme ktoré látky sa najčastejšie používajú, môžeme z toho predpokladať aj látky, ktoré sa dostanú do odpadných vôd a budú znečisťovať životné prostredie.

### 2.1 Adsorpcia a povrchové filmy

Adsorpcia z roztoku na rozhraní kvapalina - plyn, kvapalina - kvapalina, kvapalina - tuhá látka. Účinkom síl v povrchu sa zvyšuje koncentrácia molekúl rozpustenej látky na fázovom rozhraní, ktorého vlastnosti sa tým veľmi menia. Vo väčšine systémov spôsobujú absorpciu sily fyzikálneho charakteru. Na pohyblivom fázovom rozhraní (kvapalina - plyn, kvapalina - kvapalina) vzniká ako dôsledok pôsobenia týchto síl monomolekulová vrstva, v ktorej sa nepolárny zvyšok orientuje k nepolárnej fáze a polárna skupina k polárnemu povrchu (vode). Niektoré tuhé látky adsorbujú plyny chemisorpciou. Takýto typ adsorpcie nastáva ak má povrch tuhej látky polárne oblasti, na ktoré sa hydrofilné skupiny viažu chemisorpciou. Pri skúmaní adsorpcie elektrolytov s uhl'ovodíkovým zvyškom v molekule, sa zistilo, že adsorpcia na rozhraní kvapalina – tuhá látka prebieha niekedy v dvoch stupňoch:

v prvom stupni sa adsorbuje uhl'ovodíkový zvyšok s polárnou skupinou na tuhý povrch, v druhom stupni sa so zväčšujúcou koncentráciou na prvú monomolekulovú vrstvu adsorbujú ďalšie molekuly a orientujú sa k nej nepolárnym zvyškom. Nastáva dvojvrstvová adsorpcia. Chemisorpciu sprevádza fyzikálna adsorpcia na prvú vrstvu [4].

#### 2.1.1 Faktory ktoré ovplyvňujú adsorpciu

**Charakter PAL** – Adsorpcia vyšších mastných kyselín sa zväčšuje o určitý faktor, ak sa zväčší dĺžka alifatického reťazca o skupinu  $-CH_2-$ . (Traubeho pravidlo) Molekuly kyselín sa adsorbujú hlavnou osou uhl'ovodíkového reťazca paralelne na tuhý povrch a každá skupina  $-CH_2-$  prispieva rovnakým podielom k zvýšeniu adsorpčnej energie. Pre adsorpciu na

rozhraní tuhá fáza – kvapalina Traubeho pravidlo všeobecne neplatí, dokonca možno pozorovať kvalitatívny opak.

**Vplyv adsorbenta** – Adsorpciu PAL na rozhraní tuhá fáza – kvapalina veľmi ovplyvňuje najmä chemické zloženie, polarita, pórovitosť a heterogénnosť povrchu. Tuhé adsorbenty môžeme rozdeliť na polárne a nepolárne. Pri adsorpcii elektrolytov s dlhým alifatickým reťazcom na polárnych tuhých adsorbentoch je pravdepodobné, že prvé štádium adsorpcie nastáva tak, že sa polárne skupiny iónov orientujú k povrchu adsorbenta pôsobením síl elektrostatického charakteru alebo chemickej väzby. V druhom štádiu sa ďalšia vrstva adsorbuje Van der Waalsovými silami. Na slabo polárnych adsorbentoch vzniká adsorbovaná vrstva vplyvom Van der Waalsových síl a adsorbované molekuly sa orientujú uhlíkovými zvyškami k tuhému povrchu. Adsorpčné sily nie sú dostatočne silné na vytvorenie ďalšej adsorbovanej vrstvy. Zníženie voľnej povrchovej energie tuhých látok v dôsledku adsorpcie PAL, spôsobuje aj zmeny mechanických vlastností tuhých látok.

**pH a soli** – Adsorpcia PAL z roztokov na tuhé adsorbenty závisí od pH, čo môžeme vysvetliť zmenou počtu polárnych oblastí adsorbenta [4]. Asociačná energia skupiny  $-CH_2-$  sa zväčšuje s koncentráciou elektrolytov. V prítomnosti solí sa podľa Schuberta posúva adsorpčná izoterma k nižším rovnovážnym koncentráciám.

**Teplota** – Zo zvyšovaním teploty, sa adsorpcia PAL na rozhraní tuhá fáza – kvapalina znižuje [6].

## 2.2 Zmáčanie

Zmáčanie je vytváranie nového fázového rozhrania tuhej a kvapalnej fázy na mieste pôvodného fázového rozhrania tuhej a plynnej fázy. Zmáčanie závisí najmä od povrchového napätia kvapaliny, charakteru fyzikálnej a chemickej štruktúry povrchu tuhej fázy, koncentracii tenzidu, difúzie a ďalších. Zmáčateľnosť sa dá charakterizovať ako tendencia kvapaliny rozprestierať sa na povrchu tuhej fázy.

Zmáčanie tuhého povrchu kvapalinou sa môže ovplyvniť len dvoma rozdielnymi procesmi:

1. Zmenou medzipovrchového napätia na fázovom rozhraní pridaním tenzidu do kvapaliny.

2. Zväčšením špecifického povrchu tuhej fázy adekvátnym chemickým opracovaním, alebo mechanickým opracovaním, alebo vytvorením adhézneho povlaku na povrchu [4].

### 2.3 Detergencia

Proces odstraňovania nečistoty zo substrátu ponoreného do vhodného média použitím mechanickej energie v prítomnosti látok, ktoré znižujú adhéziu nečistoty k substrátu sa nazýva detergencia. Sily ktoré pútajú zložky nečistoty k substrátu, sú trojaké:

- mechanické a kapilárne
- elektrostatické
- Van der Waalsove a disperzné

Detergencia je proces, ktorý sa skladá z rozpúšťania, adsorpcie, emulgácie, dispergácie a stabilizácie. Vlastný efekt ovplyvňuje aj zloženie kúpeľa, teplota, čas a mechanický účinok. [2,4]

### 2.4 Suspenzia, emulzia a pena

**Suspenzie** sú heterogénne sústavy obsahujúce jemne rozptýlenú tuhú fázu v kvapaline, ktorá je kontinuálnou fázou.

**Emulzia** je disperzná sústava, ktorej súvislé dispergujúce prostredie, ako aj dispergovaná fáza sú kvapalinami. Emulzie vznikajú dispergovaním malých kvapiek jednej kvapaliny v druhej, ktoré sa vzájomne len obmedzene miešajú, alebo vôbec nemiešajú.

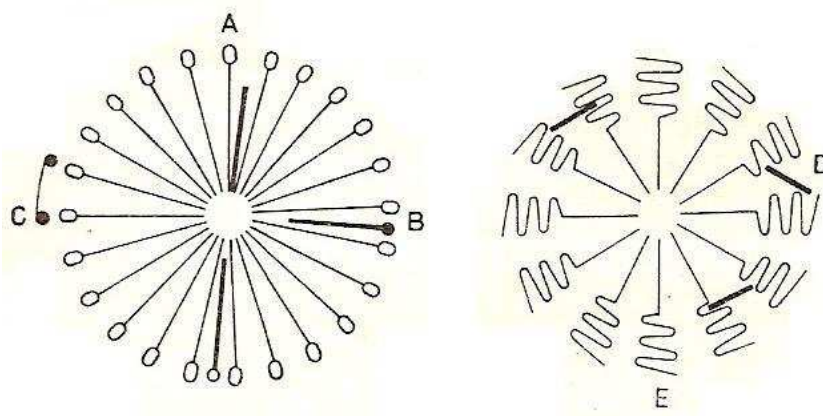
Aby dve nemiešajúce sa kvapaliny s krajne rozdielnou polaritou mohli v ľubovoľnom pomere vytvoriť dostatočne stálu emulziu, je potrebná prítomnosť ďalšej látky – emulgátora, ktorá sa adsorbuje na povrchu kvapiek a obaľuje ich súvislým pružným filmom zabráňujúcim ich splývaniu. Emulgátormi sú povrchovo aktívne látky, ktoré sa pri adsorpcii na fázovom rozhraní orientujú a vyrovnávajú polaritu medzi obidvoma fázami. Stupeň orientácie závisí od amfifilnej stavby molekuly a od polarite obidvoch kvapalných fáz.

**Pena** je súbor plynových komôrok oddelených od seba jemnými vrstvičkami kvapaliny, ktoré vznikajú zhlukovaním bubliniek z dispergovaného plynu. Roztoky v prítomnosti

PAL s najnižším povrchovým napätím majú najväčšiu penotvornú schopnosť. Tenzid vytvára povrchový film na fázovom rozhraní kvapalina – plyn [4].

## 2.5 Solubilizácia

Solubilizácia je dej, ktorým sa uvedú do roztoku látky v určitom rozpúšťadle bežne nerozpustné. Všeobecnejšie definované, je solubilizácia postup, ktorý sa zakladá na príprave termodynamicky stáleho izotropného roztoku s veľmi málo alebo za normálnych podmienok vôbec nerozpustnej látky, pridaním jednej alebo viacerých amfifilných zlúčenín. Ako solubilizátory označujeme povrchovo aktívne zlúčeniny s hodnotou HLB vyše 16, teda látky výrazne hydrofilné. Určité množstvo tenzidu umožňuje solubilizovať iba určité množstvo nerozpustnej látky, ktoré sa označuje ako *maximálna aditívna koncentrácia*. Solubilizačná schopnosť aniónaktívnych PAL sa zväčšuje s dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca. Zavedenie dvojitej väzby je nepriaznivé a bočný reťazec znižuje solubilizačnú účinnosť.



Obr. 4: Mechanizmus solubilizácie [4]

*Mechanizmus solubilizácie závislý od polarity: A) solubilizácia v uhl'ovodíkovom jadre – hlboká penetrácia vnútri uhl'ovodíkovej časti micely (nepolárne produkty), B) plytká penetrácia (polárne a veľmi polárne látky), C) adsorpcia na povrchu micely, D) solubilizácia v rovine polyoxyetylénových reťazcov, E) ukladanie medzi polyoxyetylénovými reťazcami.*

Solubilizácia látok v micelle PAL sa môže diať tak, že dôjde k paralelnej orientácii pridaných molekúl pozdĺž palisády (hraničná vrstva v ktorej sú molekuly zoradené tesne vedľa seba) z molekúl tenzidu. Tak napríklad môže vyšší alkohol preniknúť medzi aniony mastnej kyseliny, pri čom sa uhl'ovodíkové časti oboch látok prepletú navzájom

a karbinolové a karboxilové skupiny zdieľajú povrch spoločne. Vďaka tomuto usporiadaniu sa môžu stabilizovať aj väčšie micely, než sú micely samotnej PAL [18].

## 2.6 Rozpustnosť

PAL sa vďaka svojej amfipatickej štruktúre rozpúšťajú v mnohých rozpúšťadlách. Rozpustnosť v polárnych rozpúšťadlách sa zväčšuje s prevahou hydrofilnej časti tenzidu, čo súvisí s hodnotou HLB, čiže pomerom hydrofilnej a lipofilnej časti molekuly.

Voda ako rozpúšťadlo, má zvýšenú afinitu k hydrofilu, ale odpudzuje hydrofób. V dôsledku tohoto rozdelenia, sa molekuly PAL môžu správať rôzne, a to:

1. Molekuly PAL difundujú na povrch rozpúšťadla, kde sa adsorbujú na fázovom rozhraní medzi roztokom a vzduchom, pokrývajú rovnomerne povrch v hrúbke jednej molekuly a vytvárajú tzv. monomolekulovú vrstvu povrchového filmu.
2. Ak sa dosiahne tzv. kritická koncentrácia PAL, molekuly, alebo ióny PAL sa spontánne agregujú do väčších útvarov označených ako micely, ktoré sú spomenuté nižšie v samostatnej kapitole. Micely sa skladajú z určitých kryštalických agregátov s veľkosťou častíc, ktorá je typická pre koloidný stav [4].

### 2.6.1 Rozpustnosť PAL vo vode

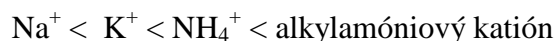
Pri rozpúšťaní PAL vo vode sa hydrofilná skupina hydrátuje a lipofilnú časť molekuly (iónu) vytlačujú kohézne sily vody z roztoku. Rozpustnosť PAL prechádza cez štyri štádiá:

1. nedisociovaná soľ (pravdepodobne kryštalická forma)
2. nedisociovaná agregovaná soľ
3. agregované ióny
4. voľné ióny

Lipofilná časť okrem dĺžky reťazca vplyva na rozpustnosť aj tvarom. Rozvetvenosť a prítomnosť dvojitej väzby zlepšuje rozpustnosť PAL. S veľkosťou hydrofilnej skupiny sa zväčšuje aj rozpustnosť vo vode. Výnimkou sú polyvalentné kovy. Rozpustnosť iónových PAL sa zväčšuje zvyšovaním teploty.

### 2.6.2 Rozpustnosť PAL v organických rozpúšťadlách

Rozpustnosť iónových PAL v organických rozpúšťadlách veľmi ovplyvňuje protiión. Rozpustnosť aniónaktívnych PAL v organických rozpúšťadlách s menšou polaritou, sa zväčšuje podľa katiónov v poradí:



## 2.7 Micely

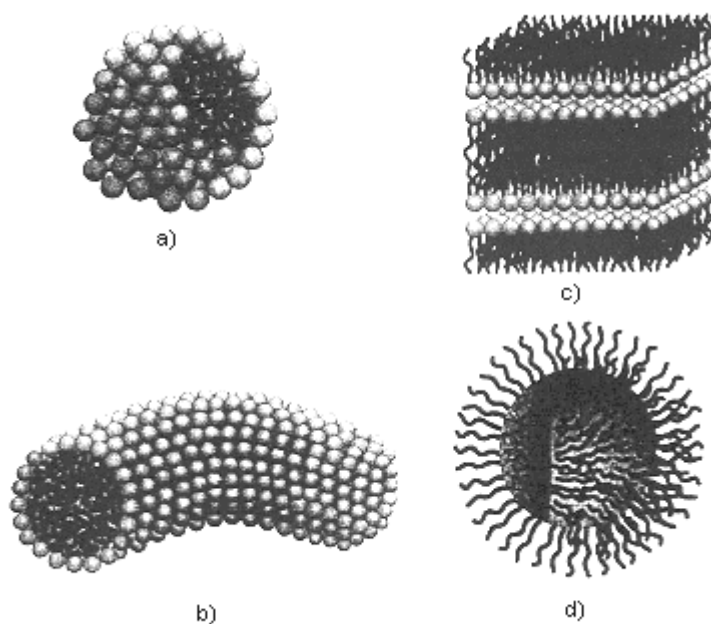
PAL sú polokoloidy, ktoré sa pri nízkych koncentráciách samovoľne rozpúšťajú, netvoria koloidnú sústavu a ich roztoky majú vlastnosti jednofázových sústav. So zvyšovaním koncentrácie sa ich molekuly spájajú, vytvárajú kryštalické zhluky, tzv. micely koloidných rozmerov.

Micela je usporiadaný agregát molekúl alebo iónov, ktorý vzniká nad určitou kritickou koncentráciou. Micely vznikajú na základe rozdielnosti medzimolekulových síl rozpúšťadla a tenzidu. Ióny PAL sa pri určitej koncentrácii začínajú zhlukovať, pričom sú vo vodnom prostredí orientované polárnou časťou k vode. Tendenciou systému je dosiahnuť stav s najnižšou voľnou energiou [4]. Goddart a spolupracovníci zistili, že proti stabilite micely pôsobí vzájomné odpudzovanie polárnych skupín s nábojom na povrchu micely. Avšak tento je veľmi malý. Tvar miciel môže kolísať podľa povahy zlúčeniny a celkovej koncentrácie. Hrúbka miciel je obmedzená dĺžkou uhl'ovodíkových reťazcov [18].

### 2.7.1 Štruktúra miciel

V súčasnosti poznáme veľa druhov miciel. Základné formy sú:

- Gul'ovité (sférické, reverzné)
- Tyčinkové
- Lamelové formy [4,5]



Obr. 5: Tvary miciel: a-sférická micela; b-valcovitá micela;  
c-laminárna micela; d-reverzná micela [5]

Lamelové micely sa vyskytujú v koncentrovanejších roztokoch PAL. PAL, ktoré sa používajú v praxi, sú takmer vždy zmesou s rozličnými dĺžkami uhl'ovodíkovej časti, preto sa niektoré molekuly alebo ióny deformujú, aby nepresahovali strednú veľkosť. Tyčinkovité alebo valcové micely sú vlastne na seba poukladané vrstvy PAL usporiadaných do kruhu.

Micely v organických rozpúšťadlách s nízkou dielektrickou konštantou vznikajú agregáciou prostredníctvom medzimolekulových síl polárnych skupín. Vôbec sa nevyskytujú iónové väzby. Micely majú opačne orientované molekuly PAL ako vo vodnom prostredí. Dĺžka uhl'ovodíkovej časti molekúl sa natoľko neprejavuje [4].

### 2.7.2 Kritická micelová koncentrácia

Pre kritickú micelovú koncentráciu je charakteristické množstvo PAL vo vodnom roztoku, nad ktorou sa časť molekúl alebo iónov združuje do miciel dispergovaných v roztoku. Koncentrácia PAL v roztoku je preto označená ako kritická, lebo sa zlomovo menia fyzikálne a úžitkové vlastnosti roztoku. Molekulová stavba PAL, ktorú charakterizuje hodnota HLB, vplýva na povrchovú aktivitu a rozpustnosť PAL. Kritická micelová koncentrácia PAL jedného druhu sa zväčšuje s hodnotou HLB. Kritické koncentrácie iónových PAL sú

rádovo vyššie od neiónových PAL, pretože odpudivé sily iónov sú väčšie. Zvyšovaním teploty sa zväčšuje aj táto kritická koncentrácia. Neiónové PAL sa správajú väčšinou opačne [2,4].



### 3 ANIÓNAKTÍVNE PAL

Aniónaktívne tenzidy ďalej len PAL A patria medzi najdôležitejšie a najpoužívanéjšie v súčasnej dobe. Obsahujú funkčné skupiny, ktoré vo vodnom roztoku disociujú, pričom vznikajú záporne nabité ióny. Hlavné funkčné skupiny PAL A sú:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\equiv\text{PO}_4$ .

Tenzidy tohto typu môžeme rozdeliť podľa počtu polárnych funkčných skupín a počtu disociovaných skupín:

1. monofunkčné PAL A – obsahujú jednu polárnu funkčnú skupinu, ktorá je disociovaná
2. bifunkčné PAL A – obsahujú dve polárne funkčné skupiny, z ktorých obe, alebo aspoň jedna je disociovaná, pričom druhá podstatne ovplyvňuje polaritu.
3. polyfunkčné PAL A – obsahujú viac polárnych funkčných skupín, kde jedna alebo viac je disociovaných a ostatné vytvárajú polarizované kovalentné väzby.
4. oligoméne polyfunkčné PAL A – obsahujú viac disociovaných funkčných skupín a polárnych neionizovaných skupín (charakter polyelektrolytu) [4].

Medzi PAL A patrí mydlo, alkylsulfáty, alkánsulfonany, alkénsulfonany, alkylbenzén-sulfonany, sulfátované neiontové PAL a iné.

**Mydlo** má všeobecnú štruktúru  $\text{R.COONa}$ , respektíve  $\text{R.COOK}$ . Sú to soli vyšších alifatických kyselín prírodného pôvodu ( $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ ) s priamym reťazcom. Táto štruktúra je príčinou ich ľahkej biologickej rozložiteľnosti. Mydlo tvorí vo vodnom roztoku s iontami vápniku a horčíku málo rozpustné zlúčeniny, ktoré už nevykazujú povrchovú aktivitu.

**Alkylsulfáty (alkylsírany)**  $\text{R-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$  vznikajú sulfatáciou vyšších alifatických alkoholov. ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ ). Táto skupina ľahko podlieha biologickému rozkladu. Alkylsulfáty Ca a Mg sú vo vode pomerne ľahko rozpustné.

**Alkylsulfonáty a alkénsulfonáty**  $\text{R}^1\text{-CH(SO}_3\text{Na)-R}^2$  vznikajú sulfonáciou vyšších alkánov a alkénov. Sú charakteristické väzbou  $-\text{C-S-}$ , ktorá nepodlieha hydrolýze. Pokiaľ je alkyl priamy, sú biologicky pomerne ľahko rozložiteľné.

**Alkylbenzénsulfonáty ABS (Sulfofenylalkány)**  $(R^1R^2)=CH-C_6H_4-SO_3Na$  pripravujú sa alkyláciou benzénu uhľovodíkovými frakciami z ropy a jej sulfonáciou ( $C_{10}-C_{18}$ ). Sú to najčastejšie používanými PAL A. ABS s rozvetvenými alkylmi sú biologicky ťažko rozložiteľné, a sú preto z vodohospodárskeho hľadiska neprijateľné. Lineárne alkylbenzénsulfonany sú rozložiteľne priateľnejšie, aj keď sú výhrady k jej rýchlosti a stupňu.

