

FAKULTETA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRIMERJAVA METOD MERJENJA TRDOTE VODE NA
PRIMERU POVIRJA LJUBIJE**

ALEKSANDRA LUBEJ

VELENJE, 2024

FAKULTETA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRIMERJAVA METOD MERJENJA TRDOTE VODE NA
PRIMERU POVIRJA LJUBIJE**

ALEKSANDRA LUBEJ

Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentorica: viš. pred. dr. Anja Bubik

VELENJE, 2024

Številka: 726-18/2021-2
Datum: 30. 9. 2021

Na podlagi Diplomskega reda izdajam naslednji

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študentka Visoke šole za varstvo okolja **Aleksandra Lubej** lahko izdela diplomsko delo z naslovom v slovenskem jeziku:

Primerjava metod za merjenje trdote vode na primeru povirja Ljubije.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

Comparison of methods for measuring water hardness in the case of the Ljubija spring.

Mentorica: **viš. pred. dr. Anja Bubik.**

Diplomsko delo mora biti izdelano v skladu z Diplomskim redom VŠVO.

Pouk o pravnem sredstvu: zoper ta sklep je dovoljena pritožba na Senat VŠVO v roku 8 delovnih dni od prejema sklepa.

Prof. dr. Boštjan Pokorny
dekan



Visoka šola za varstvo okolja

Trg mladosti 7 | 3320 Velenje

t: 03 898 64 10 | f: 03 89864 13 | e: info@vsvo.si

www.vsvo.si



Izjava o avtorstvu

Podpisana Aleksandra Lubej, z vpisno številko 34180014, študentka dodiplomskega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtorica diplomskega dela z naslovom

Primerjava metod merjenja trdote vode na primeru povirja Ljubije,

ki sem ga izdelal/a pod mentorstvom viš. pred. dr. Anje Bubik.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- da oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili FVO;
- da so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili FVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na FVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da je delo lektoriral/a
Lea Špela Štrlekar s.p., Lektoriram ti _____;
- da dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani FVO;
- da sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

V Velenju, dne _____

_____ podpis avtorice

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila svoji mentorici viš. pred. dr. Anji Bubik za strokovno svetovanje, potrpežljivost in spodbudo pri nastajanju diplomskega dela.

Zahvalila bi se tudi svoji družini, prijateljem ter sodelavcem, ki so me podpirali v času izobraževanja ter pisanja diplomskega dela.

Hvala tudi vsem ostalim, ki ste mi vsa ta leta stali ob strani.

IZVLEČEK

Voda je polarna anorganska spojina, pri sobni temperaturi je v tekočem stanju brez okusa in vonja. Je skoraj brezbarvna tekočina z rahlo modrim pridihom. V naravi je popolnoma čisto vodo nemogoče najti, saj so v njej raztopljene ali suspendirane različne snovi, kot so organske in anorganske molekule, ioni, soli, kisik in ogljikov dioksid ter potencialno tudi nekatera onesnažila. Tako voda velja za t. i. univerzalno polarno topilo. Zaradi te lastnosti se v njej raztapljajo tudi kamnine, sploh sedimenti, kot je apnenec. Ta običajno vsebuje velike količine kalcija in magnezija, ki se v vodi spremenijo v hidrogenkarbonate, ti pa predstavljajo trdoto vode.

V diplomskem delu smo primerjali različne metode merjenja trdote vode na primeru povirja Ljubije. Uporabili smo 3 metode: dve, ki omogočata neposredno kvantifikacijo trdote vode – hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox ter hitri kivetni test LCK 327 Hach Lange z uporabo spektrofotometra Hach Lange DR/3900, ter eno posredno metodo preko merjenja električne prevodnosti. Vzorčna mreža je zajemala pet lokacij: Struga 1, Struga 2, Izvir Ljubije, Ponor 1 in Ponor 2, kjer smo trdoto vode spremljali v časovnem obdobju enega leta, 2-krat mesečno, v suhem in mokrem obdobju.