**Gemini – PAL A** sú nová skupina PAL, ktoré obsahujú dve hlavné hydrofilné skupiny a dva hydrofóbne reťazce. Tieto PAL majú nižšie hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie a viac znižujú povrchové napätie (popis vo vlastnostiach PAL). Patria medzi ne napríklad aniónaktívne dialkylaryldisulfonáty. Môžu sa vytvoriť aj na bázy sacharidov, ktoré majú vynikajúcu biologickú rozložiteľnosť, sú netoxické a bez dermatologických problémov.

**Ligninsulfonany** vznikajú pri výrobe sulfitovej celulosy. Je to zvláštna skupina PAL aromatického charakteru s relatívnou molekulovou hmotnosťou obvykle v tisícoch. Biologicky sú značne rezistentné, takže pretrvávajú vo vode po dlhú dobu [3].

## 4 EKOLOGICKÉ ASPEKTY

Pre nedostatočnú biologickú odbúrateľnosť mnohých syntetických PAL sa vodné toky postupne znečisťujú týmito látkami. Prítomnosť PAL zapríčiňuje penenie recipientov. Pena spôsobuje nedostatočný styk na rozhraní fáz povrchu vody a vzduchu, v dôsledku čoho sa znižuje obsah rozpusteného kyslíka vo vode a následné zadusenie rýb. Vytvorením peny môžu vzniknúť aj lokálne klimatické zmeny, pretože sa zníži odparovanie vody a naruší cyklus vodných zrážok. PAL pôsobia veľmi nepriaznivo aj na priebeh samočistiaceho procesu vo vodných tokoch. Pri úprave povrchových vôd bežnými metódami čistenia a dezinfekcie, sa PAL neodstraňujú, čo znamená, že obyvateľstvo konzumuje vodu s určitým obsahom PAL [2,4].

Ekonomicky najzaujímavejším a z hľadiska účinnosti najefektívnejším spôsobom čistenia odpadných vôd, ktoré obsahujú veľa rozpustných organických látok, je biologické čistenie pomocou aktivovaného kalu. Rozhodujúcimi podmienkami sú najmä teplota, pH roztoku, koncentrácia a charakter organického substrátu, turbulencia toku a intenzita miešania, nasýtenie kyslíkom, ako aj adaptácia kultúry v prostredí. Prítomnosť PAL v odpadových vodách zapríčiňuje v podstate zníženie účinnosti ich biologického čistenia a prináša niekoľko problémov pri úspešnom zvládnutí procesu biologického čistenia z niekoľkých dôvodov:

- Pri koncentrácii 5 – 20 mg/l má prítomnosť PAL často negatívny vplyv na mikroorganizmy aktivovaného kalu a znižuje efektívnosť čistiaceho procesu.
- Pri intenzívnom prevzdušňovaní sa zvyšuje penivosť odpadných vôd
- PAL znižujú povrchové napätie vody, nastáva neúmerná hydratácia aktivovaného kalu, pôsobia proti flokulácii a znižujú biochemické procesy pri metabolizovaní organických rozpustných látok.
- Negatívny účinok zmesi PAL v odpadných vodách sa zväčšuje v dôsledku synergických vlastností.
- Pôsobia ako dispergátory proti sedimentácii aktivovaného kalu.
- Majú toxické účinky na mikroorganizmy aktivovaného kalu.
- Zapríčiňujú zvýšenie korózie betónu a kovových zariadení čistiacich staníc odpadových vôd.

- Ich biologická odbúrateľnosť závisí od chemickej štruktúry, sú všeobecne nedostatočne odbúrateľné za podmienok biologického čistenia odpadných vôd [4,11].

#### 4.1 Biodegradabilita PAL

Určité druhy baktérií sú schopné intermediálne metabolizovať aj PAL. Biochemickou oxidáciou rozkladajú molekulu PAL na jednoduchšie zlúčeniny. PAL musí mať určitú chemickú štruktúru, ktorá spôsobuje jeho povrchovo aktívne vlastnosti. Pri strate povrchovo aktívnych vlastností v dôsledku štiepenia mikroorganizmami, hovoríme o primárnej biodegradabilite.

Z ekologického hľadiska je potrebné, aby sa dosiahla totálna odbúrateľnosť PAL a ich konverzia na konečné produkty látkovej premeny, čiže  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , poprípade normálne produkty spojené s metabolizmom mikroorganizmov.

#### Faktory ovplyvňujúce degradáciu PAL

Odstraňovanie PAL z vodných roztokov technickými heterogénnymi kultúrami mikroorganizmov umožňujú v podstate dva vzájomne sa podmieňujúce procesy:

- Biochemický rozklad – PAL je substrátom pre metabolizmus mikroorganizmov.
- Sorbcia PAL na aktivovaný kal – na rozklad PAL pomocou sorpčných vlastností kalu vplyva jeho povrchová aktivita ktorá závisí od veľkosti povrchu, elektrokinetického stavu systému, charakteru interakcie PAL a biopolymérov tvoriacich kal. Po sorpcii kalom je ovplyvnené schopnosťou bioflokulácie a rýchlosťou sedimentácie.

Biodegradabilitu ovplyvňuje rozpustnosť tenzidu, jeho koncentrácia, toxicita a podobne. Pri aniónaktívnych PAL má rozhodujúcu úlohu hydrofóbna zložka, pri neiónových PAL ovplyvňuje odbúranie hydrofóbna aj hydrofilná zložka [4].

#### Rozdelenie PAL podľa ich biologickej degradability

PAL najčastejšie posudzujeme podľa biologickej spotreby kyslíka BSK, alebo podľa výsledku laboratórneho pokusu biologického rozkladu aktivovaným kalom. Na základe týchto skúšok rozdeľujeme PAL do troch skupín:

1. *Lahko biologicky rozložiteľné* (mäkké tenzidy, soft) – produkty, v ktorých biologická degradabilita má hodnotu 90 – 95 %.

2. *Stredne biologicky rozložiteľné* (odbúrateľné tenzidy) – ich biologický rozklad je pomalý.
3. *Ťažko biologicky rozložiteľné* (tvrdé tenzidy) – produkty, ktorých hodnota biologickej degradability sa 14 dní nie je väčšia ako 35%.

## 4.2 Toxicita PAL

Problematika hodnotenia toxicity PAL sa zakladá na tom, že sa tu uplatňuje popri toxicite, ktorá vyplýva z chemickej štruktúry molekuly PAL aj fyzikálno - chemický vplyv v dôsledku hydratácie a napučania buniek. Toto napučanie buniek, ktoré sa zvyšuje znižovaním povrchového napätia vody, je pri nižších hodnotách reverzibilné, ale pri vyšších hodnotách sa potláčajú metabolické procesy v bunkách. Pri dlhšie trvajúcim zaťažení buniek alebo neúmernom napučaní sa bunky poškodia a odumrú. Steny buniek baktérií, plesní a kvasiniek sú pevné, a preto sú aj citlivejšie na účinok PAL, oproti napríklad prvokom, ktorých bunkové steny sú pružné a umožňujú určité zmeny tvaru buniek. Preto hodnotenie toxicity pri PAL všeobecne musí rešpektovať aj tieto fyzikálno-chemické účinky PAL na organizmus vo vodnom prostredí. Dôležitá je aj toxicita produktov primárnej degradácie PAL.

Toxicita PAL sa posudzuje podľa kritérií:

- orálna toxicita pri  $LD_{50}$
- účinky na pokožku a na oči
- účinky na vodné organizmy

Akútna toxicita posudzovaná na základe hodnoty  $LD_{50}$  je aktuálna v tých pracovných prostrediach, kde sa pracuje s PAL pri vyšších teplotách a tieto prípravky obsahujú prchavé toxické látky.

Toxicita PAL pre vodné mikroorganizmy a ryby sa systematicky skúma v mnohých krajinách. Pri určitej koncentrácii znižujú rast fytoplanktónu. Baktérie, ktoré odbúravajú biochemicky polysacharidy, najmä celulózu, sú citlivé na koncentráciu PAL vyššiu ako  $3 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pre baktérie odbúravajúce bielkoviny je prípustná hodnota do  $7 \text{ mg.l}^{-1}$ . Jednobunkové riasy sú zväčša citlivejšie ako mnohobunkové organizmy rias. Účinky PAL na vodné organizmy sa posudzujú z hľadiska živých organizmov v riekach, a to najmä rýb. Môžeme

povedať, že v súčasnosti vyrábané a používané PAL A sú z hľadiska humánnej toxikológie prakticky nezávadné [4]. Toxicky sa prejavujú predovšetkým kationaktívne PAL, ktoré sa preto často používajú ako dezinfekčné prostriedky [3].

### 4.3 Biotenzidy

Povrchovo aktívne látky vo vodách môžu byť buď prírodného alebo antropogénneho pôvodu. Prírodný pôvod je biologický a hovorí sa preto o biotenzidoch. Prírodného pôvodu sú napríklad saponíny obsiahnuté v odpadných vodách z cukrovarníckeho priemyslu, ktoré sú príčinou ich penivosti. Biotenzidy sú tiež syntetizované baktériami, hubami a kvasinkami. Penenie často doprevádza biologické čistenie odpadných vôd. Je spôsobené dominantným výskytom niektorých mikroorganizmov (*Microthrix parvicella*) produkujúcich biotenzidy. Sú produkované pri raste na rôznych substrátoch, predovšetkým hydrofóbných, aby umožnili ich emulgáciu a penetráciu do bunky. Najčastejšie sú produkované extracelulárne. Pôvod takéhoto penenia musí byť odlišovaný od pôvodu z tenzidov prítomných v pracích a čistiacich prostriedkoch. Biologické peny obsahujú mikroorganizmy, ktorých hydrofóbné bunky fixujú na svojom povrchu bublinky plynu. Dochádza ku vznosu vzniknutej aglomerácie pevných látok so vzduchom ku hladine, kde sa prejavuje penením.

Z hľadiska chemickej štruktúry sa dajú biotenzidy rozdeliť do niekoľkých skupín. A to na glykolipidy, lipopeptidy, fosfolipidy, lipid-polysacharidové komplexy, lipid-aminokyselinové komplexy, sulfolipidy a iné [3].

### 4.4 Zdroje znečisťovania

Z hľadiska znečisťovania povrchových vôd rozoznávame citlivé a zraniteľné oblasti. Citlivé oblasti sú vodné útvary povrchových vôd v ktorých dochádza alebo môže dôjsť v dôsledku vysokej koncentrácie živín k nežiaducemu stavu akosti vôd. Napr. zraniteľné oblasti sú územia kde sa vyskytujú povrchové alebo podzemné vody v ktorých koncentrácia dusičnanov presahuje hodnotu 50 mg/l, alebo povrchové vody v ktorých v dôsledku vysokej koncentrácie dusičnanov z priemyselných zdrojov dochádza alebo môže dôjsť k nežiaducemu zhoršeniu akosti vody [3].

**Zloženie kontinentálnych povrchových vôd je ovplyvnené:**

1. geologickou skladbou podložia a zložením dnových sedimentov
2. hydrologicko-klimatickými pomermi (zrážkovými a teplotnými pomermi, ročným obdobím, diaľkovým transportom závadných látok)
3. pôdno-botanickými pomermi (zalesnením, druhom pôd)
4. antropogénnou činnosťou (priemysel, poľnohospodárstvo, komunálne odpady)
5. prírodnou podzemných vôd [2,3]

**Zdroje znečisťovania povrchových vôd sú trojakého typu:**

<i>Bodové</i>	znečistenie je také, že znečisťujúce látky sú do vodného útvaru privádzané sústredene, a je možné zisťovať jeho kvalitu a kvantitu
<i>Plošné</i>	znečistenie, sú splachy z okolitej pôdy (poľnohospodárske obhospodárenie, atmosférická depozícia)
<i>Difúzne</i>	znečistenie, sú rozptýlené bodové zdroje [3]

Hlavným zdrojom PAL vo vodách sú pracie a čistiace prostriedky používané v domácnostiach a priemysle (textilný, kožiarsky, strojársky, potravinársky priemysel a i.). V odpadných vodách z rôznych odvetví priemyslu i služieb a vo vodách splaškových, sa vyskytujú PAL A (hlavne typu alkylsulfátov, alkylsulfonov, alkénsulfonov a alkylbenzénsulfonov) správnejšie sulfofenylalkánov a neiónové tenzidy (hlavne adukty vyšších alkoholov, ale i alkylfenolov a alifatických kyselín s alkylénoxidom, tj. buď s ethylénoxidom, poprípade propylénoxidom) [10].

V zemiach s vysokou spotrebou pracích a čistiacich prostriedkov sa nachádzajú koncentrácie PAL A v rozmedzí asi od  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  až do  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ . Vyššie koncentrácie PAL sa dajú nájsť v odpadných vodách textilného priemyslu a v odpadných vodách z výroby pracích a čistiacich prostriedkov alebo z kozmetických výrob. PAL sa vyskytujú vo vodách

z cukrovarníckeho priemyslu, a sú príčinou ich penivosti. Repa obsahuje asi 0,1% saponínů<sup>1</sup>, ale v odpadných vodách z výroby cukru môže ich koncentrácia dosiahnuť až 5 mg.l<sup>-1</sup>. Ďalším zdrojom PAL môžu byť papierenské odpadové vody. Bohaté na PAL sú tiež odpadové vody z čistiarní a umývacích zariadení pre motorové vozidlá. Údaje sa môžu značne líšiť u zmesných a bodových vzorkách [3].

#### 4.4.1 Limitné hodnoty

Prítomnosť akéhokoľvek druhu PAL v prírodných vodách, a to ako v povrchových, tak hlavne v podzemných vodách indikuje znečistenie odpadovou vodou. Výskyt PAL A v podzemnej vode priamo indikuje prienik odpadných vôd s potenciálnou možnosťou bakteriálnej kontaminácie (zo splaškovej vody). Do koncentrácie 0,02 mg.l<sup>-1</sup> sa obsah PAL A v podzemných vodách nepodvažuje za znečistenie. Prekročenie koncentrácie 0,25 mg.l<sup>-1</sup> sa ale už posudzuje ako znečistenie, ktoré vyžaduje predbežné hodnotenie rizika, a koncentrácie väčšie než 0,5 mg.l<sup>-1</sup> predstavujú znečistenie, ktoré môže znamenať významné riziko ohrozenia zdravia človeka a zložiek životného prostredia. Pri vypúšťaní odpadných vôd do vôd povrchových je prípustný stupeň znečistenia toku, užívaného pre vodárenské účely, limitovaný podľa Horákovej koncentráciou PAL A 0,2 mg.l<sup>-1</sup>, podľa Pittera je to 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. U ostatných povrchových vôd hodnotou 1,0 mg.l<sup>-1</sup>. Vo vode vhodnej pre závlahu nemá koncentrácia PAL A prekročiť hodnotu 2,0 mg.l<sup>-1</sup>[3,10].

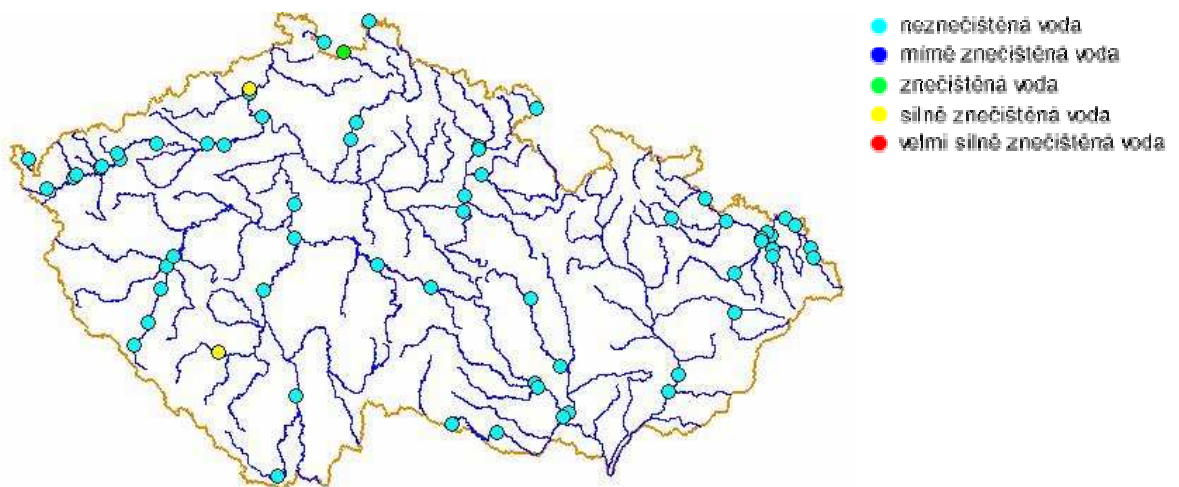
#### 4.4.2 Monitoring PAL v Českej republike

V ČR sa koncentrácia PAL A v mestských odpadných vodách pohybuje v rozmedzí asi 1 mg.l<sup>-1</sup> až 2 mg.l<sup>-1</sup>. V povrchových vodách nebýva obsah PAL A obvykle väčší než 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Obsah neiónových PAL nebol doposiaľ v ČR sústavne sledovaný, a to ani v odpadných priemyselných či splaškových vodách, ani vo vodách povrchových. Odhaduje sa však, že v súčasnosti koncentrácia neiónových PAL v splaškových vodách môže byť zhruba obdobná, ako koncentrácia aniónaktívnych PAL, a v povrchových vodách asi o polovicu menšia [22].

---

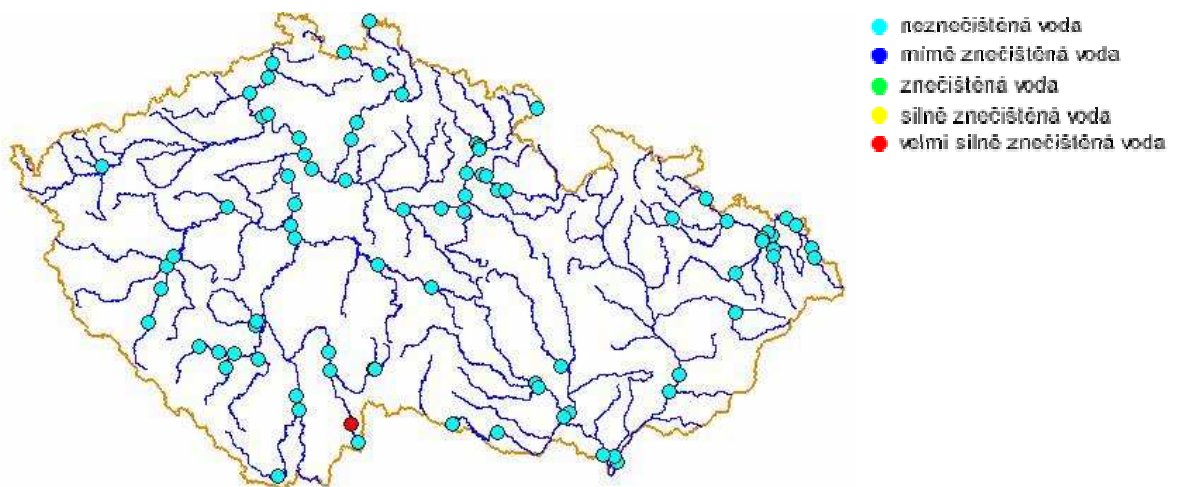
<sup>1</sup> - glykosidické tenzidy obsiahnuté v rastlinách



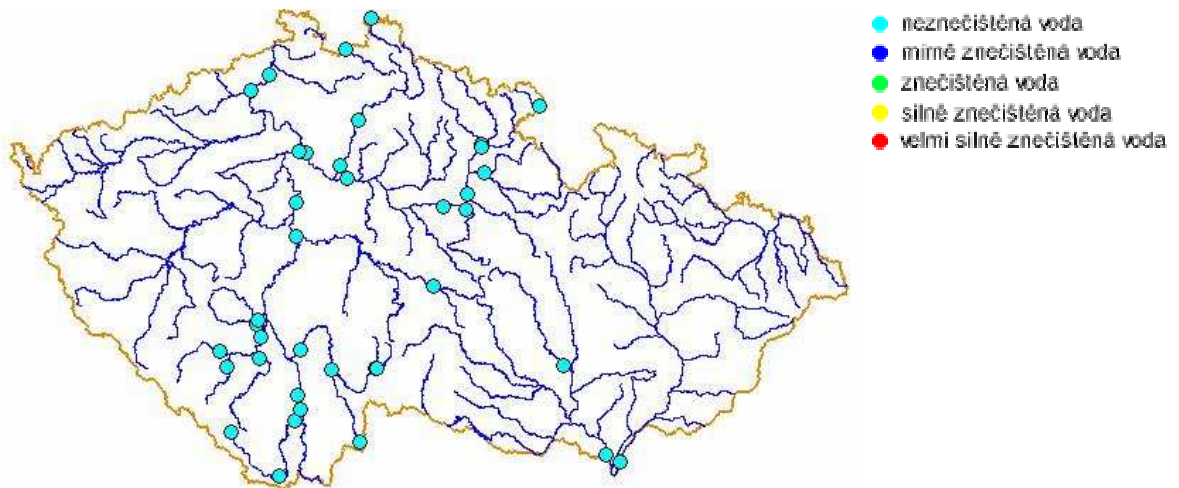


Obr. 6: Monitoring PAL A v České republice v roce 1990 [22].