Z opravljenim terenskim in analiznim laboratorijskim delom smo ugotovili, da so metode merjenja trdote vode uporabne, a je uporabnost odvisna od namena meritev. Rezultate lahko med seboj sicer primerjamo, a je pomembno vedeti, kako natančni želimo biti. Izmerjena električna prevodnost vode nam omogoča ugotavljanje trdotnega razreda vode, terenski hitri test za določitev trdote vode in podajanje kvantitativnih, a precej zaokroženih meritev, najbolj zanesljiv in natančen način merjenja trdote vode pa je bila uporaba spektrofotometra in hitrih kivetnih testov.

KLJUČNE BESEDE:

Električna prevodnost

Kivetni spektrofotometrični test

Povirje Ljubije

Terenski kolorimetrični test

Trdota vode

ABSTRACT

Water is a polar inorganic compound; at room temperature it is in a liquid state without taste or smell. It is an almost colorless liquid with a slight blue color. It is impossible to find completely pure water in nature, as various substances are dissolved or suspended in it; organic and inorganic molecules, ions, salts, oxygen and carbon dioxide and potentially some pollutants. Thus, water is considered a so-called universal polar solvent. Because of this property, minerals, especially sediments such as limestone, dissolve in it faster than other forms of minerals. Limestone usually contains large amounts of calcium and magnesium, which turn into hydrogen carbonates in the water, and these ions represent the hardness of the water.

In the thesis, we compared different methods of measuring water hardness on the example of the Ljubija spring. We used 3 methods; two that enable the direct quantification of water hardness - the rapid colorimetric test EcoLabBox and the rapid cuvette test LCK 327 Hach Lange using the spectrophotometer Hach Lange DR/3900. And one indirectly through the measurement of electrical conductivity. Water hardness and electrical conductivity were measured in the field. The sample network covered five locations; stream 1, stream 2, spring Ljubija, sink 1 and sink 2, where the water hardness was monitored over a period of 1 year, twice a month - in the dry and wet periods.

Through field and analytical laboratory work, we found that the methods of measuring water hardness are useful, but the usefulness depends on the purpose of the measurements. The results can be compared with each other, but it is important to know how precise we intend to be. The measured electrical conductivity of the water allows us to determine the hardness class of the water, the field rapid test for determining the hardness of the water gives quantitative but rather rounded measurements, and the most reliable and accurate way of measuring the hardness of the water was the use of a spectrophotometer and rapid cuvette tests.

KEY WORDS:

Electrical conductivity

Cuvette spectrophotometric tests

Spring Ljubija

Rapid colorimetric test

Water hardness

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1.	Opredelitev problema	1
1.2.	Namen in cilji diplomskega dela	2
1.3.	Hipotezi	2
2	VODA.....	3
2.1.	Kemizem trdote vode	4
2.2.	Monitoring podzemne vode	6
2.3.	Pomembnost merjenja trdote vode.....	7
2.4.	Načini merjenja trdote vode.....	7
3	OBMOČJE RAZISKAVE – POVIRJE LJUBIJE.....	9
4	MATERIALI IN METODE	17
4.1.	Hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox.....	18
4.2.	Hitri kivetni test LCK 327 Hach Lange in spektrofotometer Hach Lange DR/3900 ...	19
4.3.	Merjenje prevodnosti s prenosnim merilnim sistemom Vernier LabQuest2 in ustrezno sondo	21
5	REZULTATI Z DISKUSIJO.....	23
5.1.	Primerjava izmerjene trdote vode na terenu in v laboratoriju	23
5.2.	Električna prevodnost.....	30
	Primerjava rezultatov analiz z raziskavo iz leta 1978	36
6	SKLEPI	38
	POVZETEK.....	41
	SUMMARY.....	43
7	VIRI SLIK, TABEL IN GRAFOV.....	47
8	PRILOGE	1

KAZALO SLIK:

<i>Slika 1: Širše raziskovalno območje doline Zaloka. (Vir: Monolit2go.si)</i>	10
<i>Slika 2: Prikaz vzorčne mreže »Spremljanje vodo ekoloških razmer na območju doline Zaloka«. (Vir: Monolit2go.si)</i>	10
<i>Slika 3: Prva vzorčna točka, Struga 1. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	12
<i>Slika 4: Druga vzorčna točka, Struga 2. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	13
<i>Slika 5: Tretja vzorčna točka, Izvir Ljubije. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	14
<i>Slika 6: Četrta vzorčna točka, Ponor 1 v grapi. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	15
<i>Slika 7: Peta vzorčna točka, Ponor 2 blizu kmetije. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	16
<i>Slika 8: Hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	18
<i>Slika 9: Navodila za uporabo kivetnih testov LCK 327. (Vir Aleksandra Lubej, 2023)</i>	20
<i>Slika 10: Spektrofotometer Hach Lange DR/3900 in shranjen zapis meritve s testom LCK 327. (Lasten vir, 2023)</i>	20
<i>Slika 11: Prenosni računalnik z elektrodnim sistemom Vernier LabQuest2. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	21
<i>Slika 12: Vernier sonda za merjenje prevodnosti vode. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)</i>	22
<i>Slika 13: Prikaz izmerjene trdote vode z EcoLabBox</i>	25
<i>Slika 14: : Prikaz izmerjene trdote vode z LCK 327.</i>	25
<i>Slika 15: Primerjava izmerjene trdote vode med ponoroma ter strugami glede na uporabljeno metodo (EcoLabBox in LCK 327).</i>	26
<i>Slika 16: Letna primerjava metod za merjenje trdote vode (EcoLabBox in LCK 327) na točki izvir Ljubije.</i>	27
<i>Slika 17: Letna povprečna trdota vode izmerjena z različnima metodama v suhem ter mokrem obdobju.</i>	28
<i>Slika 18: Letni prikaz električne prevodnosti.</i>	30
<i>Slika 19: Prikaz povprečne letne razlike v prevodnosti.</i>	31
<i>Slika 20: Primerjava med električno prevodnostjo in trdoto vode v suhem in mokrem obdobju vzorčenja</i>	34
<i>Slika 21: Topografska karta povirja izvira Ljubije (Vir: Kranjc, 1979)</i>	36

KAZALO PREGLEDNIC

<i>Preglednica 1: Lestvica trdote vode v nemških stopinjah. (Medmrežje 1)</i>	<i>5</i>
<i>Preglednica 2: Prikaz preračunanih trdotnih lestvic. (Medmrežje 2)</i>	<i>6</i>
<i>Preglednica 3: Vzorčna mesta in njihove značilnosti (povzeto po: Špeh N. in sod., 2021).</i>	<i>11</i>
<i>Preglednica 4: Izmerjena povprečna mesečna vsebnost kalcijevih in magnezijevih ionov na izbranih vzorčnih mestih.</i>	<i>24</i>
<i>Preglednica 5: Umestitev pridobljenih trdot vode s kivetnim testom LCK 327 in EcoLabBox v trdotne razrede.....</i>	<i>29</i>
<i>Preglednica 6: Prevodnost, podana v trdoti vode. (Povzeto po: Medmrežje 10)</i>	<i>32</i>
<i>Preglednica 7: Primerjava med prevodnostjo in dejansko trdoto vode v suhem obdobju vzorčenja.</i>	<i>32</i>
<i>Preglednica 8: Primerjava med prevodnostjo in dejansko trdoto vode v mokrem obdobju vzorčenja. (Lasten vir, 2023).....</i>	<i>33</i>
<i>Preglednica 9: Odstopanja izmerjenih rezultatov glede na uporabljeno metodo v mokrem in suhem obdobju merjenja</i>	<i>35</i>
<i>Preglednica 10: Fizikalno-kemijske lastnosti vode iz l. 1978 (Vir: Kranjc, 1979)</i>	<i>37</i>
<i>Preglednica 11: Primerjava določenih trdot oz. trdotnih razredov vode na posameznih vzorčnih mestih glede na uporabljeno metodo.</i>	<i>39</i>