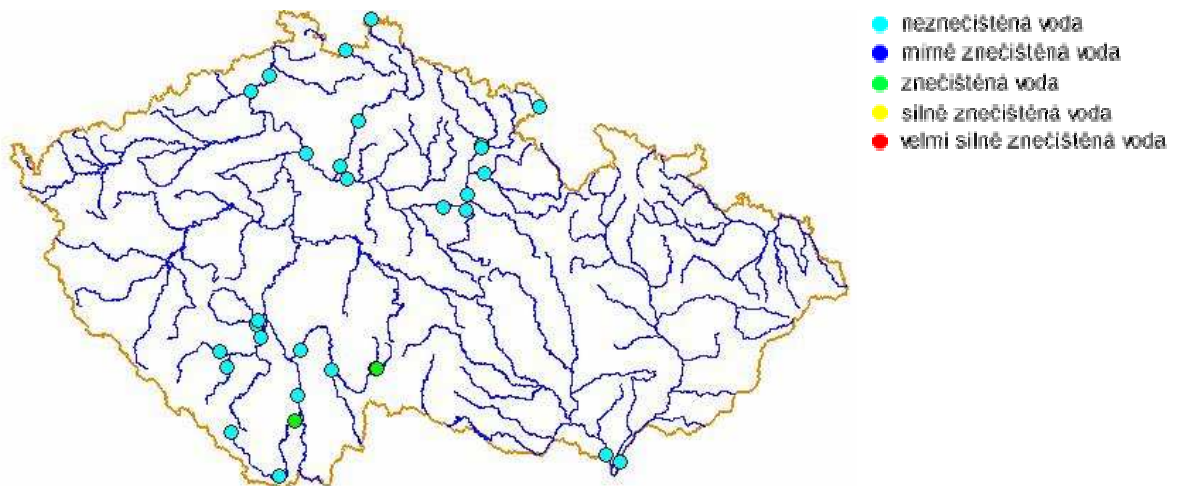
V letech 1994/1995 byly koncentrace aniónaktivních PAL obvykle menší než  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  a jen výjimečně byly zjištěny větší koncentrace. Například v Labe (Děčín) byly naměřené koncentrace  $0,11 \text{ mg.l}^{-1}$ , nebo  $0,23 \text{ mg.l}^{-1}$  v Berounce (Lahovice) [22].



Obr. 7: Monitoring PAL A v České republice v roce 1997 [22].



Obr. 8: Monitoring PAL A v České republice v roce 2000 [22].



Obr. 9: Monitoring PAL A v České republice v roce 2002 [22].

V pitných vodách sa v roku 1997 pohybovali koncentrácie asi od 0,001 do 0,16  $\text{mg.l}^{-1}$  a priemerná koncentrácia bola 0,028  $\text{mg.l}^{-1}$ . V roku 2000 sa pohybovali koncentrácie od 0,01 do 0,2  $\text{mg.l}^{-1}$  a priemerná koncentrácia bola 0,03  $\text{mg.l}^{-1}$  [3].

Povrchovo aktívna látka v súčasnej dobe už nieje prioritný polutant. To vyplýva aj z obrázkov 6 až 9, kde je vidieť, ako sa znižuje počet monitorovacích miest sledujúcich koncentrácie PAL A.

#### 4.4.3 Monitoring PAL vo svete

Napriek tomu že PAL už nepatria do skupiny významných polutantov životného prostredia, nájdu sa oblasti, kde je im stále venovaná pozornosť a to predovšetkým v oblastiach s vysokým priemyselným zaťažením, a bez vyspelých čistiacich technológií (krajiny tretieho sveta). Ako sú napríklad:

V práci Odokuma LO a Okpokwasili GC bol v roku 1997 študovaný vplyv sezónnych faktorov na koncentráciu aniónaktívnych a neiónových PAL v rieke New Calabar, Nigéria. Monitorovanie vody rieky New Calabar bolo vykonávané raz za mesiac po dobu jedného roka, zisťovali sa sezónne vplyvy a vplyv priemyselných odpadových vôd na stav organického znečistenia rieky. Rozpustený kyslík sa úrovňou pohyboval medzi 3,4 a 9,1 mg/l pre daždivé, a 4,4 - 9,0 mg/l pre suché obdobie. Úroveň všetkých rozpustených látok (TDS) sa pohybovala medzi 6,5 a 4013,9 mg/l pre obdobie dažďov a 4,32-619,5 mg/l pre obdobie sucha. Rozsahy pre organické znečisťujúce parametre pre daždivé resp. suché obdobie boli: biochemická spotreba kyslíka 0,25 - 4.20 mg/l a 0,15 - 4,95 mg/l; CHSK 10 - 1000 mg/l a 15-100 mg/l; obsah olejov a tukov 0,00001 - 5000 mg/l, a 0.00001-800 mg/l; aniontové tenzidy, 2,0 - 30 mg MBAS/l, a 0,1 - 2,0 mg MBAS/l. V priemyselných odpadových vodách boli pre daždivé a suché obdobie stanovené nasledujúce ukazovatele: rozpustený kyslík 2,1-3,9 mg/l a 6.5-10,8 mg/l; biologická spotreba kyslíku 0,35-1,4 mg/l a 2,3-2,7 mg/l; chemická spotreba kyslíka 508 mg/l a 20 - 576 mg/l; obsah olejov a tukov: 0,07 - 50 mg/l a 0,048 - 25,0 mg/l; aniónové tenzidy 4,0-7,3 mg MBAS/l a g 0,2-17,0 mg MBAS/l. Tieto výsledky naznačujú, že sezónne zmeny, rovnako ako vypúšťanie priemyselných splodín veľmi výrazne ovplyvnil organické zaťaženie rieky [15].

V práci Eichhorn P a kol. bol študovaný výskyt a osud lineárneho a rozvetveného alkylbenzénsulfonanu a jeho metabolitov v povrchových vodách oblasti Laguny (de) Bay na Filipínach. Laguna (de) Bay na Filipínach je jedným z najväčších sladkovodných jazier v Ázii a je považované za hlavný zdroj pitnej vody, ale tiež sa do nej denne vypúšťajú odpadové vody z domácich aj priemyselných činností. Rozvetvené alkylbenzénsulfonany (ABS), ktoré boli v Európe zakázané a v USA od polovice 60-tych rokov stiahnuté z trhu, ale v juhovýchodnej Ázii nie, a lineárne alkylbenzénsulfonany (LAS) používané v pracích a čistiacich prostriedkoch, a preto sú hlavnými zložkami vypúšťaných odpadových vôd. Prítomnosť oboch LAS a ABS v niekoľkých vodných tokoch v povodí Laguna de Bay bola stanovená pomocou kvapalinovej chromatografie - hmotnostnej spektrometrie (LC-MS).

Úrovne koncentrácie LAS (1,2-73 a 2,2-102 mg.l<sup>-1</sup>) a ABS (1.1-75 a 1-66 mg.l<sup>-1</sup>), v niektorých prítokoch Laguna de Bay a jej odtoku (Pasig River ) do Manila Bay boli vyhodnotené v decembri 1999, resp. marci 2000. Čím bližšie umiestnenie k metropolitnej oblasti Manily, tým boli vo vodách zistené vyššie úrovne LAS a ABS [13].

V práci Marcomini A a kol. bol študovaný výskyt a správanie aromatických tenzidov, lineárnych alkylbenzénsulfonánov (LAS) a nonylfenolpolyethoxylátov (NPE), rovnako ako produktov ich biotransformácie v centrálnej lagúne Benátok, v Taliansku. Priestorové rozdelenie LAS, NPE a ich karboxylových metabolitov, sulfofenylcarboxylátov a nonylfenolcarboxylátov, sa zdá byť po celej centrálnej lagúne pomerne homogénne. Boli však zistené pozoruhodné sezónne rozdiely, najmä z dôvodu zvýšenia biologického rozkladu pri teplotách vyšších ako 20 °C. Odhadované primárne a konečné biodegradácie LAS vo vodných lagúnach boli približne 90 % resp. 72 %. Analýza jadra sedimentu vykazovala počas roka podobné výkyvy pre LAS aj NPE (48 ng/cm<sup>2</sup> za rok), ktoré spadali medzi pôvodne uvádzané hodnoty polychlórovaných bifenylov (4,7 ng/cm<sup>2</sup> za rok) a polycyklických aromatických uhľovodíkov (167 ng/cm<sup>2</sup> za rok) [14].

V práci Pastewski S a Medrzycka bol vykonaný monitoring koncentrácie aniónových povrchovo aktívnych látok vo vybraných vodách v aglomerácii trojmesťie (Gdansk, Gdynia, Sopot) v Poľsku. Vzorky vody boli odoberané od novembra 2001 do mája 2002. Celková koncentrácia aniónových tenzidov vo vzorkách zo životného prostredia bola určená pomocou metódy MBAS (Metóda určenia aktívnych substancií pomocou metylénovej modrej). Koncentrácia aniónových tenzidov sa v analyzovaných vodách pohybovala v rozmedzí 5 až 150 mg.l<sup>-1</sup>. Najvyšší obsah tenzidov bol pozorovaný v potoku Strzyza v Gdansku a rieke Kacza v Gdyni. Menej znečistený bol potok Haffner v Sopote a potok Oliwski v Gdansku [12].

Monitoring obsahu PAL A v riečnych vodách, bol uskutočnený v práci Schroder FR. Monitorovací program, zahrňujúci štyri aniónaktívne povrchovo aktívne látky (lineárny alkylbenzénsulfonán [LAS], alkohol sulfát [AS], alkohol, éter sulfát [AES] a stredné alkán-sulfónové sulfonany [SAS]) bol realizovaný od októbra 1993 do decembra 1994 v Rur Rorer, malej riečke v západnej časti Nemecka. Na programe bolo monitorovanie dvoch úsekov rieky, kde boli vypúšťané spracované odpadové vody z čističiek odpadových vôd Monschau a Duren. Priemerná koncentrácia (LAS: 6 mg.l<sup>-1</sup>, AS, AES, SAS: 3 mg.l<sup>-1</sup>) nedala najavo akékoľvek ekologické riziko spôsobené týmito povrchovo aktívnymi látkami.

Tieto nízke koncentrácie môžu byť pripísané vysokej úrovni eliminácie týchto látok v čistiarni odpadových vôd, rovnako ako procesom eliminácie, ktoré prebiehajú v riečnej vode [16].

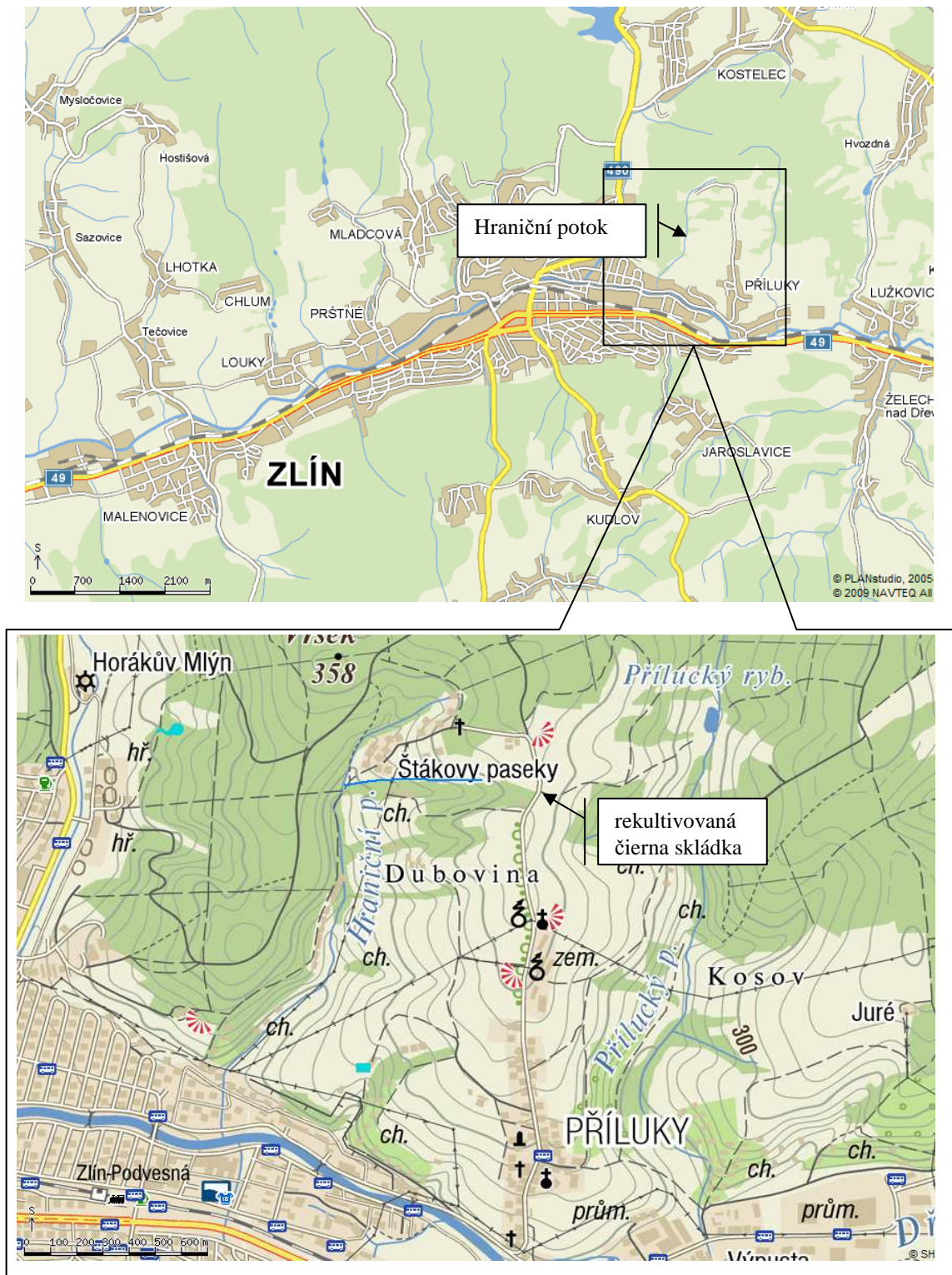
V práci Minareci O a kol. je uvedený monitoring obsahu detergentov a fosfátov v oblasti rieky Gediz prebiehajúci v roku 2009. Rieka Gediz, ktorá sa nachádza v západnom Turecku, odvodňuje región s vysokou hustotou obyvateľstva a silnej ekonomickej aktivity. Tieto faktory, spolu s nedostatkom zariadení pre vhodné zaobchádzanie s domácimi a priemyselnými odpadovými vodami, kladie zvyšujúci sa tlak na vodné zdroje. Cieľom tejto štúdie bolo identifikovať bodové zdroje znečistenia čistiacimi prostriedkami, a zhodnotiť kvalitu povrchových vôd v Gediz pomocou sledovania fyzikálno-chemických veličín. Bodové zdroje odpadových vôd, vrátane tých s vysokým znečisťujúcim zaťažením, boli zistené v najobývanejších a priemyselne najvyvinutejších častiach miest Manisa a Muradiye. Tieto zdroje prispievajú k zhoršovaniu kvality vody zistenej v rieke. Koncentrácie aniónových tenzidov a fosfátov boli 0,084 až 5,592 g.m<sup>-3</sup>, respektíve 0,0044 až 0,248 g.m<sup>-3</sup>. Rieka Gediz je významným prispievateľom živín do Egejského mora [17].

#### 4.4.4 Cieľ práce

Podzemné a povrchové vody sa sledujú prostredníctvom monitorovania kvantity a kvality vôd. Z dostupných informácií však vyplýva, že v oblasti monitoringu PAL A nebola za posledných 20 rokov venovaná Zlínskeho kraju systematická pozornosť. Naším cieľom je získanie informácií o kvalite Hraničného potoka, do ktorého sú vypúšťané splaškové vody z okolitých budov. Poznanie súčasného stavu Hraničného potoka a studne ako podzemnej vody, slúžiacej ako zdroj pitnej vody pre chatovú oblasť a obec Štákovy paseky a kvantifikácia PAL A.

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 5 CHARAKTERISTIKA MONITOROVANEJ OBLASTI HRANIČNÍHO POTOKA



Obr. 10: Vymedzenie záujmovej lokality na mape

Hraničný potok sa nachádza na severovýchodnom kraji Zlína (obr. 10). Prameň vyviera v doline približne 50 metrov pod „rekultivovanou“ čiernou skládkou. Skládka vznikla cca pred tridsiatimi rokmi a obsahovala komunálny odpad, elektroodpad (staré chladničky, televízory), pneumatiky a iné. Bola „rekultivovaná“ približne pred pätnástimi rokmi, jednoduchým zavezením zeminou. Skládka nebola inak udržiavaná ani monitorovaná a môže spôsobovať významnú dlhodobú ekologickú záťaž na životné prostredie. Je veľká pravdepodobnosť, že polutanty môžu byť vyplavované priamo do Hraničného potoka. Napokon potok preteká popri troch obytných oblastiach bez verejnej kanalizácie, a to Štákovy paseky (obec a rekreačná oblasť s približne 50 stálymi obyvateľmi a 50 chatármi). Ďalej preteká cez dve rekreačné oblasti a popod Baťovú nemocnicu, až nakoniec vyviera do rieky Dřevnice.

### **Geologické pomery**

Geologická stavba a mineralogické zloženie hornín, sú rozhodujúce faktory, ktoré ovplyvňujú hydrologické pomery a kvalitu vody. Zlínsky okres je tvorený magurským príkrovom, ktorý je vnútornou tektonickou jednotkou flyšového pásma. Na flyšových príkrovoch ležia sedimenty neogénu. Najväčšiu časť územia okresu Zlín tvoria pestré ílovce s lavičkami jemnozrnných kremenných pieskovcov. Soláňské súvrstvie je pásmo západne a východne od Fryštáku a u Žlutavy. Rozdeľuje sa na spodnú a vrchnú časť. Spodná časť obsahuje flyš s kremennými, miestami sľudnatými, čiastočne prachovými pieskovcami a prachovými ílovcami. Vrchná časť obsahuje hrubozrnné kremenné, miestami arkózové pieskovce a piesčité zlepenice.

Zlínske súvrstvie račanskej jednotky magurského flyša z lomov a okolie mesta tvoria zrnká glaukonitu. V puklinách pieskovcov z lomov sa vyskytuje limonit, manganomelan ojedinele kalcit. Z priehľadných ťažkých minerálov sa určilo za najtypickejšiu frakciu veľkosť zrn 0,063-0,10 mm. Vo frakciách pod 0,15 mm značne prevažuje zirkón nad ostatnými priehľadnými ťažkými materiálmi. Je to z dôvodu všeobecného pravidla koncentrovania zrn zirkónu pod touto frakciou. Z toho vyplýva že lokalita patrí do výraznej zirkónovej facie. Medzi ostatné priehľadné ťažké minerály patrí napríklad skupina granátu, turnalínu, rutilu a apatitu [1].



### Hydrologické pomery

Územie Zlína spadá do hydrogeologického rajónu 162 – Pliopleistocénne sedimenty Hornomoravského úvalu. Horniny skalnatého podložia patria k rajónu 322 – Flyšové sedimenty v povodí Moravy. Horniny sú takmer výhradne puklinovo priepustné, hlavne vo vrchných zvetraných častiach. Podzemná voda, ktorá obieha je obmedzená na sieť puklín a je závislá na ich početnosti. Paleogénne ílovce sú nepriepustné horniny, ktoré tvoria hydrogeologický izolátor a zabraňujú pohybu podzemnej vody. Nízka priepustnosť týchto ílovcov spôsobuje rýchlejší vertikálny obeh podzemnej vody, ktorý siaha len k jej vrchnej hranici. [7, 8] Významný puklinovo priepustný kolektor podzemných vôd predstavujú fluviaálne štrky údolnej nivy. Podzemná voda tu vytvára súvislé zavodnenie s mierne napätou hladinou. Hodnoty súčiniteľov filtrácie sa pohybujú rádovo v hodnotách n.  $10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> až v n.  $10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>. Zásoby podzemnej vody sú doplňované infiltráciou z toku, infiltráciou zrážok a prítokom z okolitých svahov. Podzemné vody majú zvýšené obsahy železa a mangánu [8].

### Klimatické pomery

Podnebie je jednou z najdôležitejších charakteristík, ktoré majú vplyv na globálne cirkulačné pomery a tým aj transport škodlivín. Zlínsky kraj je z geomorfologického pohľadu veľmi členité územie, nachádzajúce sa v miernom vlhkom podnebnom pásme. Väčšiu časť tvorí pahorkovitý a kopcovitý občasne hornatý terén, ktorý má nepriaznivý vplyv na tvorbu teplotných inverzií a hmiel v uzavretých dolinách a kotlinách, z dôvodu jeho zlého prevetrávania. Medzi výrazné klimatické činitele zaradujeme nadmorskú výšku, členitosť reliéfu, orientáciu horských chrbtov v smere severovýchod – juhozápad a charakter aktívnych plôch (lesné, poľnohospodárske a vodné plochy). Klimaticky je Zlínsky kraj charakterizovaný dlhým, teplým a mierne suchým letom, krátkymi prechodnými obdobiami s mierne teplou jarou a jeseňou, krátkou mierne teplou a veľmi suchou zimou s krátkym trvaním snehovej pokrývky. Priemerná teplota v januári je -2 až -3 °C, v júli 17 až 18 °C. Priemerný ročný súhrn zrážok dosahuje 600 až 700 mm [8, 9].

## 5.1 Charakteristika profilov

Výber vhodných profilov bol uskutočnený na základe významnosti vzhľadom k ich polohe. Jedná sa o hraničné profily medzi jednotlivými obytnými oblasťami povodia Hraničného potoka. Prehľad profilov a ich popis je uvedený v nasledujúcom zozname aj so základnými údajmi ako GPS poloha a nadmorská výška. Odberové miesta sú pre lepšiu orientáciu znázornené na obr. 11.

*Popis odberových profilov povrchovej vody:*

1P - Prameň Hraničného potoka I, pod rekultivovanou čiernou skládkou, vyviera na povrch iba v období s vysokými dažďovými zrážkami.

GPS location: N 49° 14,577'; E 17° 42,365'; výška 303 mnm

2P - Prameň Hraničného potoka asi o 15 m ďalej. Nad oblasťou sa nachádzajú dve budovy s odvodňovacím kanálom splaškových vôd do potoka. (Príloha 1)

GPS location: N 49° 14,557'; E 17° 42,319'; výška 302 mnm

3P - Obývaná oblasť, rameno prameňa II. Prítok vôd z lesného porastu a malých prameňov z okolných kopcov. (Príloha 1)

GPS location: N 49° 14,532'; E 17° 42,272'; výška 297 mnm

4P - Pokračovanie toku, oblasť pred zdrojom možného znečisťovania.

GPS location: N 49° 14,486'; E 17° 42,228'; výška 293 mnm

5P - Oblasť pod zdrojom možného znečisťovania – priamym výtokom z chaty a pred ústím ľavostranného prítoku.

GPS location: N 49° 14,438'; E 17° 42,210'; výška 289 mnm

6P - Prameň z druhej strany kopca, pritekajúci z ľavej strany do Hraničného potoka. Výtok zo studne. (Príloha 1)

GPS location: N 49° 14,436'; E 17° 42,223'; výška 288 mnm

7P - Sútok 5P a 6P. GPS location: N 49° 14,418'; E 17° 42,195'; výška 286 mnm

8P - Oblasť v rokline medzi dvoma kopcami, v lese, bez obývania. Vo vlhkých obdobiach ľavostranný prítok prameňa. (Príloha 1)

GPS location: N 49° 14,199'; E 17° 42,218'; výška 272 mnm

9P - Středná část Hraničního potoka obchádzajúceho z ľavej strany chatovú, trvale obývanú oblasť, páchnuca voda. (Príloha 2)

GPS location: N 49° 14,147'; E 17° 42,180'; výška 268 mnm

10P - Jazierko v oblasti 9P, so zjavnou eutrofizáciou, prítokom odpadných vôd z obytných priestorov a možným odtokom, alebo priesakom do Hraničního potoka.

GPS location: N 49° 14,132'; E 17° 42,183'; výška 268 mnm

11P - Oblasť v lese, nad potokom sa z ľavej strany nachádzajú dve obytné budovy na svahu, so spádom splaškových vôd do potoka. (Príloha 2)

GPS location: N 49° 14,005'; E 17° 42,132'; výška 253 mnm

12P - Prechodne obývaná oblasť s „chatrčami“ a komunálnym odpadom. (Príloha 2)

GPS location: N 49° 13,916'; E 17° 41,945'; výška 240 mnm

13P - Hraniční potok za chatovou oblasťou, pred nemocnicou.

GPS location: N 49° 13,824'; E 17° 41,810'; výška 228 mnm

14P - Pred ústím Hraničního potoka do rieky Dřevnice, za nemocnicou.

GPS location: N 49° 13,673'; E 17° 41,797'; výška 221 mnm

15P - Rieka Dřevnice pred ústím Hraničního potoka.

GPS location: N 49° 13,670'; E 17° 41,783'; výška 219 mnm

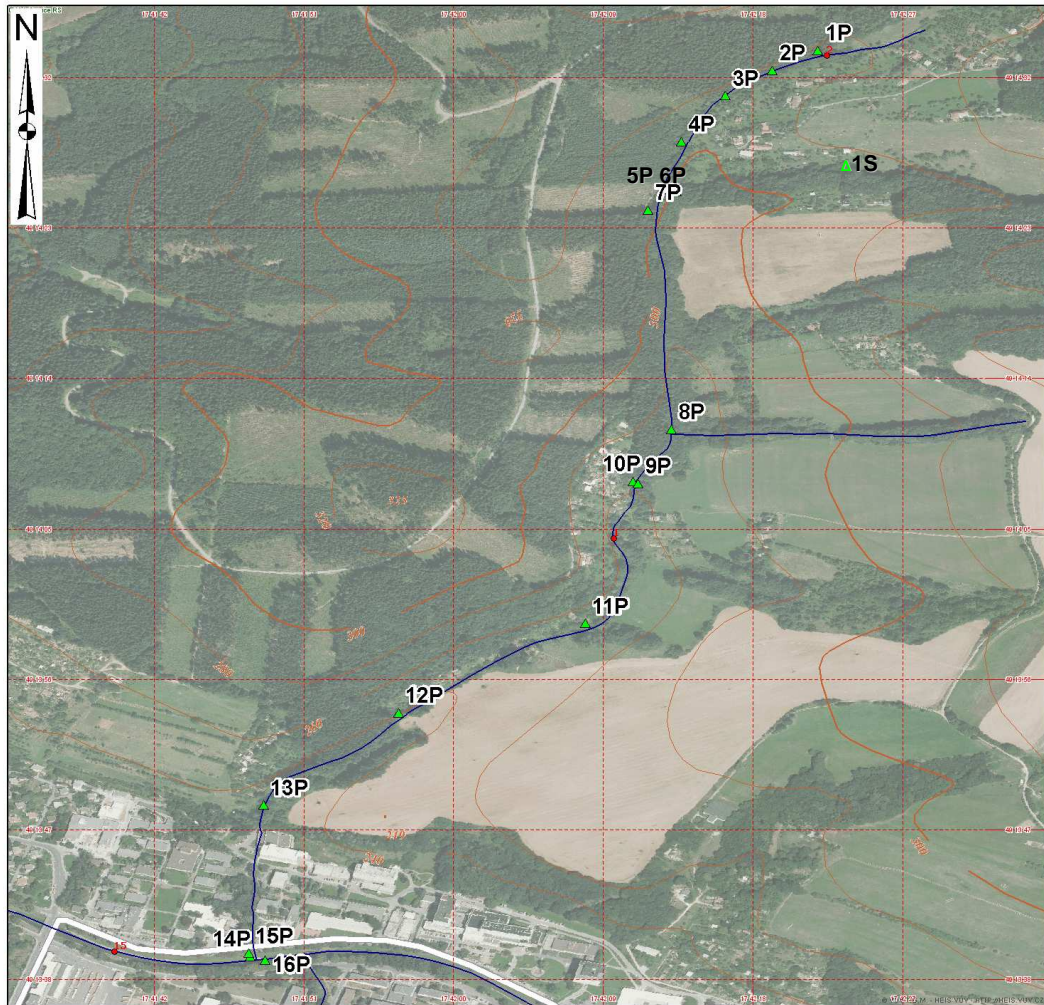
16P - Rieka Dřevnice za ústím Hraničního potoka.

GPS location: N 49° 13,669'; E 17° 41,812'; výška 219 mnm

*Popis odberového profilu podzemnej vody:*

1S - Jedná sa o pramenitú vodu zo studne, využívanú obyvateľmi Štákových pasek k pitným účelom. (Príloha 2)

GPS location: N 49° 14,456'; E 17° 42,383'; výška 309 mnm



Obr. 11: Bodové označenie odberových miest na mape

## 5.2 Odber vzoriek a podmienky odberu na jednotlivých profiloch

Odber vzoriek vody pre stanovenie PAL A bol uskutočňovaný u všetkých profilov rovnakým spôsobom do 500 ml suchých vzorkovnic z bórosilikátového skla, premytých kyselinou dusičnou v pomere 1:4 a následne destilovanou vodou. Odber pre doplňujúce analýzy bol robený do 500 ml plastových vzorkovnic. Následne bol zabezpečený okamžitý transport pri teplote 5 °C, a po dodaní do laboratória sa vzorky zmrazovali. Na odberových miestach bol stanovovaný obsah kyslíku, pH a teplota. Odbery prebiehali v období od januára do mája 2010. Jednotlivé odbery sú sústredené prevažne na dni pracovného pokoja, pretože vtedy môžeme očakávať, že budú domy v chatových oblastiach obývané, a dajú sa tak očakávať zvýšené koncentrácie znečisťujúcich látok.

Tab. 1: Zoznam a popis odberových dní, odberové siesta a sledované ukazovatele.

Dátum	Deň	Odberové miesta	Sledované ukazovatele	Poznámky
20.2.	sobota	1S, 5P, 6P, 14P	PAL A, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , TOC, Hg, CHSK <sub>Cr</sub>	- topenie snehu - zrážky - 5 °C
6.3.	sobota	1S	PAL A	- topenie snehu - 0 °C
8.3.	pondelok	1S, 4P, 5P, 6P, 8P-14P	PAL A, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , TOC, Hg,	- polojasno - 0 °C
20.3.	sobota	1S, 4P, 5P, 6P, 8P, 9P, 11P - 15P	PAL A, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , TOC, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	- slnečno, - občasné zrážky - teplota 16 °C
27.3.	sobota	1S	PAL A	- teplota 15 °C
29.3.	pondelok	1P - 9P, 11P - 16P	PAL A, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , TOC, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	- slnečno - teplota 17 °C
17.4.	sobota	1S	PAL A	- teplota 14 °C

### 5.3 Stanovenie PAL A

Problémom analytického stanovenia PAL je veľmi rozsiahle spektrum povrchovo aktívnych látok s rozdielnou štruktúrou [3].

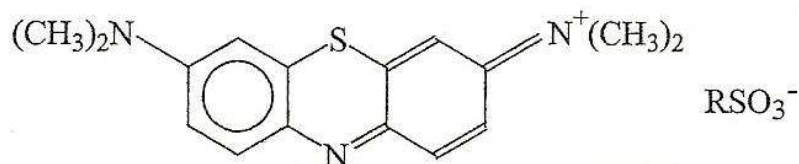
Boli preto vypracované analytické metódy, ktorými sa vo vodách stanovil aspoň sumárny obsah jednotlivých druhov PAL. Ide o skupinové stanovenie jednotlivých druhov PAL. Najdokonalejšie analytické metódy sa vypracovali na stanovenie aniónaktívnych PAL. U PAL neiónových sú stanovenia s určitými výhradami a najmenej dokonalé stanovenia sa vypracovali pre kationaktívne PAL [2,10].

Skupina aniónaktívnych PAL sa stanovuje viacerými metódami (kvapalinová chromatografia, chromatografia na tenkej vrstve, spektroskopické metódy). Spektrofotometrické stanovenie je vhodné pre stanovenie PAL v pitnej, povrchovej i odpadovej vode [10,11]. Zo skúsenosti vieme, že bez objemovej úpravy vzorky, sa dajú PAL stanoviť v koncentrácii 0,01 mg.l<sup>-1</sup> až 0,7 mg.l<sup>-1</sup>.

### 5.3.1 Spektrofotometrické stanovenie pomocou metylénovej modrej

#### *Princíp stanovenia*

Aniónaktívne PAL tvoria vo vodných roztokoch s kationovým farbivom – metylénovou modrou (MM) farebný iónový asociát v pomere molekúl 1:1.



Obr. 12: Farebný iónový asociát MM a PAL [10]

Tento farebný iónový asociát MM s aniónaktívnou PAL s uhl'ovodíkovým reťazcom v alkyle, je extrahovateľný do trichlórmetánu. S klesajúcim počtom uhlíkov (minimálne desať atómov uhlíka) v uhl'ovodíkovom reťazci, sa znižuje účinnosť extrakcie farebného asociátu, a môže ostať vo vodnej fázi. Intenzita modrého asociátu závisí na štruktúre aniónaktívnej PAL a je priamo úmerná obsahu PAL vo vzorke. Výsledky stanovenia sa uvádzajú ako MBAS v  $\text{mg.l}^{-1}$  použitého štandardu [10,11].

#### *Rušivé vplyvy*

Rušivo pôsobia farbivá extrahovateľné za podmienok stanovenia. Tie sa vylúčia odčítaním absorbancie ich extraktu, ale bez prídavku metylénovej modrej. Kationaktívne PAL spôsobujú negatívnu chybu stanovenia, pretože konkurujú metylénovej modrej a sami reagujú s aniónaktívnymi PAL za vzniku často pevnejšieho asociátu než je asociát aniónaktívna PAL – metylénová modrá. Negatívnu chybu môžu spôsobiť aj bielkoviny, ktoré tvoria s aniónaktívnymi PAL zlúčeniny, ktoré už s metylénovou modrou nereagujú. Pozitívnu chybu stanovenia spôsobujú akékoľvek iné látky než aniónaktívne PAL, ktoré rovnako reagujú s MM a tvoria zlúčeniny rozpustné v trichlórmetane. S MM tak môžu reagovať organické sulfáty a sulfonany, karboxiláty, fenoly a anorganické ióny ako napríklad dusičnany, kyanidy, sulfidy a podobne.

Avšak všetky prirodzene rušivé látky sa nedajú odstrániť a to je dôvod prečo výsledky stanovenia aniónaktívnych PAL označujeme ako aktívne látky reagujúce s metylénovou

modrou MBAS. V tejto práci sa napriek správnejšiemu označeniu MBAS, používa značenie PAL A, z dôvodu lepšej orientácie a prehľadnosti [10].

### ***Prístroje a pomôcky***

Analytické váhy R 180D, Sartorius GmbH, SRN

UV-VIS spektrometer UNICAM UV 500, Thermo Spectronic, Anglicko

Sušiareň Memmert model 100, SRN

Bežné laboratórne sklo a vybavenie

### ***Chemikálie a roztoky***

Pri laboratórnych analýzach boli použité chemikálie čistoty p. a. od firmy Lachema a. s., Česká republika, Penta a Fluka.:

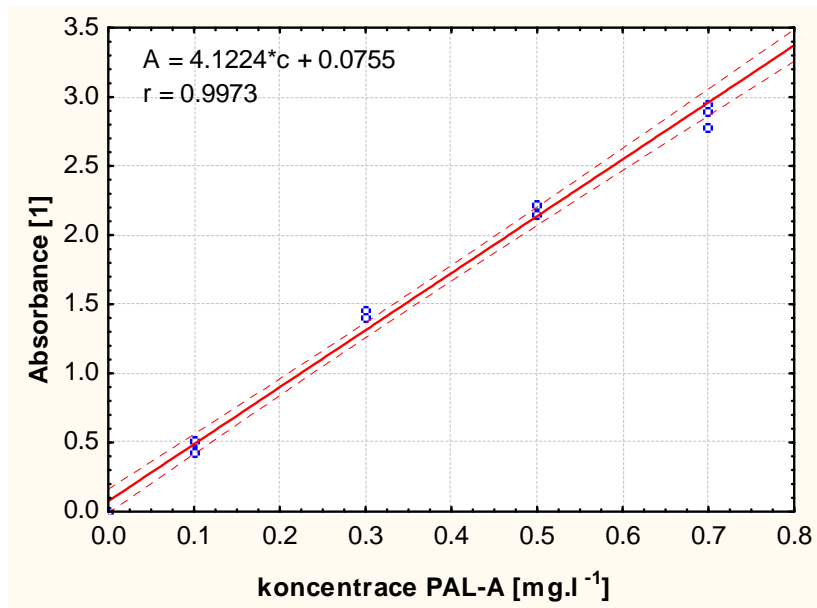
Trichlórmetán (Chloroform), Methylénová modrá, kyselina sírová, Dodecylsulfát sodný (SDS)

### ***Činidlá***

- Roztok methylénovej modrej (0,035 %).
- 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Zásobný roztok PAL A – koncentrácia 1,25 g.l<sup>-1</sup>. LAS o hmotnosti 1,25g sa rozpustí v 1000 ml destilovanej vody.
- Pracovný roztok PAL A I – koncentrácia 125 mg.l<sup>-1</sup>. Zo zásobného roztoku odpipetujem 25 ml do 250 ml odmernej banky a doplním destilovanou vodou po rysku.
- Pracovný roztok PAL A II – koncentrácia 2,5 mg.l<sup>-1</sup>. Z pracovného roztoku I odpipetujem 5 ml do 250 ml odmernej banky a doplním destilovanou vodou po rysku.

Tab. 2: Příprava kalibračních roztoků PAL A pre kalibračnú krivku.

Koncentrácia PAL A [mg.l <sup>-1</sup> ]	Objem Pracovného roztoku II [ml]	Objem destilovanej vody [ml]
0	0	100
0,1	4	96
0,3	12	88
0,5	20	80
0,7	28	72
0,9	36	64



Obr. 13: Kalibračná krivka pre stanovenie PAL A v rozsahu

0,0 – 0,7 mg.l<sup>-1</sup> (interval spoľahlivosti ±95%;  $\alpha=0.05$ )

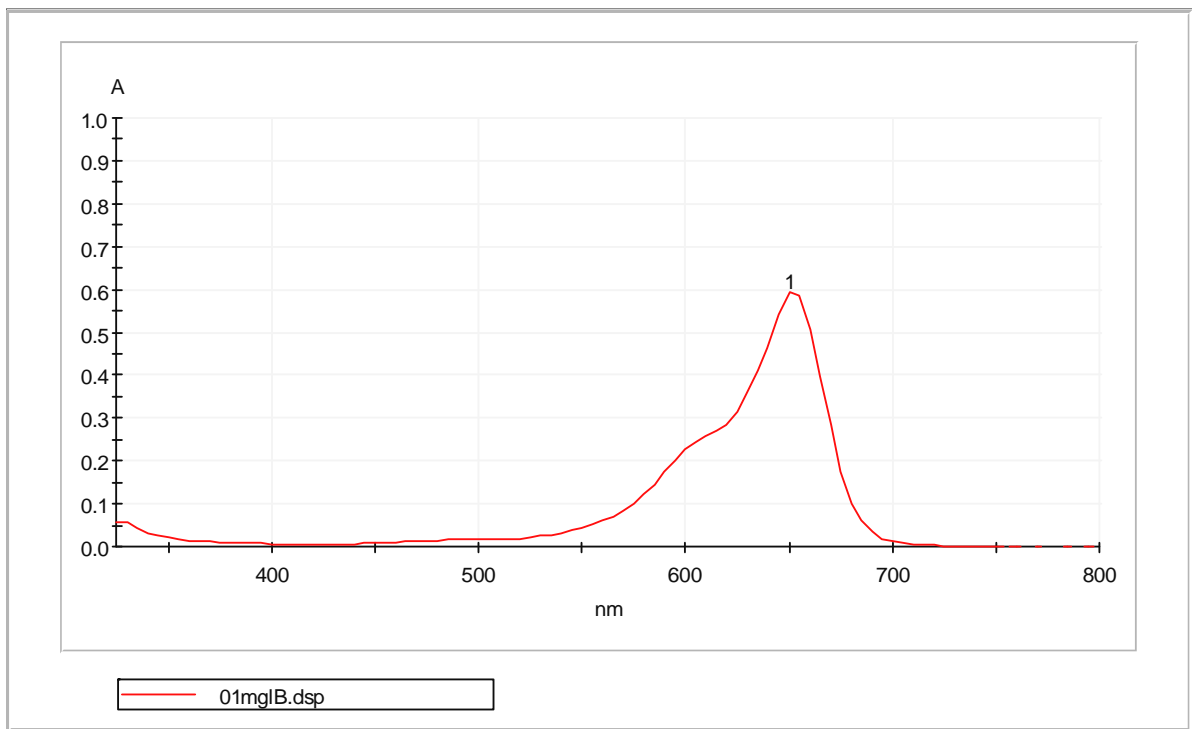
### Postup

Pre stanovenie PAL A bol použitý modifikovaný postup podľa Horákovej [10]. Do deliaceho lievika bolo odmerané presne 100 ml vzorky vody. (Pri vyšších koncentráciách ako je rozmedzie kalibračnej krivky sa vzorka môže riediť destilovanou vodou). Pridá sa 1 ml 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (139,5 ml 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do 1 litra odmernej banky a doplniť destilovanou vodou)



a 5 ml roztoku methylenovej modrej (0,035 % roztok). Ako extrakčné činidlo sa pridá 10 ml trichlórmetánu. Deliaci lievnik sa približne jednu minútu trepe s občasným uvoľnením ventilu aby vyparený trichlórmetán mohol uniknúť. Po opätovnom vsadení do stojana a rozdelení vodnej a trichlórmetánovej fázy sa do suchej odmernej banky o objeme 25 ml odpustí cez lievnik s vatou, trichlórmetánová fáza. Trepanie sa opakuje ešte raz s 10 ml trichlórmetnánú a raz s 5 ml trichlórmetnánú. Zafarbený trichlórmetnán sa merá na spektrofotometri pri vlnovej dĺžke 650 nm (obr. 14) v 5 cm kvivete proti slepému pokusu.