Seznam okrajšav

°dH – nemške trdotne stopinje

Ca²⁺ – kalcijevi ioni

Mg²⁺ – magnezijevi ioni

S1 – Struga 1

S2 – Struga 2

IZV – Izvir Ljubije

P1 – Ponor 1

P2 – Ponor 2

1 UVOD

1.1. Opredelitev problema

Dandanes je izčrpavanje naravnih vodnih virov zaskrbujoče vprašanje, še posebej ko gre za onesnaženje vode. Slovenija se z izjemno letno zalogo vode, ki znaša 17.000 m³ na prebivalca, uvršča med najvišje v Evropi. Pravzaprav jo prehiteta le Švica in Norveška. Slovenija, ki ima sicer pomanjkanje naravnih virov, ima v izobilju vir sladke vode. Letno v Sloveniji pade povprečno 1.589 mm padavin, kar skupaj nanese 32,2 km³ vode. Od tega odteče 18,7 km³ (58 %), izhlapi pa 13,5 km³ (42 %). Manjši del, manj kot 2 % letne količine, se nameni za oskrbo prebivalstva s pitno vodo, namakanje kmetijskih površin in zadovoljevanje industrijskih potreb. Da bi zadovoljili veliko povpraševanje po pitni vodi, zlasti v sušnem obdobju, je ključnega pomena dati prednost kakovosti in količini oskrbe z vodo. V tem svetovnem prizadevanju imajo kraške vode pomembno vlogo, saj zagotavljajo približno 25 % potrebne pitne vode (Špeh in sod., 2021).

Dolina Zaloka, ki leži ob potoku Ljubija, ima vrsto pomembnih lastnosti. Te zajemajo različne geološke značilnosti. V dolini se namreč nahaja stičišče nepropustnih vulkanskih kamnin na samem začetku doline. Vz dolž potoka pa se začne propusten sediment karbonatnih kamnin. Zato je pomembno spremljanje oz. monitoring geoloških značilnosti doline (področje stičnega krasa), hidrometeoroloških značilnosti področja in fizikalno-kemijskih parametrov podzemne vode in izvirov na različnih lokacijah doline.

Zaradi kraške podlage, skozi katero voda teče, se v njej raztopi veliko kalcija in magnezija, kar po pričakovanjih poviša trdoto vode. Na mestu zajema vodnih vzorcev smo trdoto vode izmerili s hitrim kolorimetričnim testom EcoLabBox, posredno pa nam je trdoto vode pokazala tudi električna prevodnost, ki smo jo prav tako merili na odvzemnih mestih s pomočjo merilnega sistema LabQuest2 z ustrezno sondo. V laboratoriju smo nato vzorce testirali še z zelo specifičnimi spektrofotometričnimi hitrimi kivetnimi testi Hach Lange LCK 327.

Specifični cilji naloge so preučiti kemizem trdote vode, s pomočjo petih različnih vzorcev vode ovrednotiti in primerjati različne metode merjenja trdote vode, preveriti, ali količine padavin v preteklih dneh vplivajo na trdoto vode, ter na podlagi pridobljenih rezultatov podati predloge za morebitne izboljšave terenskega in laboratorijskega merjenja trdote vode.

1.2. Namen in cilji diplomskega dela

Namen diplomskega dela je bil prikazati primerjavo metod za merjenje trdote vode z vzorci, zbranimi na projektu, ki se je izvajal leta 2020, kjer smo z različnimi metodami opisali lastnosti podzemne vode povirja Ljubije, skozi dolino Zaloka. Predstavili smo pomen trdote vode in raziskali različne metode njenega merjenja ter prikazali primer povirja Ljubije, ki je glavni vir pitne vode za Šaleško dolino ki z vodo oskrbuje okoli 30.000 prebivalcev. Z različnimi metodami in na več vzorčnih mestih smo izmerjene vrednosti trdote vode ovrednotili in metode primerjali med seboj. Za pridobitev potrebnih rezultatov smo na terenu uporabili hitri terenski test EcoLabBox in posredno metodo merjenja trdote vode s prevodnostjo in z merilnim sistemom Vernier LabQuest2 s primerno sondo. V laboratoriju smo vzorce vode testirali še s spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 in kivetnim testom LCK 327 Hach Lange. Želeli smo ovrednotiti metode z različnih vidikov: glede na natančnost, ponovljivost, dostopnost, časovno in finančno komponento, subjektivnost ... Ker smo vzorčenje izvedli v suhih in mokrih vremenskih razmerah vsak mesec, bomo poskusili ovrednotiti tudi, ali je trdota vode odvisna od vremenskih (hidrometeoroloških) značilnosti preiskovanega območja.