Created: 9.12.2009 13:14:21  
Spectrophotometer: Helios e  
Serial number: - - -  
Firmware: 2.10



01mg1B.dsp

Maxima Threshold: 0,01 A  
1 650 nm; 0,595 A

Obr. 14: VIS - spektrum MM s PAL A o koncentrácii  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ , merané proti slepému pokusu.

## 5.4 Doprovodné laboratórne analýzy

### Stanovenie organického uhlíka v kvapalnej vzorke

Koncentrácie organicky viazaného uhlíka boli získané pomocou metódy NPOC na analyzátore celkového organického uhlíka TOC-5000A, Shimadzu Corp. (Japonsko), a to tak, že vzorka bola pred vlastným stanovením TOC okyslená prídavkom 50  $\mu\text{l}$  2N HCl na hodnotu pH v rozsahu 2-3, následne bol všetok anorganický uhlík vo forme  $\text{CO}_2$  vytesnený prúdom kyslíku (vystripaný). Vlastné stanovenie TOC po vytesnení anorganického uhlíka je potom založené na princípe oxidácie organických látok zo vzorky v spaľovacej trubici s platinovým katalyzátorom pri 670 °C v prúde kyslíka. Vzniknutý  $\text{CO}_2$  je vedený do NDIR detektoru (Non-disperse infrared detector), kde signál vznikajúci absorpciou príslušnej vlnovej dĺžky je registrovaný ako plocha píku priamo úmerná koncentrácii TC vo vzorke [23].

### Stanovenie dusitanov absorpčnou spektroskopiou

Dusitany sa stanovujú absorpčnou spektroskopiou, po reakcii s kyselinou sulfanilovou a N-(1-naftyl)-etyléndiamindihydrochloridom (NED). Sulfanilová kyselina je diazotovaná v prostredí hydrogensíranu draselného kyselinou dusitou (z dusitanov vo vzorke) na diazóniovú soľ. Takto vzniknutá diazóniová soľ je ďalej kopulovaná s N-(1-naftyl)-etyléndiamínom na červené diazofarbivo. Intenzita vzniknutého zafarbenia je úmerná koncentrácií dusitanov v analyzovanej vzorke [19].

### Stanovenie dusičnanov priamou potenciometriou

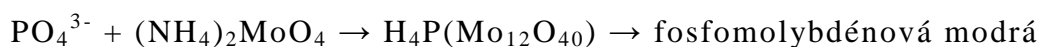
Ak je dusičnanová ISE ponorená do roztoku dusičnanov, vzniká na nej potenciál, úmerný aktivite dusičnanových iontov podľa Nernstovej rovnice. Rušiaci vplyv ostatných iontov (halogenidov, sulfidov a kyanidov) sa eliminuje síranom strieborným ( $\text{Ag}^+$  s nimi vytvorí málo rozpustné soli). Kyselina amidosulfonová odstraňuje dusitan a zároveň upravuje pH roztoku. Síran amónny udržuje konštantnú iontovú silu u všetkých meraných roztokov a zároveň má i pufrčné vlastnosti [19].

### Stanovenie amónnych iontov Nesslerovým činidlom

Stanovenie je založené na reakcii amoniaku a hydroxidu alkalických kovov (Siegetova soľ) s tetrajodoortuťnatanom draselným (Neslerove činidlo) za vzniku Millanovej bázy (oxodimerkuriaminjodid). Uvedený jodid vytvára pri nízkych koncentráciách žltohnedé koloidné roztoky, ktoré sa vyhodnocujú fotometricky v 1 cm kvete pri vlnovej dĺžke 430 nm [19].

### Stanovení rozpustených anorganických orthofosforečnanov

Jedná sa o spektroskopické stanovenie  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ . Za prítomnosti kyseliny sírovej dochádza k reakcii s molybdenanom amónnym za vzniku kyseliny molybdátosfosforečnej. Reakcia je katalyzovaná antimonitými iontami. Kyselinou askorbovou sa komplex redukuje, a prechádza na fosfomolybdénovú modrú. Intenzita vzniknutého zafarbenia je úmerná koncentrácií orthofosforečnanov v analyzovanej vzorke. Rozsah stanovenia je 0,1 – 4,0 mg.l<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [19].

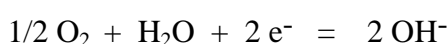


### Meranie pH

Po nakalibrovaní pH metra, s použitím dvoch tlmivých roztokov s hodnotou pH nižšou a vyššou než je pH meranej vzorky, bola za stáleho miešania stanovená hodnota pH vzorky [21].

### Meranie rozpusteného kyslíka

K meraniu rozpusteného kyslíka sa použila okalibrovaná membránová kyslíková elektróda SKT – 03, ktorá obsahuje čidlo pre meranie koncentrácie rozpusteného kyslíka a odporové čidlo pre meranie teploty prostredia. Elektródový priestor aj s elektrolytom je od prostredia oddelený tenkou membránou, priepustnou len pre kyslík. Pokiaľ je v meranom prostredí prítomný kyslík, difunduje membránou a redukuje sa na povrchu katódy na ionty OH<sup>-</sup> podľa rovnice:



Okruhom sondy prechádza prúd ktorý je úmerný koncentrácii rozpusteného kyslíka [20, 25].

### **Stanovenie ortuti metódou AMA**

Kvapalná vzorka je po presnom odmeraní najskôr vysušená a potom spálená. Jej pary prechádzajú cez katalyzátor, kde dôjde k dokončeniu spaľovacieho procesu. Pary rozkladných produktov sú ďalej vedené cez amalgamátor na ktorom dôjde ku selektívnemu zachyteniu plynnej ortuti, po stabilizácii vnútorných podmienok dôjde ku krátkodobému ohrevu amalgámu a tým k uvoľneniu ortuti a tá je vedená do meracích kyviet. Zdrojom žiarenia je Hg - výbojka a meraná je absorpcia charakteristickej čiary ortuti v plynnom stave, plynná ortuť je vedená s nosným plynom do dvoch meracích kyviet. Prístroj má vnútornú kalibráciu, podľa ktorej vyhodnotí obsah Hg v ppm [23].

### **Stanovenie chemickej spotreby kyslíka dichromanovou metódou CHSK<sub>Cr</sub>**

Metóda je založená na oxidácii organických látok obsiahnutých vo vzorke dichromanom draselným v prostredí kyseliny sírovej pri dvojhodinovom vare. Oxidácia je katalyzovaná striebornými iontami a prebieha v nadbytku oxidačného činidla. Množstvo dichromanu draselného, ktorý bol spotrebovaný na oxidácii organických látok, sa stanoví odmernou analýzou – titráciou odmerným roztokom síranu diamonno - železnateho na indikátor ferroin [21].

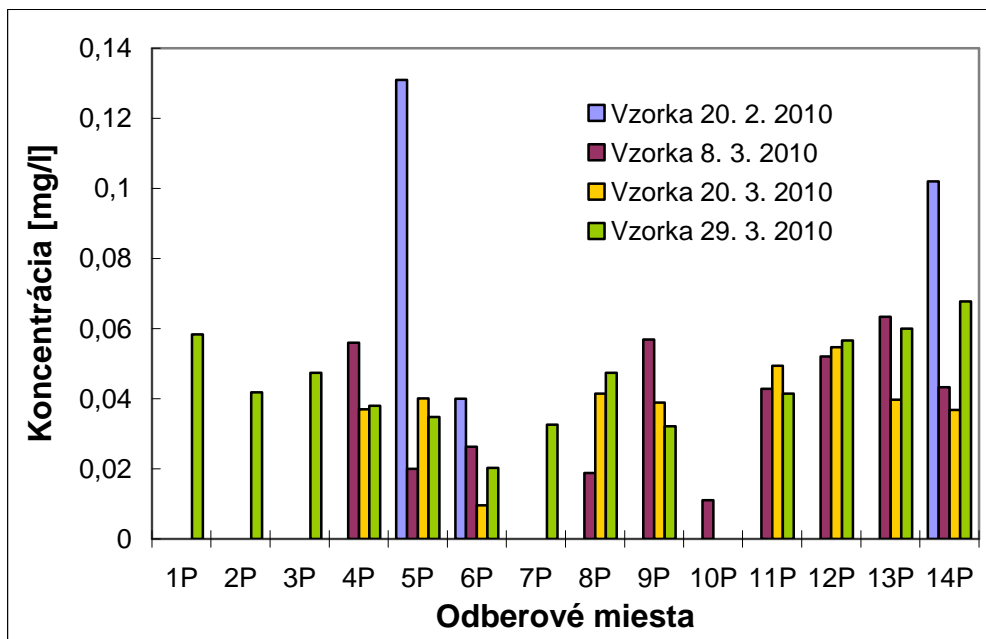
## 6 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 6.1 MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI - PAL A

#### Povrchové vody

Tab. 3: Namerané koncentrácie PAL A v povrchovej vode.

Vzorka	Odberové miesta	c PAL A [mg.l <sup>-1</sup> ]	Odberové miesta	c PAL A [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	5P	0,131	14P	0,102
	6P	0,040		
8. 3. 2010	4P	0,0559	10P	0,0110
	5P	0,0200	11P	0,0428
	6P	0,0263	12P	0,0520
	8P	0,0188	13P	0,0634
	9P	0,0569	14P	0,0433
20. 3. 2010	4P	0,0370	11P	0,0494
	5P	0,0401	12P	0,0547
	6P	0,0096	13P	0,0397
	8P	0,0414	14P	0,0368
	9P	0,0389		
Dřevnice	15P	0,1418		
29. 3. 2010	1P	0,0583	8P	0,0474
	2P	0,0418	9P	0,0321
	3P	0,0474	11P	0,0414
	4P	0,0380	12P	0,0566
	5P	0,0348	13P	0,0600
	6P	0,0203	14P	0,0678
	7P	0,0326		
Dřevnice	15P	0,1927		
	16P	0,1959		

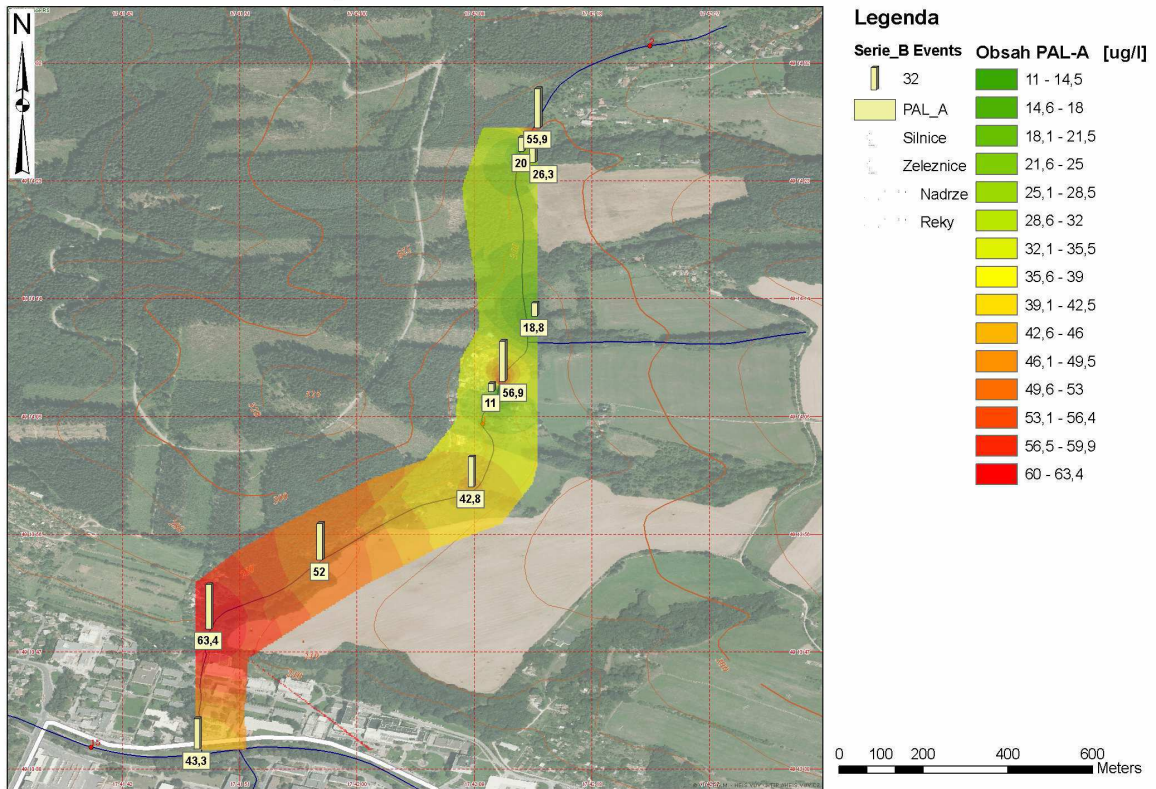


Obr. 15: Obsah PAL v Hraničním potoku, v štyroch odberových obdobiach

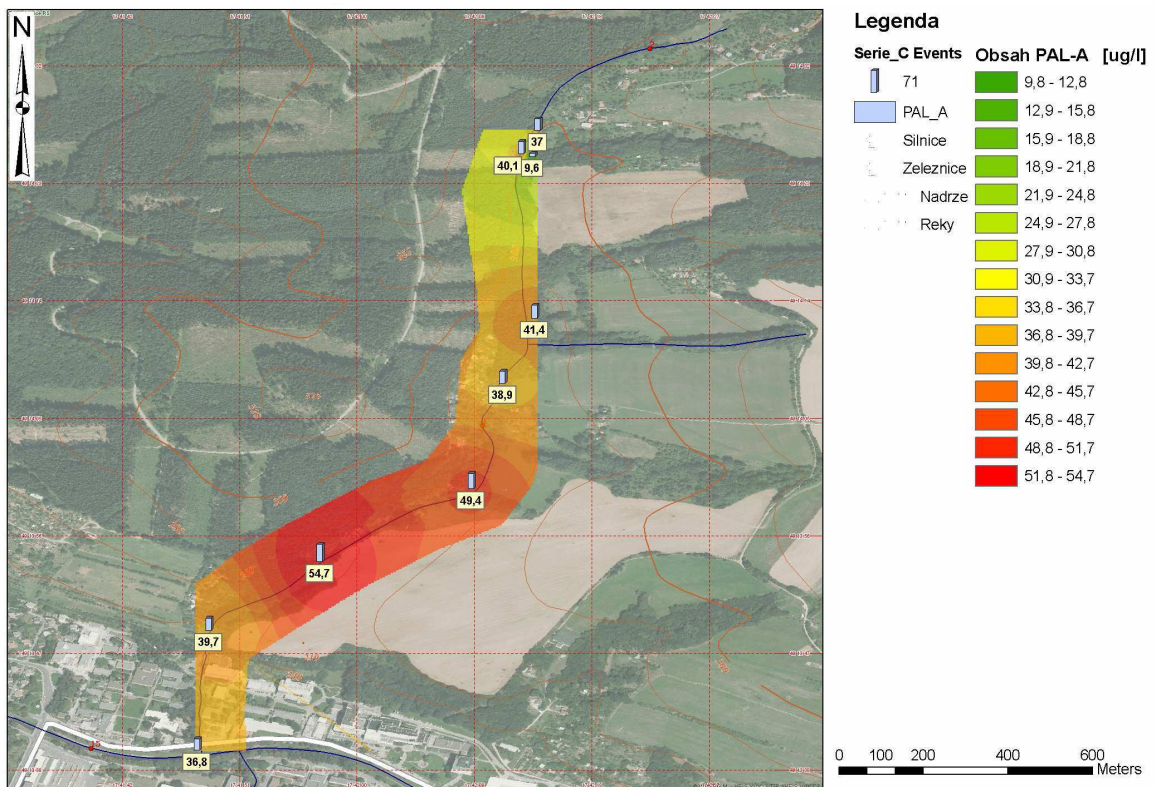
Obsah PAL rovnomerne kolíše v intervale od  $0,0096 \text{ mg.l}^{-1}$  do  $0,0678 \text{ mg.l}^{-1}$ . Tieto hodnoty zďaleka neprevyšujú medzné hodnoty pre povrchové vody ( $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), ktoré sú uvedené v ČSN EN 757221 [24]. Podľa týchto limitných hodnôt, patrí Hraniční potok vzhľadom na obsah PAL A do I. triedy akosti povrchových vôd.

V určitých odberových miestach sa obsah PAL výraznejšie odlišuje. Tieto odchýlky zodpovedajú miestam považovaným za možné bodové zdroje znečisťovania. Dňa 20. 2. boli screeningové odbery, ktorých analýza poukazovala, spomedzi ostatných najvyššie hodnoty. Vysoký obsah PAL v Hraničním potoku, mohol byť spôsobený vtedajšími bohatými zrážkami, topením snehu a splachom septikov nahromadených počas dlhšieho obdobia do potoka. Najvyššia koncentrácia bola zistená na odberovom mieste 5P, kde do potoka priamo vyúsťuje odpadová voda z chaty. Nasledujúce odbery už tento zdroj bol vysušený, a preto boli hodnoty rovnocenné s ostatnými.

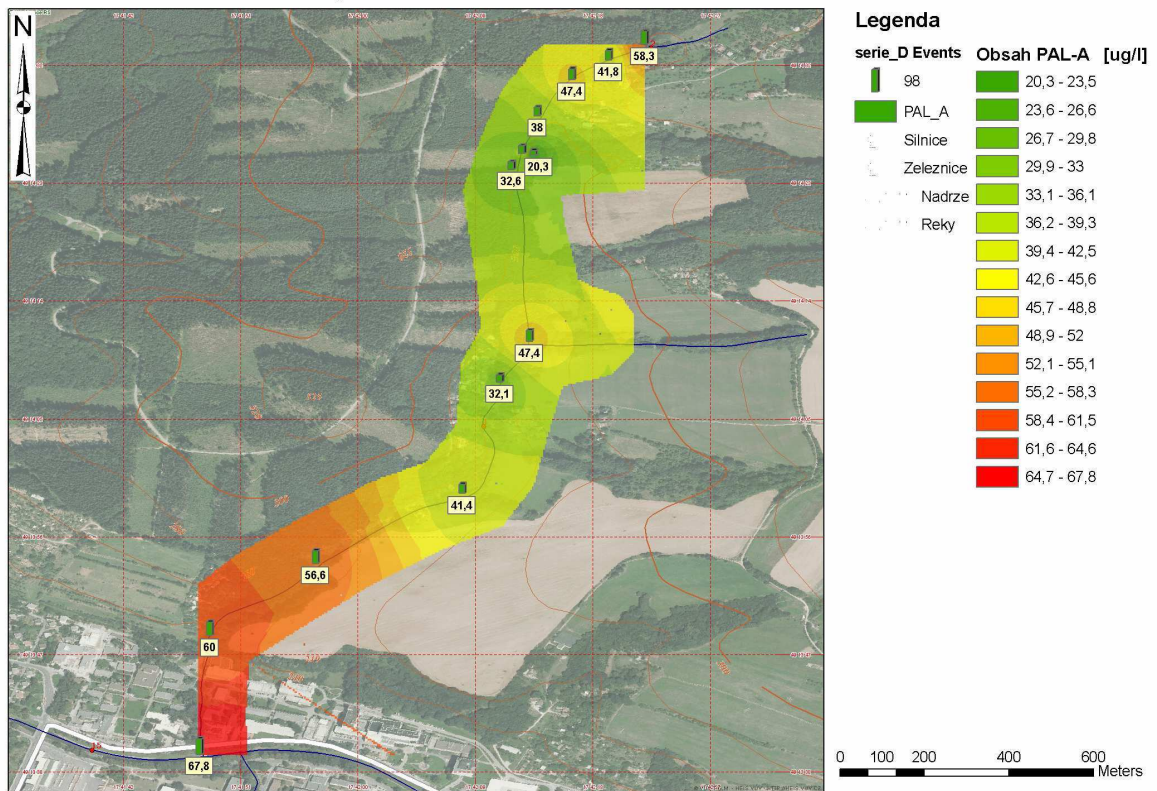
Koncentračné profily jednotlivých odberov spracované pomocou GIS sú uvedené na obr. 16 – 18.



Obr. 16: Priebek kontaminácie PAL A v Hraničním potoku z 8. 3. 2010.



Obr. 17: Priebek kontaminácie PAL A v Hraničním potoku z 22. 3. 2010.



Obr. 18: Priebeh kontaminácie PAL A v Hraničním potoku z 29. 3. 2010.