Specifični cilji naloge so:

- preučiti kemizem trdote vode, ga povezati in definirati njegov pomen in potrebo po spremljanju;
- med seboj z različnimi kazalniki primerjati in ovrednotiti tri različne metode merjenja trdote vode;
- na podlagi terenskega vzorčenja podzemne vode in izvirov na petih različnih lokacijah vodotoka Ljubije med seboj primerjati in ovrednotiti različne metode merjenja trdote vode;
- ugotoviti in preučiti trend letnih sprememb trdote vode na vseh petih lokacijah (obdobje med januarjem in decembrom 2020);
- na podlagi rezultatov opisati predloge o uporabnosti metod terenskega in laboratorijskega merjenja trdote vode.

1.3. Hipotezi

Pred delom smo si postavili 2 hipotezi:

Hipoteza 1: Različne metode merjenja trdote vode dajejo primerljive rezultate.

Hipoteza 2: Trdota vode je odvisna od količine padavin predhodnih dni.

2 VODA

Voda je snov, ki je brez barve, okusa, vonja in brez katere na Zemlji ne bi bilo življenja. Njena molekulska struktura zajema en atom kisika in dva atoma vodika. Vodo najdemo v vseh agregatnih stanjih, v trdni obliki (led), v tekoči obliki in v plinasti obliki (megla, oblaki in vodna para). V laboratoriju jo lahko pridobimo z zgorevanjem vodika ob prisotnosti kisika. Pri normalnem zračnem tlaku voda vre pri 100 °C, zmrzne pri 0 °C, največjo gostoto, ki znaša 1 g/cm³, pa ima pri 4,5 °C. Pomembna lastnost vode je prav tako ta, da je zmožna ionizirati snovi, ki so raztopljene v njej (Medmrežje 5).

Celotna količina vode na svetu ostaja nespremenjena skozi celotno zgodovino Zemlje. Kar se spreminja, sta njena kakovost in razpoložljivost. Voda se nenehno reciklira, ta sistem je znan kot vodni krog ali hidrološki cikel. V skupnem obsegu je 97,5 % svetovne vode slane, 99,99 % te je v oceanih in preostanek sestavljajo slana jezera. To pomeni, da le 2,5 % vode na svetu pravzaprav ni slane. Vendar pa ta količina sladke vode ni takoj na voljo za uporabo. Približno 75 % sladke vode je v obliki ledu in ledenikov (čeprav se to počasi spreminja zaradi podnebnih sprememb in se voda izteka v oceane ali pa izhlapi), nadaljnjih 24 % je pod zemljo, kot podtalnica, kar pomeni, da je manj kot 1 % celotne sladke vode v jezerih, rekah in zemlji (Gray, 2010).

V hidrološkem ciklu se voda nenehno giblje, saj jo poganja sončna energija. Sonce povzroča izhlapevanje iz oceanov, kar tvori oblake in posledično padavine. Izhlapevanje poteka tudi iz jezer, rek in tal. Medtem ko približno 80 % padavin pade nazaj v oceane, preostanek pade na kopno (Gray, 2010).

V naravi je popolnoma čisto vodo nemogoče najti, saj so v njej raztopljene ali suspendirane različne snovi, kot so organske in anorganske molekule, ioni, soli, kisik in ogljikov dioksid ter potencialno tudi nekatera onesnažila. Sorazmerno čisto vodo v naravi lahko najdemo v obliki deževnice ali snežnice, saj voda v teh dveh oblikah na zemljo pade, ne da bi prišla v stik z minerali. Edine snovi, ki so v snežnici in deževnici morebitno raztopljene, so plini iz atmosfere, ki ob reakciji z vodo tvorijo šibke kisline (Devetak in sod., 2019).