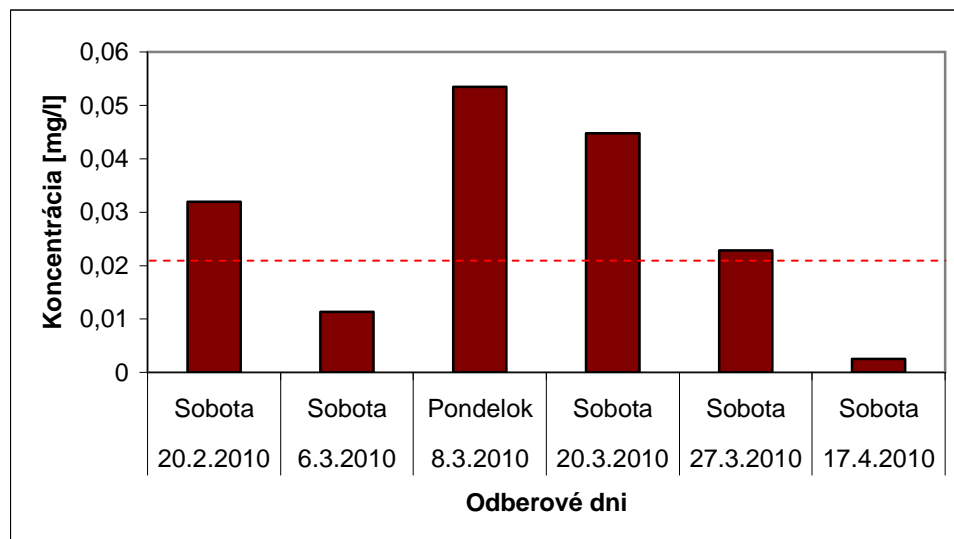
Z obrázkov je zreteľne viditeľný postup kontaminovanej vody a postupné riedenie a čistenie vôd. Červeno zobrazené lokality sú oblasti s najvyššími nameranými hodnotami a zodpovedajú lokalitám s priamym vstupom znečisťujúcich látok do recipientu, a to pri najviac obývaných častiach potoka. Tieto koncentrácie však nepredstavujú žiadne riziko pre vodné organizmy a normálne rekreačné užívanie Hraničného potoka.



## Podzemné vody

Tab. 4: Namerané koncentrácie PAL A v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c PAL A [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	Sobota	0,032
6. 3. 2010	Sobota	0,0113
8. 3. 2010	Pondelok	0,0535
20. 3. 2010	Sobota	0,0448
27. 3. 2010	Sobota	0,0229
17. 4. 2010	Sobota	0,0025



Obr. 19: Obsah PAL v studni, v rôznych odberových obdobiach

Obsah PAL v podzemnej vode na rozdiel od potoka presahoval limitné hodnoty 0,02 mg.l<sup>-1</sup>. Túto vodu možno považovať za znečistenú PAL, ktoré však podľa MŽP ČR [26] neohrozujú ŽP ani zdravie človeka. Obsah PAL v podzemných vodách, ktorý prekračuje hodnotu 0,25 mg.l<sup>-1</sup> sa už ale posudzuje ako znečistenie, ktoré vyžaduje predbežné hodnotenie rizika. Koncentrácie väčšie než 0,5 mg.l<sup>-1</sup> predstavujú znečistenie, ktoré môže znamenať významné riziko ohrozenia zdravia človeka [3]. V nami monitorovanej studni, bola prekročená hodnota 0,02 mg.l<sup>-1</sup> v štyroch prípadoch zo šiestich. Toto znečistenie môže byť

spôsobené priesakom zrážkových vôd pôdami až ku zdroju pitnej vody, poprípade kontamináciou zo skládky.

## 6.2 MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLSATI – TOC

Špecifický obsah organického uhlíka závisí na elementárnom zložení organických látok obsiahnutých vo vode. U splaškových vôd sa predpokladá, že 1 g TOC zodpovedá asi 2,0 g až 2,5 g organických látok. Kvalitatívne posúdenie organického znečistenia vôd závisí na pomere CHSK:TOC. Pokiaľ u tej istej vody zostávajú hodnoty približne konštantné, znamená to, že sa charakter znečistenia pravdepodobne nemení. Naopak väčšie kolísanie hodnôt nasvedčuje tomu, že dochádza ku kvalitatívnym zmenám v zložení organických látok. Značná pozornosť bola venovaná tomuto pomeru v legislatíve európskych krajín, pretože je snaha o nahradenie stanovenia  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  stanovením TOC. Najpriateľnejším spôsobom vyjadrovania organického znečistenia rôznych vôd je stanovenie troch základných ukazovateľov, a to  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , TOC a  $\text{BSK}_5$  [3]. V tomto prípade bol ako ukazovateľ sumárneho znečistenia organickými látkami zvolené stanovenie TOC.

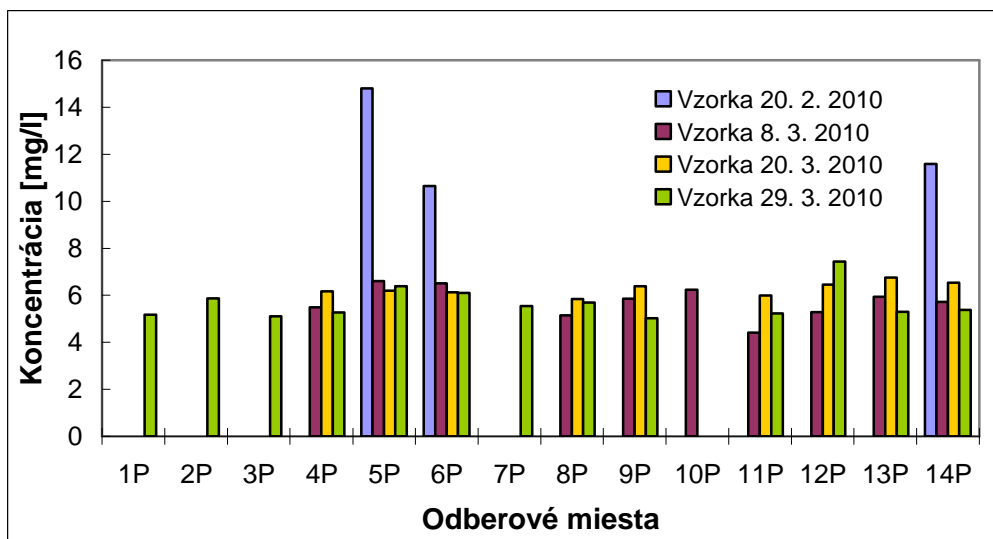
V požiadavkách na akosť pitnej vody sa pre TOC udáva medzná hodnota  $5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pre povrchové vody je imisný štandard  $13 \text{ mg.l}^{-1}$  POC. Pokiaľ je voda využívaná pre vodárenské účely, tak imisný štandard klesá len na  $5,3 \text{ mg.l}^{-1}$  TOC.

Stanovením sa dá posúdiť biologická stabilita rôznych druhov vôd a odhadnúť potenciálne znečistenie a akosť vôd [3].

## Povrchové vody

Tab. 5: Nameraný organický uhlík v povrchovej vode.

Vzorka	Odberové miesta	c TOC [mg.l <sup>-1</sup> ]	Odberové miesta	c TOC [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	5P	14,8	14P	11,59
	6P	10,65		
8. 3. 2010	4P	5,481	10P	6,228
	5P	6,603	11P	4,403
	6P	6,508	12P	5,277
	8P	5,144	13P	5,929
	9P	5,853	14P	5,71
20. 3. 2010	4P	6,164	11P	5,99
	5P	6,187	12P	6,447
	6P	6,117	13P	6,743
	8P	5,837	14P	6,527
	9P	6,387		
Dřevnice	15P	7,853		
29. 3. 2010	1P	5,166	8P	5,688
	2P	5,862	9P	5,017
	3P	5,103	11P	5,223
	4P	5,268	12P	7,436
	5P	6,387	13P	5,296
	6P	6,101	14P	5,373
	7P	5,544		
Dřevnice	15P	5,764		
	16P	6,924		



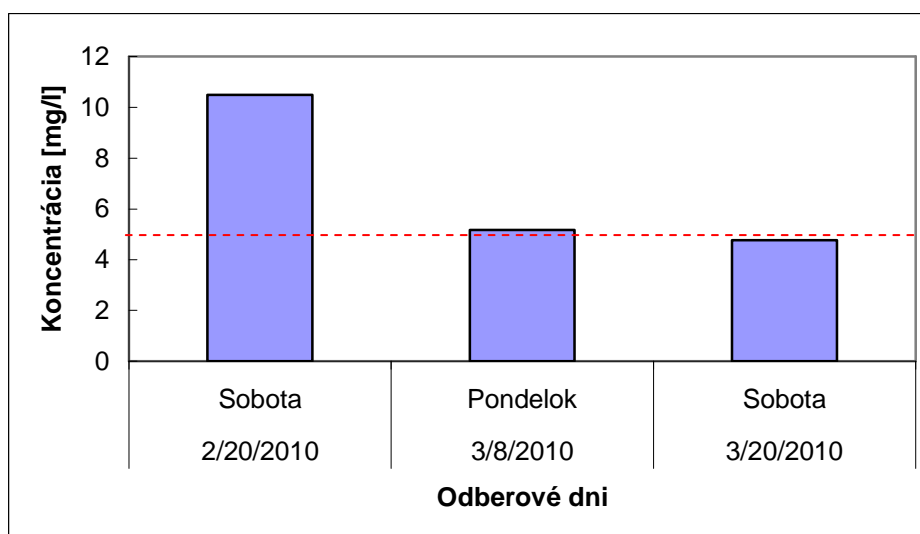
Obr. 20: Obsah TOC v Hraničním potoku, v štyroch odberových obdobiach

Obsah TOC je veľmi rovnomerný vzhľadom na odberové miesta, aj vzhľadom na odberové dni. Znamená to, že charakter kvality vody sa vzhľadom na TOC nemení. Hodnoty sa pohybujú v pomerne úzkej hranici od 4,403 mg.l<sup>-1</sup> po 7,436 mg.l<sup>-1</sup>. Tieto hodnoty zodpovedajú limitným hodnotám povrchových vôd (13 mg.l<sup>-1</sup>). Hraničný potok môžeme zaradiť podľa ČSN EN 757221 do II. triedy akosti povrchových vôd [24]. Vyššie hodnoty sa objavili opäť len 20. 2. 2010, kde mohli byť spôsobené bodovým znečistením. V týchto miestach sa obsah TOC pohybuje v hranici IV. triedy akosti povrchových vôd [24]. Vzhľadom k tomu, že z toho obdobia sú k dispozícii len tri vzorky, nedá sa odhadnúť, ako sa znečistenie šírilo. Organický uhlík môže byť ovplyvnený všetkými rozpustenými zložkami, ktoré potok strhne na svojej ceste. Napriek drobným odchýlkam, je Hraničný potok biologicky stabilný. TOC nameraný v rieke Dřevnica, bol veľmi podobný hodnotám nameraným v Hraničnom potoku.

### Podzemné vody

Tab. 6: Nameraný organický uhlík v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c TOC [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	Sobota	10,49
8. 3. 2010	Pondelok	5,169
20. 3. 2010	Sobota	4,778



Obr. 21: Obsah TOC v studni, v troch odberových obdobiach

Organický uhlík v podzemnej vode presahuje limitné hodnoty ktoré sú podľa MŽP ČR [26]  $5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Na dokonalejšie vyhodnotenia by bolo potreba viac analýz. Napriek tomu podľa týchto hodnôt nieje táto voda príliš vhodná na pitie.

### 6.3 MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLASTI – ZLÚČENINY DUSÍKA

Zlúčeniny dusíka sú prevažne biogénneho pôvodu, vznikajú rozkladom organických dusíkatých látok rastlinného a živočíšneho pôvodu. Splaškové odpadové vody sú jedným z významných antropogénnych zdrojov anorganických a organických zlúčenín dusíka. Predpokladá sa, že špecifická produkcia dusíka pripadajúca na 1 obyvateľa za jeden deň, je 12 g. Produkcia sa líši podľa vybavenosti domácností. Ďalším významným zdrojom dusíka sú odpady z poľnohospodárstva (hnojená pôda dusíkatými hnojivami) a živočíšnej výroby, kde ide hlavne o amoniakálny dusík. Dusík sa vyskytuje vo vodách v rôznych oxidačných stupňoch, v iónovej aj neiónovej forme [3].

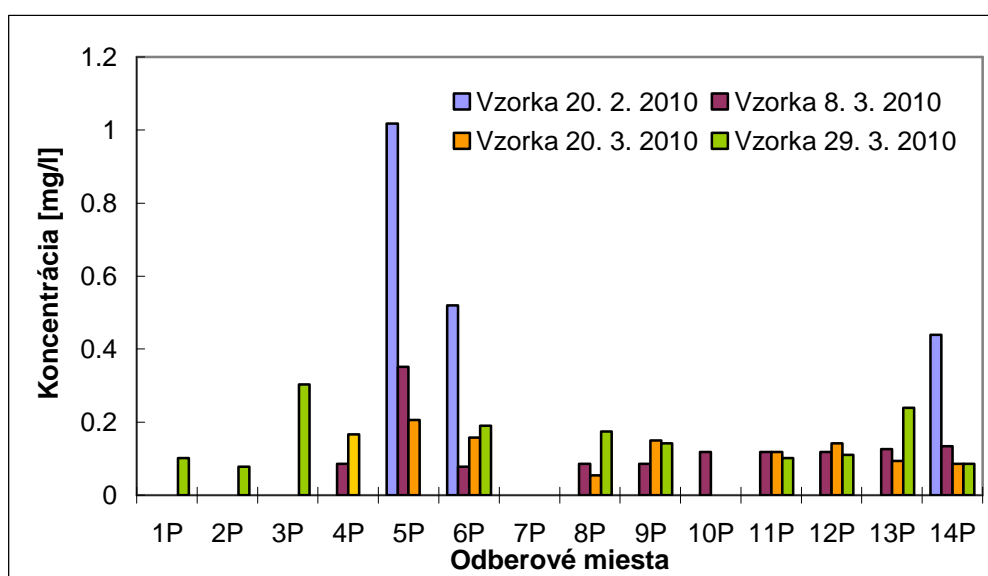
#### 6.3.1 AMÓNNE IONTY

##### Povrchové vody

Tab. 7: Namerané koncentrácie amónnych iontov v povrchovej vode.

Vzorka	Odberové miesta	$c \text{ NH}_4^+$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	Odberové miesta	$c \text{ NH}_4^+$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
20. 2. 2010	5P	1,018	14P	0,439
	6P	0,520		
8. 3. 2010	4P	0,086	10P	0,118
	5P	0,351	11P	0,118
	6P	0,078	12P	0,118
	8P	0,086	13P	0,126
	9P	0,086	14P	0,134
20. 3. 2010	4P	0,166	11P	0,118
	5P	0,206	12P	0,142
	6P	0,158	13P	0,094
	8P	0,054	14P	0,086
	9P	0,150		
Dřevnice	15P	0,231		

Vzorka	Odberové miesta	c NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Odberové miesta	c NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
29. 3. 2010	1P	0,102	8P	0,174
	2P	0,078	9P	0,142
	3P	0,303	11P	0,102
	4P	Zakalene 1,291	12P	0,110
	5P	Zakalene 1,516	13P	0,239
	6P	0,190	14P	0,086
	7P	Zakalene 0,568		
Dřevnice	15P	0,568		
	16P	0,576		



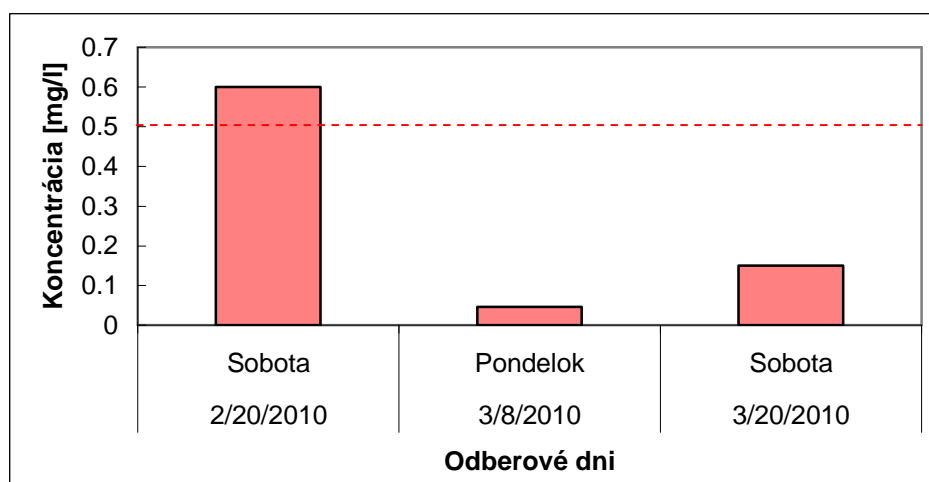
Obr. 22: Obsah NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v Hraničním potoku, v štyroch odberových obdobiach

Obsah amónnych iontov v Hraničním potoku je pomerne rovnomerný a patrí do I. triedy povrchových vôd [24], až na konkrétne odberové miesta pri zdrojoch znečisťovania. Hodnoty z 20. 2. 2010 výrazne prevyšujú ostatné dni a tiež limitné hodnoty, ktoré pri amónnych iontoch je 0,5 mg.l<sup>-1</sup>. V ten deň môžeme predpokladať o niečo vyššie hodnoty pozdĺž celého toku, pravdepodobne spôsobené aj bohatými zrážkami v tom období. Pretože významným zdrojom amónnych iontov je aj dažďová voda [3]. Po zvýšení koncentrácií na zdrojoch znečisťovania sa hodnoty mierne znižujú. Vieme, že amónne ionty sa za prítomnosti kyslíka oxidujú na dusitany. A ako vidíme nižšie, dusitany sa mierne zvyšujú.

## Podzemné vody

Tab. 8: Namerané koncentrácie amónnych iontov v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	Sobota	0,600
8. 3. 2010	Pondelok	0,046
20. 3. 2010	Sobota	0,150

Obr. 23: Obsah NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v studni, v troch odberových obdobiach

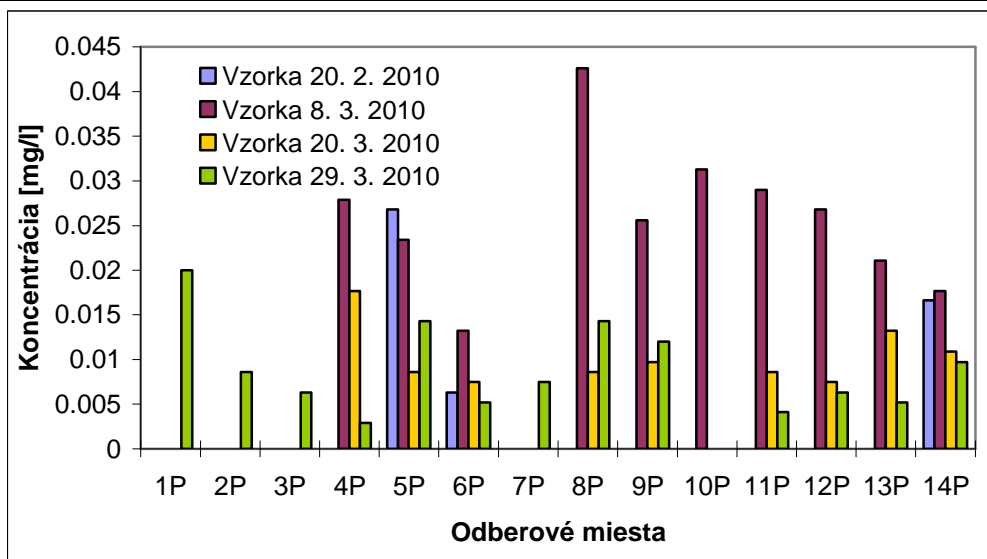
Nadlimitná hodnota amónnych iontov v podzemnej vode používanej na pitné účely, môže signalizovať fekálne znečistenie, alebo ak je nízky obsah kyslíka, priebeh redukčných dejov z dusitanov (dusičnanov). Limitná hodnota pre pitnú vodu je podľa MŽP ČR [26] 0,5 mg.l<sup>-1</sup>. Z grafu je jasné, že prvá koncentrácia presahuje túto hodnotu.

## 6.3.2 DUSITANY

## Povrchové vody

Tab. 9: Namerané koncentrácie dusitanov v povrchovej vode.