Voda je izjemno dobro polarno topilo. V njej se raztopi veliko soli in organskih molekul, kot so sladkorji in enostavni alkoholi, npr. etanol. Voda prav tako lahko raztopi pline, kot sta kisik in ogljikov dioksid (gazirane pijače, peneča vina, pivo ...). Voda raztaplja tudi snovi v celicah organizmov, sem sodijo proteini, DNK in polisaharidi. Med slabo topne snovi v vodi pa sodijo maščobe, olja, kovinski oksidi, sulfidi in pa silikati (Ball in Philip, 2001). Zaradi svoje polarnosti voda v tekočem in trdnem stanju s sosednjimi vodnimi molekulami tvori vodikovo vez. Moč te vezi pojasni točki tališča in vrelišča, ki pa sta mnogo višji kot pri drugih podobnih snoveh. Specifična toplotna zmogljivost, toplota uparjanja in toplotna prevodnost so v primeru vode zelo visoke. Zaradi teh lastnosti je voda učinkovita pri uravnavanju zemeljskega podnebja, saj shranjuje toploto in jo prenaša med oceane in ozračje (Isaac in sod., 2000).

2.1. Kemizem trdote vode

Snovi se v vodi večinoma raztopijo takrat, ko ta pride v stik s tlemi. Voda je v litosferi v obliki podtalnice in vodonosnikov (jezera, reke, morja, potoki ...). V pitni vodi in v vodah na površju Zemlje nasploh je raztopljenih ogromno različnih snovi, katerih količina in vrsta sta odvisni od okolice, lastnosti in sestave tal ter širšega okolja, kjer voda izvira oziroma teče (Botkin in Keller, 2011).

Trdota vode je fizikalno-kemijska lastnost, ki je odvisna od koncentracije raztopljenih ionov v vodi, kot so kalcij (Ca^{2+}), magnezij (Mg^{2+}), železo ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) in sulfati (SO_4^{2-}). Trdoto vode povzročajo predvsem dobro topni hidrogenkarbonati (HCO_3^-), ki nastanejo, ko pride slabo topen kalcijev ali magnezijev karbonat ($\text{Ca/Mg}(\text{HCO}_3)_2$) v vodi v stik z karbonatom v litosferi (Devetak in sod., 2019). Več, kot jih naravna voda na svoji poti skozi prst in kamnine raztopi, trša postane. Če je v vodi raztopljenih malo mineralov oz. soli, pravimo, da je voda mehka, če pa je mineralov veliko, govorimo o trdi vodi (Preglednica 1). Ko govorimo o merjenju trdote vode, pravimo, da je sestavljena iz *začasne oz. prehodne trdote* (karbonatne trdote), ki jo povzročajo prej omenjeni hidrogenkarbonati, in *trajne trdote* (nekarbonatne trdote), ki je sestavljena iz sulfatov (SO_4^{2-} , SO_3^{2-}), kloridov Cl^- , nitritov NO_2^- ... Omenjeni trdoti sta anionski trdoti.

Začasno trdoto lahko odstranimo s prekuhavanjem, kjer se hidrogenkarbonati pretvorijo v netopne karbonate. Nastala oborina se tako imenuje vodni kamen ali kotlovec. Problem vodnega kamna je ta, da ne omogoča dobrega pretoka toplote in povzroča slabšo učinkovitost pralnih praškov in mil, kar povzroči večjo porabo energije doma in v industriji. Kalcijevi in magnezijevi ioni prispevajo h kationski trdoti (Devetak in sod., 2019).

Trajna trdota vode se odstrani z dodajanjem mehčalcev vode. To lahko dosežemo z enostavno dostopno sodo bikarbono. V vodi raztopljeni karbonati se ob prisotnosti sode bikarbone oborijo in odstranijo s pomočjo filtracije (Medmrežje 8).

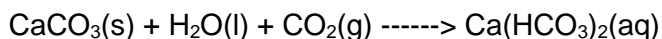
Preglednica 1: Lestvica trdote vode v nemških stopinjah. (Medmrežje 1)

Stopnja trdote vode	Trdota vode (Nemške trdotne stopinje (°dH))	Koncentracija CaO v vodi (mg/L)
<i>Zelo mehka voda (destilirana voda)</i>	0–4	< 40
<i>Mehka voda (deževnica)</i>	4–8	40–80
<i>Srednje trda voda (vodovodna voda)</i>	8–18	80–180
<i>Trda voda</i>	18–30	180–300
<i>Zelo trda voda</i>	Več kot 30	> 300

Skupna trdota predstavlja vsoto anionske in kationske trdote. Vsota vseh spojin kalcija in magnezija je tako skupna trdota vode, ki jo izražamo kot vsoto množin kalcijevih in magnezijevih ionov in jo preračunamo kot vsebnost kalcijevega oksida – CaO.