Vzorka	Odborové miesta	c NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Odborové miesta	c NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	5P	0,0268	14P	0,0166
	6P	0,0063		
8. 3. 2010	4P	0,0279	10P	0,0313
	5P	0,0234	11P	0,0290
	6P	0,0132	12P	0,0268
	8P	0,0426	13P	0,0211
	9P	0,0256	14P	0,0177
20. 3. 2010	4P	0,0177	11P	0,0086
	5P	0,0086	12P	0,0075
	6P	0,0075	13P	0,0132
	8P	0,0086	14P	0,0109
	9P	0,0097		
Dřevnice	15P	0,0392		
29. 3. 2010	1P	0,0200	8P	0,0143
	2P	0,0086	9P	0,0120
	3P	0,0063	11P	0,0041
	4P	0,0029	12P	0,0063
	5P	0,0143	13P	0,0052
	6P	0,0052	14P	0,0097
	7P	0,0075		
Dřevnice	15P	0,1072		
	16P	0,1084		

Obr. 24: Obsah NO<sub>2</sub><sup>-</sup> v Hraničném potoku, v štyroch odberových obdobiach



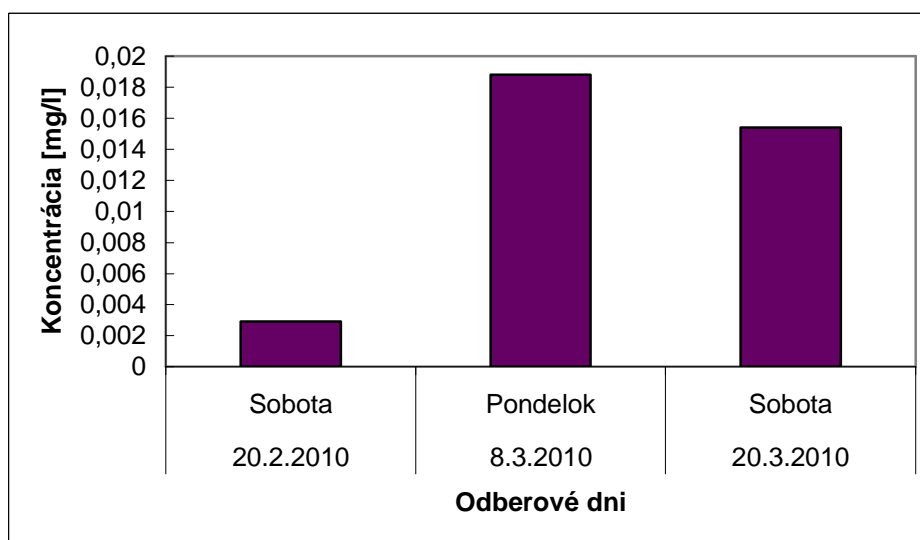
Z grafu je viditeľné, že najvyššie hodnoty dusitanov sa vyskytujú v oblastiach s obytnými budovami. Prudký vzrast a postupné klesanie poukazuje na bodové znečistenie, ktoré sa ďalším tokom premiešavajú a prebiehajú aj samočistiace procesy. Keď obr. dusitanov porovnáme s obr. dusičnanov, tak je možné predpokladať, že úbytok dusitanov môže byť spôsobený aj oxidáciou na dusičnany. Hraniční potok môžeme podľa ČSN EN 757221 zaradiť približne do III. triedy akosti povrchových vôd [24].

Dusitany v rieke Dřevnica sú niekoľkonásobne vyššie, ale ani tie nepresahujú limitné hodnoty. Môžeme skonštatovať, že Hraniční potok v rieke Dřevnica zas len zrieduje jej znečistenie a tak napomáha čistiacim procesom.

### Podzemné vody

Tab. 10: Namerané koncentrácie dusitanov v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 2. 2010	Sobota	0,0029
8. 3. 2010	Pondelok	0,0188
20. 3. 2010	Sobota	0,0154



Obr. 25: Obsah NO<sub>2</sub><sup>-</sup> v studni, v troch odberových obdobiach

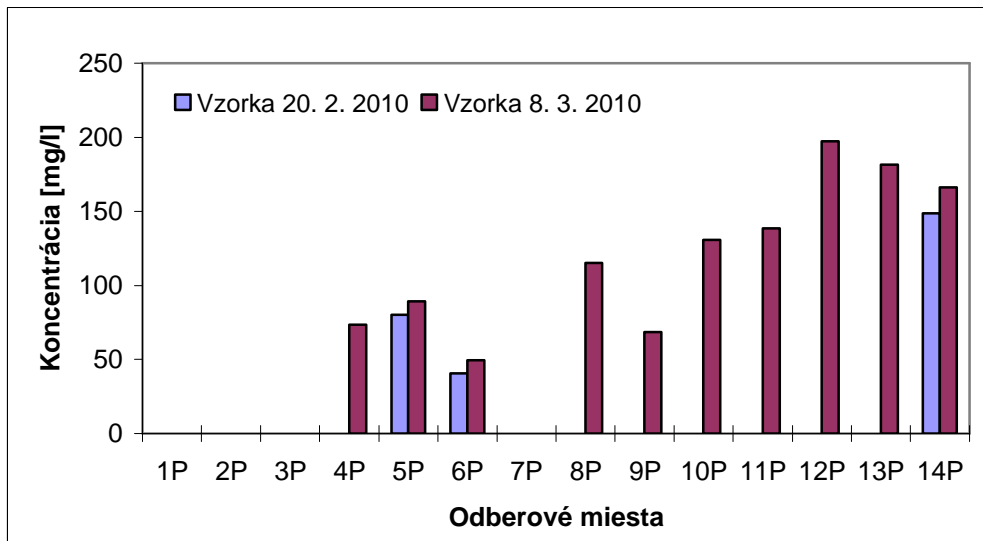
Pre pitnú vodu je limitná hodnota  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ . V tomto ohľade studňa vyhovuje požiadavkám pre pitné účely. Z obr. 25 však vidíme že dusitany v tejto podzemnej vode veľmi kolíšu, a preto je možné, že pri ostatných znečisteniach, aj toto môže vo výnimočných prípadoch presiahnuť požiadavky.

### 6.3.3 DUSIČNANY

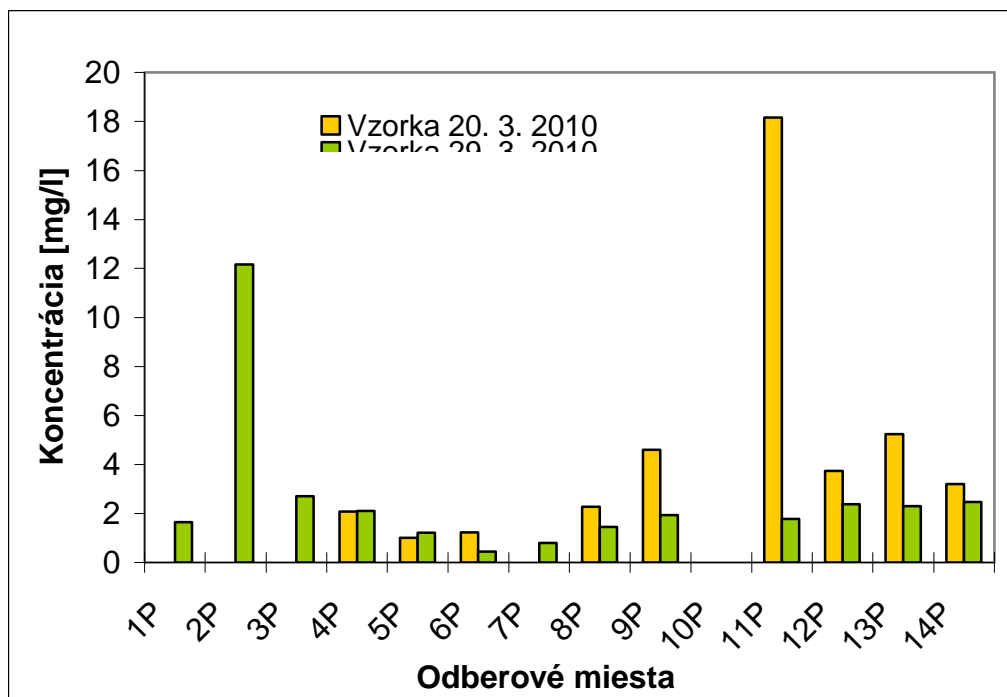
#### Povrchové vody

Tab. 11: Namerané koncentrácie dusičnanov v povrchovej vode.

Vzorka	Odberové miesta	c $\text{NO}_3^-$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	Odberové miesta	c $\text{NO}_3^-$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
20. 2. 2010	5P	80,09	14P	148,78
	6P	40,61		
8. 3. 2010	4P	73,43	10P	130,85
	5P	89,20	11P	138,51
	6P	49,40	12P	197,25
	8P	115,32	13P	181,61
	9P	68,42	14P	166,17
20. 3. 2010	4P	2,08	11P	18,16
	5P	1,00	12P	3,73
	6P	1,23	13P	5,24
	8P	2,27	14P	3,19
	9P	4,60		
Dřevnice	15P	3,79		
29. 3. 2010	1P	1,64	8P	1,45
	2P	12,16	9P	1,93
	3P	2,70	11P	1,77
	4P	2,10	12P	2,38
	5P	1,21	13P	2,29
	6P	0,44	14P	2,46
	7P	0,80		
Dřevnice	15P	1,41		
	16P	2,16		



Obr. 26: Obsah  $\text{NO}_3^-$  v Hraničním potoku, v prvých dvoch odberových obdobiach



Obr. 27: Obsah  $\text{NO}_3^-$  v Hraničním potoku, v druhých dvoch odberových obdobiach

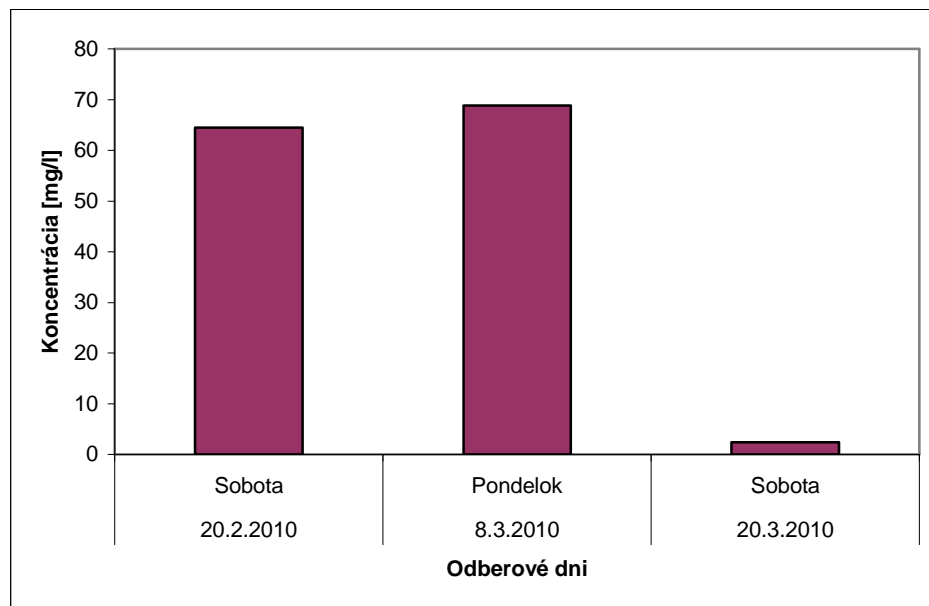
Ako sa už vyššie spomínalo, dusitany oxidujú na dusičnany, a preto môžeme na obr. 27 vidieť postupné stúpanie koncentrácie dusičnanov, ale tiež ich postupný pokles. Dusičnany majú tak ako fosforečnany, veľmi malý vplyv na organizmy. Toxické účinky sa prejavujú

až pri koncentrácii  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$ . Limitná hodnota pitnej vody pre dospelého človeka, je  $50 \text{ mg.l}^{-1}$  [3]. Pre dusičnany sú v tejto práci vytvorené dva grafy, pretože obsah dusičnanov na obr. 26, je omnoho vyšší ako obsah dusičnanov na obr. 27. Tento výrazný rozdiel mohol byť spôsobený viacnásobným rozmrazením vzoriek pred analýzou, a tým oxidáciou dusitanov na dusičnany. Táto teória bola potvrdená opätovným zmeraním dusitanov v tej istej dobe, kde sa potvrdili nižšie hodnoty dusitanov než sa namerali predtým. Navyše je takto vysoký rozdiel medzi hodnotami nepravdepodobný, a preto je zjavné, že hodnoty na obr. 26 sú neplatné a musia sa z celkového vyhodnotenia vylúčiť. Napriek tomu hodnoty na obr. 27 zodpovedajú limitným hodnotám platným pre povrchové vody. Zjavne vyššie hodnoty na odberových miestach 2P a 11P si môžeme vysvetliť pôdnou kontamináciou. Tieto odberové miesta sa nenachádzajú na typických znečisťujúcich miestach ako ostatné prevyšujúce hodnoty, ale na miestach pri ktorých sa vyskytujú polia a priepustnejšie pôdy. Preto môžeme predpokladať, že obsah dusičnanov je ovplyvnený hnojivami používanými na poliach. Hraniční potok môžeme zaradiť podľa ČSN EN 757221 do III. triedy akosti povrchových vôd [24].

### Podzemné vody

Tab. 12: Namerané koncentrácie dusičnanov v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c $\text{NO}_3^-$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
20. 2. 2010	Sobota	64,46
8. 3. 2010	Pondelok	68,83
20. 3. 2010	Sobota	2,38



Obr. 28: Obsah  $\text{NO}_3^-$  v studni, v troch odberových obdobiach

Zdravotné riziko dusičnanov spočíva v tom, že sa môžu v tráviacom trakte premieňať na tzv. nitrosaminy, ktoré sú podozrivé z karcinogénneho účinku. Tejto premene bráni vitamín C a E. Preto je dôležité v prípade zvýšenej spotreby dusičnanov vplyvom pitia vody dopĺňať stravu týmito vitamínmi. Limitná hodnota  $50 \text{ mg.l}^{-1}$ , bola navrhnutá na základe predpokladu, že spotrebujeme denne 2 l vody. Iná je situácia u kojencov, kde je používaná limitná hodnota  $15 \text{ mg.l}^{-1}$ , ktorá vyplýva z toho, že kojenci nie sú schopní rozkladať met-hemoglobín, ktorý vzniká z dusičnanov a dusitanov [27].

Dusičnany v sledovanej podzemnej vode sa naoko veľmi výrazne líšia, avšak tak ako sa vylúčili výsledky meraní povrchovej vody, tak sa musia vylúčiť aj prvé dva výsledky podzemnej vody, z dôvodu uvedeného vyššie. Posledná hodnota z 20. 3. 2010, by obsahom dusitanov zodpovedala aj limitným hodnotám pre kojencov. Avšak z jedného výsledku sa nemôžu posudzovať závery, a preto obsah dusitanov v podzemnej vode ostáva neurčitý.

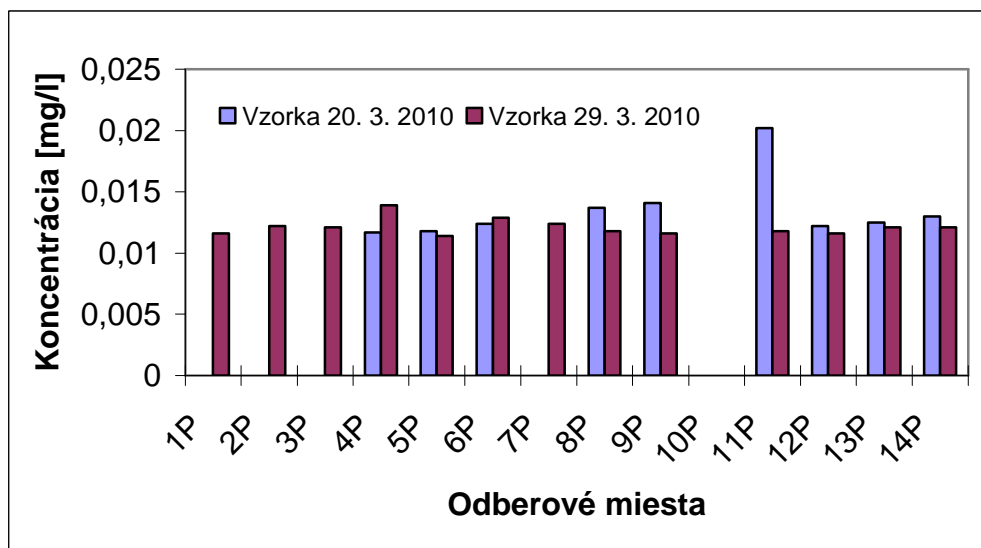
#### 6.4 MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLSATI – ROZPUSTENÉ ORTHOFOSFOREČNANY

Prírodným zdrojom fosforu je rozpustenie a vylúhovanie niektorých pôd, minerálov a zvetraných hornín. Zdrojom anorganického i organického fosforu, je fosfor obsiahnutý v živočíšnych odpadoch, rozkladom biomasy fytoplanktónu a zooplanktónu. Antropogén-

ným zdrojom môžu byť niektoré pracie, čistiace, odmasťovacie a umývacie prostriedky a tiež aplikácia fosforečných hnojív. Človek vylučuje denne asi 1,5 g fosforu, ktorý prechádza do splaškových odpadných vôd. Splaškové vody však obsahujú aj fosforečnany z rôznych prostriedkov používaných v domácnosti, čím sa špecifická produkcia fosforu môže zvyšovať [3].

Tab. 13: Namerané koncentrácie orthofosforečnanov v povrchovej vode.

Vzorka	Odberové miesta	c PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Odberové miesta	c PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 3. 2010	4P	0,0117	11P	0,0141
	5P	0,0118	12P	0,0202
	6P	0,0124	13P	0,0122
	8P	0,0137	14P	0,0125
	9P	0,0130		
Dřevnice	15P	0,0153		
29. 3. 2010	1P	0,0116	8P	0,0118
	2P	0,0122	9P	0,0116
	3P	0,0121	11P	0,0118
	4P	0,0139	12P	0,0116
	5P	0,0114	13P	0,0121
	6P	0,0129	14P	0,0121
	7P	0,0124		
Dřevnice	15P	0,0134		
	16P	0,0244		



Obr. 29: Obsah PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> v Hraničním potoku, v dvoch odberových obdobiach

Vzhľadom k tvorbe málo rozpustných fosforečnanov a ich chemisorbcii na tuhých fázach, sa fosforečnany vyskytujú v prírodných vodách len vo veľmi nízkych koncentráciách. V Hraničnom potoku bol fosfor takmer pod hranicou detekcie, až I. triedy akosti povrchových vôd [24]. Všetky koncentrácie sa pohybovali v konštantnom rozmedzí, len jedna hodnota v odberovom mieste 11P sa výrazne odlišovala. Túto odlišnosť si môžeme vysvetliť rozvírením sedimentu na dne potoka, a uvoľnením zlúčenín fosforu späť do kvapalnej fázy. Podľa MŽP [26] je medzná hodnota pre povrchové vody 3,5 mg.l<sup>-1</sup>.

Tab. 14: Namerané koncentrácie orthofosforečnanov v podzemnej vode.

Studňa	Deň v týždni	c PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
20. 3. 2010	Sobota	0,0121

Z hygienického hľadiska má fosfor vo vode malý význam. Je zdravotne nezávadný, avšak nežiaduci, pretože poskytuje nutričný zdroj pre baktérie. V podzemných vodách má fosfor indikačný význam. Podľa našich hodnôt môžeme posúdiť, že Hraničný potok aj studňa sú na tom s kvalitou vody ohľadom orthofosforečnanov veľmi dobre. Avšak tak ako v prípade dusičnanov v podzemnej vode, tak aj v prípade orthofosforečnanov, nemôžeme uzatvárať výsledky z jedného odberu.

## 6.5 MONITORING ZNEČISTENIA ZÁUJMOVEJ OBLSATI – OSTATNÉ

### Obsah rozpusteného kyslíka

Kyslík vo vodách môže byť dvojakého pôvodu, a to atmosférického (difúzia z atmosféry) a biochemického (fotosyntetická asimilácia). Kyslíkové pomery vo vode závisia od teploty a tlaku [3].

Kyslík je dôležitý pri zaistení aerobných pochodov pri samočistiacich procesoch. Z uvedenej dôvodu je preto koncentrácia rozpusteného kyslíka dôležitým indikátorom čistoty povrchových vôd. Jedným z prvých príznakov väčšieho organického znečistenia povrchových vôd, je pokles koncentrácie kyslíka pod zdrojom znečisťovania. Koncentrácia rozpusteného kyslíka v tečúcich vodách využívaných na vodárenské účely by nemala klesnúť pod 6 mg.l<sup>-1</sup>.

Tab. 15: Rozpustnosť kyslíka vo vode, ktorá je v styku so vzduchom nasýteným vodnou parou pri tlaku 101 325 Pa [3].

Teplota [°C]	Rozpustnosť [mg.l <sup>-1</sup> ]
0	14,63
2	13,84
4	13,11
6	12,45
8	11,84
10	11,28
12	10,77
14	10,29
16	9,86
18	9,46
20	9,08

Podzemné vody sú na kyslík pomerne chudobné, avšak po výrone na povrch sa tieto vody opäť nasycujú kyslíkom. V povrchových vodách kolísá koncentrácia kyslíka podľa toho, či ide o tok, nádrž, alebo jazero. Ďalej závisí na organickom znečistení vody, pretože biochemickými rozkladnými procesmi sa kyslík z vody vyčerpáva. V tokoch dochádza k neustálemu premiešavaniu vrstiev, preto nieje vertikálna zonácia rozpusteného kyslíka výrazná. Nasýtenie sa obvykle pohybuje medzi 85 % až 95 %. Výnimočne môže dôjsť aj ku presýteniu a to pri mimoriadnej turbulencii vody, alebo pri intenzívnej fotosyntetickej asimilácii zelených organizmov [3].

V tab 16, môžeme vidieť obsah kyslíka v Hraničnóm potoku. Nameraný kyslík je občasne nižší, čo môže byť spôsobené jeho spotrebou na oxidáciu látok alebo mikrobiálnymi procesmi. Rozpustený kyslík v Hraničnóm potoku poukazuje na I. až II. Triedu kvality [24]. Obsah kyslíka v podzemnej vode (tab. 17) závisí hlavne na podmienkach prostredia. Nízky obsah rozpusteného kyslíka dovoľuje priebeh redukčných procesov.



## Hodnota pH

Hodnota pH významne ovplyvňuje chemické a biochemické procesy vo vodách. Neutralizačnú a tlmivú kapacitu vôd môžu výrazne ovplyvniť niektoré chemické a biologické pochody v nej prebiehajúce. Povrchové vody mávajú hodnoty pH v rozmedzí od 6,0 do 8,5. Posun do alkalickej oblasti býva spôsobený intenzívnou fotosyntetickou asimiláciou zelených organizmov, kedy dochádza k vyčerpaniu voľného CO<sub>2</sub>. Posun do kyslej oblasti môžu spôsobovať humínové látky a nízka mineralizácia. Hodnota pH prostých podzemných vôd sa obvykle pohybuje medzi 5,0 až 7,5 [3].

V Hraničnom potoku sa pH pohybuje v rámci normálu, v zásaditej oblasti. V smere toku sa tieto hodnoty postupne zvyšujú. V studni sa pohybuje pH v neutrálnej, až mierne kyslej oblasti (tab. 16, 17).

Tab. 16: Namerané hodnoty v povrchovej vode na mieste odberu: teplota vody, rozpustený kyslík a pH.

Vzorka	Odberové miesta	teplota [°C]	O <sub>2</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	pH
8. 3. 2010	4P	1,7	5,31	7,74
	5P	2,9	6,3	7,67
	6P	3	6,5	7,28
	8P	1	7,27	7,69
	9P	3,2	9,22	7,54
	10P	1,4	7,29	7,71
	11P	0,6	7,41	7,71
	12P	1	7,6	7,7
	13P	1,5	7,22	7,68
20. 3. 2010	4P	6,1	5,8	7,3
	5P	9	7,23	7,61
	6P	8,8	7,07	7,65
	8P	8,8	7,45	7,84
	9P	8,7	7,41	7,82
	11P	8,9	7,34	7,85
	12P	8,8	7,4	7,92
	13P	8,5	7,41	-
Dřevnice	14P	8,2	7,57	-
	15P	6,5	8,5	-

Vzorka	Odberové miesta	teplota [°C]	O <sub>2</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	pH
29. 3. 2010	1P	13,9	3,35	6,85
	2P	6,8	3,5	7,07
	3P	9,2	7	7,32
	4P	11,3	6,5	7,67
	5P	10,5	6,75	7,78
	6P	8,6	4,61	7,65
	7P	10,1	6,27	7,78
	8P	11,1	6,57	7,89
	9P	10	6,86	7,86
	11P	11,4	6,82	7,94
	12P	11,3	6,6	7,89
	13P	10,3	7,01	7,97
	14P	9,2	7,32	7,94
	Dřevnice	15P	8,4	8,79
16P		8,3	8,74	8,41

Tab. 17: Namerané hodnoty v podzemnej vode na mieste odberu: teplota vody, rozpustený kyslík a pH.

Studňa	Deň v týždni	teplota [°C]	O <sub>2</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	pH
8. 3. 2010	Pondelok	6,7	3,7	6,88
20. 3. 2010	Sobota	8,3	5,1	6,39

### Ortuť

Koncentrácia ťažkých kovov bola pod medzou detekcie AAS aj ortuťového analyzátoru. Na XRF bola zanalyzovaná potenciálne najviac kontaminovaná vzorka, v ktorej sa nachádzali len bežne sa vyskytujúce prvky v povrchovej vode.

### CHSK<sub>Cr</sub>

Ukazovateľ CHSK<sub>Cr</sub>, bol stanovený iba raz, a to v screeningových odberoch. Napriek tomu že vo všetkých analýzach vyšli tieto odbery ako najviac znečistené, výsledky CHSK<sub>Cr</sub> mali nízke hodnoty a tak sa z analýzami v ostatných vzorkách nepokračovalo.

## ZÁVER

Monitorovanie akosti vôd je najdôležitejším nástrojom k získaniu informácií potrebných k hodnoteniu stavu a vývoju hydrosféry a ochrany zdrojov pitnej vody.

Hodnoty PAL A neprevyšujú limitné hodnoty pre povrchové vody. V odberových miestach s obývanými budovami sa obsah PAL výraznejšie odlišuje. Vysoký obsah PAL, mohol byť spôsobený zrážkami, topením snehu a následným priesakom a splachom splaškových vôd z budov do Hraničného potoka. Z grafického znázornenia na obrázkoch 15, 16, 17, je viditeľný postup kontaminovanej vody PAL A a samočistiaca schopnosť potoka. Najvyššie koncentrácie sa nachádzajú na troch zdrojoch a to pri najviac obývaných častiach potoka. Tieto koncentrácie však nepredstavujú žiadne riziko pre vodné organizmy ani človeka. Z nameraných hodnôt sa ukazuje, že po prechode na výrobu väčšinou biologicky dobre rozložiteľných PAL, nie sú už v súčasnej dobe PAL významným kontaminantom prírodných vôd. Vyššie koncentrácie sa dajú preukázať len bezprostredne pod zdrojmi znečistenia. Preto v súčasnej dobe nieje stanovenie PAL v prírodných vodách bežnou súčasťou chemického rozboru vôd.

V Hraničnom potoku sa deje neustále premiešavanie vrstiev a tým aj kolísanie koncentrácií všetkých meraných látok. Obsah TOC je veľmi rovnomerný, čo znamená, že Hraničný potok je biologicky stabilný. Hodnoty sa pohybujú v rámci limitu čo je možné vidieť na obr. 20. Amónne ionty boli zvýšené pri zdrojoch znečisťovania, kde presahujú aj limitné hodnoty. Tieto koncentrácie sa však postupne znižovali až na priemernú hodnotu.

Prudký vzrast dusitanov, a postupné klesanie poukazuje na bodové znečistenie, ktoré sa ďalším tokom premiešava. Dusitany sa za prítomnosti kyslíka oxidujú na dusičnany. Tento jav je veľmi dobre viditeľný na obr. 24 a 27. Dusitany oxidujú na dusičnany, a preto môžeme na obr. 27 vidieť postupné stúpanie koncentrácie dusičnanov, a tiež ich postupný pokles samočistiacim procesom. Koncentrácie dusitanov aj dusičnanov zodpovedajú limitným hodnotám pre povrchové vody.

Fosforečnany majú v Hraničnom potoku len veľmi slabé zastúpenie, takmer pod hranicou detekcie. Len jedna hodnota sa výrazne odlišovala, pravdepodobne z dôvodu rozvírenia sedimentu na dne potoka a uvoľnením zlúčenín fosforu.

Po zvážení všetkých charakteristík, môžeme Hraniční potok zaradiť podľa ČSN EN 757221 [24] do II. triedy akosti povrchových vôd. Priemerná koncentrácia nedala najavo akékoľvek ekologické riziko spôsobené sledovanými látkami.

Obsah PAL v podzemnej vode na rozdiel od potoka, presahoval limitné hodnoty. V štyroch prípadoch zo šiestich bola prekročená limitná hodnota PAL A. Toto znečistenie môže byť spôsobené priesakom kontaminovaných vôd pôdami až ku zdroju pitnej vody.

Organický uhlík v podzemnej vode tiež presahuje limitné hodnoty. Tak isto nadlimitná hodnota amónnych iontov v podzemnej vode používanej na pitné účely, môže signalizovať fekálne znečistenie. V prípade nízkeho obsahu kyslíka môže byť táto hodnota spôsobená aj prebiehajúcou redukciovou dusičnanov na dusitany a následne na amónne ionty. Dusitany a dusičnany v sledovanej podzemnej vode zodpovedajú limitným hodnotám. Avšak na dokonalejšie vyhodnotenie sú potrebné pravidelnejšie odbery a viac výsledkov.

Vzhľadom na výsledky by som však určite doporučila pravidelné sledovanie a analýzy tejto studne, hlavne keď sa používa ako zdroj pitnej vody.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY**

- [1] NEKUDA, Vladimír, JANÁK, Jan, MICHNA, Pavel, STAROSTA, Peter.: *Zlínsko*. Vyd. Brno: Muzejní a vlastivědná společnost, 1995. s. 9,11, 15, 28, 46, 48., ISBN 80-85048-57-4.
- [2] KALOVSKÁ, Dagmar, HOLOUBEK, Ivan.: *Analýza vôd*. Vyd. Bratislava: Technická a ekonomická literatúra, 1987. 5-7, 13-15, 183 s., ISBN 80-05-00065-0.
- [3] PITTER, Pavel.: *Hydrochemie*, Vyd. Praha: VŠCHT, 2009. 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9
- [4] BLAŽEJ, A. a kol.: *Tenzidy*. Vyd. Bratislava: ALFA – Technická a ekonomická literatúra, 1977. 481 s.
- [5] *Oktylfenoly a oktylfenol ethoxiláty* [online]. [cit. 2010-01-10]. Dostupný z WWW: [http://www.irz.cz/latky/oktylfenoly\\_a\\_oktylfenol\\_ethoxylaty](http://www.irz.cz/latky/oktylfenoly_a_oktylfenol_ethoxylaty)
- [6] SHINODA, K.: *Colloidal Surfactants*. Vyd. New York 1963
- [7] MICHNA, Jiří. ZLÍN – PRŠTNÉ: Hydrologický průzkum. *GEOtest BRNO a. s.*, 1998, č. P 93917, s. 15.
- [8] VACEK, Zdeněk. BARUM – ZLÍN: Průzkum kontaminace půdního profilu a podzemních vod organickými látkami. *Moravský zemněvrtný závod*. 1993, č. P 82819, s. 49.
- [9] Charakteristika Zlínskeho kraje. *Integrovaný program snižování emisí znečišťujících látek zlínskeho kraje*. 2000, č. 1, s. 14-22.
- [10] HORÁKOVÁ, Marta. a kol.: *Analytika vody*. Vyd. Praha: VŠCHT, 2000. ISBN 80-7080-391-6
- [11] POPL, Milan. FÄHNRIK, Jan.: *Analytická chemie životního prostředí*. Vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-336-3
- [12] Pastewski S, Medrzycka K, Source: **POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES**. Volume: 12 Issue: 5 Pages: 643-646, Published: 2003. [online]. [cit. 2010-03-12]. Dostupný z WWW: Monitoring surfactant concentrations in surface waters in Tricity agglomeration

- [13] Eichhorn P, Flavier ME, Paje ML, et al.: *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*. Volume: 269 Issue: 1-3 Pages: 75-85 Published: MAR 26 2001. [online]. [cit. 2010-03-12]. Dostupný z WWW: Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines
- [14] Marcomini A, Pojana G, Sfriso A, et al.: *ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY*. Volume: 19 Issue: 8 Pages: 2000-2007 Published: AUG 2000. [online]. [cit. 2010-03-12]. Dostupný z WWW: Behavior of anionic and nonionic surfactants and their persistent metabolites in the Venice lagoon, Italy
- [15] Odokuma LO, Okpokwasili GC: *ENVIRONMENTAL MONITORING AND ASSESSMENT*. Volume: 45 Issue: 1 Pages: 43-56 Published: MAR 1997. [online]. [cit. 2010-03-15]. Dostupný z WWW: Seasonal influences of the organic pollution monitoring of the New Calabar River, Nigeria
- [16] Schroder FR: *TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS*. Volume: 32 Issue: 6 Pages: 492-497, Published: NOV-DEC 1995. [online]. [cit. 2010-03-15]. Dostupný z WWW: Concentrations of anionic surfactants in receiving riverine water
- [17] Minareci O, Ozturk M, Egemen O, et al.: *AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY*. Volume: 8 Issue: 15 Pages: 3568-3575 Published: AUG 4 2009. [online]. [cit. 2010-03-15]. Dostupný z WWW: Detergent and phosphate pollution in Gediz River, Turkey
- [18] NOVOTNÝ, Ladislav. KŘEPINSKÝ, Jiří.: *Chemie lipidů*. Vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1964.
- [19] HOUSER J.: *Laboratorní cvičení ze speciálních metod instrumentální analýzy I*. Vyd. Brno: VUT, 2000.
- [20] HOFFMANN, Jaromír, ŘEZNIČKOVÁ, Iveta, RŮŽIČKA, Jan.: *Technologická cvičení z Ochrany prostředí*. Vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1999. ISBN 80-214-1505-3
- [21] KRATINA, J.: *Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí*, DP UTB, 2005

- [22] Český hydrometeorologický ústav [online]. [cit. 2010-03-22]. Dostupný z WWW: <http://voda.chmi.cz/ojv2/>
- [23] Altec s.r.o.: AMA 254 Advanced Mercury Analyser. Návod na obsluhu. Verze pro Windows. Praha, 2000. 125s.
- [24] ČSN EN 757221 [online]. [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW: [http://envis.praha-mesto.cz/rocenky/roc97/rocek97/zk97\\_2.htm](http://envis.praha-mesto.cz/rocenky/roc97/rocek97/zk97_2.htm)
- [25] Kupec, J., *Zpracování odpadních vod a čistírenských kalů*, 1.vydání, Zlín: UTB, 2002; (kyslík)
- [26] *Vodní hospodářství*: [online]. [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW: [http://www.mzp.cz/\\_C1256E7000424AC6.nsf/Categories?OpenView](http://www.mzp.cz/_C1256E7000424AC6.nsf/Categories?OpenView)
- [27] *Desatoro o pitnej vode* [online]. [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW: <http://www.vodnefiltre.sk/h2oklinika/Desatoro.htm>

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

AAS	Atomic absorption spectroscopy – atómová absorpčná spektroskopia
ABS	Alkylbenzénsulfonát
AES	Alkohol ether sulfát
AS	Alkoholsulfát
BSK	Biologická spotreba kyslíka
HLB	Hydrofilno – lipofilná rovnováha
ISE	Iónovo - selektívna elektróda
LAS	Lineárny alkylbenzénsulfonát
LC-MS	Learning content management system – kvapalinová chromatografia/hmotnostná spektrometria
LD <sub>50</sub>	Lethal dose 50 % - množstvo látky ktoré usmrťí 50 % pokusných zvierat
MBAS	Methylene blue active substances – aktívne látky reagujúce s metylénovou modrou.
MM	Methylénová modrá
NED	N-(1-naftyl)-rtyléndiamindihydrochlorid
PAL	Povrchovo aktívna látka
PAL A	Aniónaktívna povrchovo aktívna látka
SAS	Stredné alkánsulfónové sulfonany
USA	United States of America – Spojené štáty Americké
XRF	X – ray fluorescence



**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr. 1: Schéma povrchovo aktívnych látok.....	14
Obr. 2: Možnosti štruktúrného usporiadania molekúl PAL [4] .....	15
Obr. 3: Schéma cik-cakovej štruktúry (a) schéma meandrovej štruktúry (b) [4].....	16
Obr. 4: Mechanizmus solubilizácie [4].....	20
Obr. 5: Tvary miciel: a-sférická micela; b-valcovitá micela; c-laminárna micela; d-reverzná micela [5].....	23
Obr. 6: Monitoring PAL A v Českej republike v roku 1990 [22].....	33
Obr. 7: Monitoring PAL A v Českej republike v roku 1997 [22].....	33
Obr. 8: Monitoring PAL A v Českej republike v roku 2000 [22].....	34
Obr. 9: Monitoring PAL A v Českej republike v roku 2002 [22].....	34
Obr. 10: Vymedzenie záujmovej lokality na mape.....	39
Obr. 11: Bodové označenie odberových miest na mape.....	44
Obr. 12: Farebný iónový asociát MM a PAL [10] .....	46
Obr. 13: Kalibračná krivka pre stanovenie PAL A v rozsahu .....	48
Obr. 14: VIS - spektrum MM s PAL A o koncentrácii 0,1 mg.l <sup>-1</sup> , merané proti slepému.....	49
Obr. 15: Obsah PAL v Hraničnóm potoku, v štyroch odberových obdobiach .....	54
Obr. 16: Priebeh kontaminácie PAL A v Hraničnóm potoku z 8. 3. 2010. ....	55
Obr. 17: Priebeh kontaminácie PAL A v Hraničnóm potoku z 22. 3. 2010. ....	55
Obr. 18: Priebeh kontaminácie PAL A v Hraničnóm potoku z 29. 3. 2010. ....	56
Obr. 19: Obsah PAL v studni, v rôznych odberových obdobiach.....	57
Obr. 20: Obsah TOC v Hraničnóm potoku, v štyroch odberových obdobiach.....	59
Obr. 21: Obsah TOC v studni, v troch odberových obdobiach.....	60
Obr. 22: Obsah NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v Hraničnóm potoku, v štyroch odberových obdobiach.....	62
Obr. 23: Obsah NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v studni, v troch odberových obdobiach.....	63
Obr. 24: Obsah NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> v Hraničnóm potoku, v štyroch odberových obdobiach.....	64
Obr. 25: Obsah NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> v studni, v troch odberových obdobiach.....	65
Obr. 26: Obsah NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> v Hraničnóm potoku, v prvých dvoch odberových obdobiach.....	67
Obr. 27: Obsah NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> v Hraničnóm potoku, v druhých dvoch odberových obdobiach.....	67
Obr. 28: Obsah NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> v studni, v troch odberových obdobiach.....	69
Obr. 29: Obsah PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> v Hraničnóm potoku, v dvoch odberových obdobiach.....	70

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. 1: Zoznam a popis odberových dní, odberové siesta a sledované ukazovatele. ....	45
Tab. 2: Príprava kalibračných roztokov PAL A pre kalibračnú krivku. ....	48
Tab. 3: Namerané koncentrácie PAL A v povrchovej vode. ....	53
Tab. 4: Namerané koncentrácie PAL A v podzemnej vode. ....	57
Tab. 5: Nameraný organický uhlík v povrchovej vode. ....	59
Tab. 6: Nameraný organický uhlík v podzemnej vode. ....	60
Tab. 7: Namerané koncentrácie amónnych iontov v povrchovej vode. ....	61
Tab. 8: Namerané koncentrácie amónnych iontov v podzemnej vode. ....	63
Tab. 9: Namerané koncentrácie dusitanov v povrchovej vode. ....	64
Tab. 10: Namerané koncentrácie dusitanov v podzemnej vode. ....	65
Tab. 11: Namerané koncentrácie dusičnanov v povrchovej vode. ....	66
Tab. 12: Namerané koncentrácie dusičnanov v podzemnej vode. ....	68
Tab. 13: Namerané koncentrácie orthofosforečnanov v povrchovej vode. ....	70
Tab. 14: Namerané koncentrácie orthofosforečnanov v podzemnej vode. ....	71
Tab. 15: Rozpustnosť kyslíka vo vode, ktorá je v styku so vzduchom nasýteným vodnou parou pri tlaku 101 325 Pa [3]. ....	72
Tab. 16: Namerané hodnoty v povrchovej vode na mieste odberu: teplota vody, rozpustený kyslík a pH. ....	73
Tab. 17: Namerané hodnoty v podzemnej vode na mieste odberu: teplota vody, rozpustený kyslík a pH. ....	74

## **ZOZNAM PRÍLOH**

PRÍLOHA P I: FOTKY ODBEROVÝCH MIEST 2P, 3P, 6P, 8P

PRÍLOHA P II: FOTKY ODBEROVÝCH MIEST 9P, 11P, 12P, 1S

**PRÍLOHA P I: FOTKY ODBEROVÝCH MIEST 2P, 3P, 6P, 8P**



Odberové miesto 2P



Odberové miesto 3P



Odberové miesto 6P



Odberové miesto 8P

**PRÍLOHA P II: FOTKY ODBEROVÝCH MIEST 9P, 11P, 12P, 1S**



Odberové miesto 9P



Odberové miesto 11P



Odberové miesto 12P



Odberové miesto 1S

## EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Sigla</b>	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<b>Název diplomové práce</b>	Monitoring akosti vód v povodí Hraničního potoka
<b>Autor diplomové práce</b>	Bc. Zuzana Menyhártová
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
<b>Adresa vysoké školy</b>	Mostní 5139 760 01 Zlín
<b>Fakulta</b>	Fakulta technologická nám. T. G. Masaryka 5555 760 01 Zlín
<b>Katedra</b>	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí nám. T. G. Masaryka 5555 760 01 Zlín
<b>Rok obhájení DP</b>	2010
<b>Počet stran</b>	83
<b>Počet svazků</b>	3
<b>Vybavení (obrázky, tabulky)</b>	29, 17
<b>Klíčová slova</b>	Povrchovo aktivna látka, Aniónaktivny tenzid, Monitoring, Povrchové vody, Podzemné vody