Enota, ki se najpogosteje uporablja za izražanje trdote vode, je nemška trdotna stopnja °d (1°d = 10 mg kalcijevega oksida (CaO) na liter) (Preglednica 1).

Samo raztapljanje apnenčevih kamnin poteka po naslednji enačbi:



Trdoto lahko izražamo v različnih enotah:

- v nemških stopinjah (°dH) – 1 °dH ustreza 1 mg CaO v 100 ml vode;
- v francoskih stopinjah (°fH) – 1 °fH ustreza 1 mg CaCO₃ v 100 ml vode;
- v angleških stopinjah (°E)/Clarkove stopinje (°Clark) – 1 °E ustreza 1 zrnu (4,8 mg) CaCO₃ v 1 imperialni galoni (4,55 l) vode;
- v ameriških stopinjah (°trdote) – 1 °trdote ustreza 1 mg CaCO₃ v 1 L vode (= 1 mg/l ali 1 ppm) (Medmrežje 7).

Medtem ko se pri izračunu nemških trdotnih stopinj uporablja količina raztopljenega kalcijevega oksida (CaO) v vodi, se pri francoskih, angleških in ameriških stopinjah uporablja količina raztopljenega kalcijevega karbonata (CaCO₃) v vodi.

Preglednica 2: Prikaz preračunanih trdotnih lestvic. (Medmrežje 2)

		°dH	°e	°fH	ppm	mmol/l
Nemške stopinje	1°dH	1	1,253	1,78	17,8	0,1783
Angleške stopinje	1°e	0,798	1	1,43	14,3	0,142
Francoske stopinje	1°fH	0,56	0,702	1	10	0,1
Ameriške stopinje	1 ppm	0,056	0,07	0,1	1	0,01
mmol/l	1 mmol/l	5,6	7,02	10	100	1

2.2. Monitoring podzemne vode

Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO) v referenčnem gradivu v okviru poročanja v skladu z Vodno direktivo za leto 2016 navaja, da se nadzorni monitoring na vseh podzemnih vodnih telesih izvaja z namenom zagotavljanja skladnih in obširnih pregledov kemijskega stanja podzemne vode. Namen omenjenega monitoringa je zaznati dolgoročne trende naraščanja onesnaženosti zaradi antropogenega vpliva. Nadzorni monitoring se izvaja tudi zato, da se dopolni in normira ocena vplivov v skladu s členom 5 in prilogo II Vodne direktive (Uradni list RS, št. 31/09).

Prav tako navaja, da so v nadzorni monitoring vpeti vsi indikatorji morebitnega antropogenega onesnaževanja podtalnice. Spremljajo se temeljni parametri, kot so temperatura vode, pH, električna prevodnost, vsebnost kisika, motnost, obarvanost, KPK, TOC, nitrati, nitriti, amonij, sulfati, kloridi, fluoridi, Ca, Mg, Na, K in mnogi drugi. Poleg teh se preverjajo tudi vsebnost kovin, mineralnih olj, različni pesticidi in derivati halogeniranega metana in etana (ARSO, 2016).

2.3. Pomembnost merjenja trdote vode

Sama trdota vode nima velikega vpliva na zdravje ljudi, obstajajo pa raziskave, ki povezujejo trdoto vode s srčno-žilnimi boleznimi, kot na primer raziskava Momeni in sodelavcev, kjer so višjo trdoto vode povezali z zmanjšanjem srčno-žilnih bolezni (Momeni in sod., 2014). Trdoto vode upoštevamo pri kemijskem monitoringu podzemnih voda. Pomembno jo je meriti, saj nam pove, koliko mineralov je v njej raztopljenih. Ko je v vodi raztopljenih veliko kalcijevih (Ca^{2+}), magnezijevih (Mg^{2+}), železovih ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), hidrogenkarbonatnih (HCO_3^-) in sulfatnih (SO_4^{2-}) ionov, le-ti v industriji (bojlerji, hladilni sistemi in drugi obrati, ki obratujejo s pomočjo vode) ali pri pranju povzročajo vodni kamen, ki onemogoča brezhibno delovanje opreme (Devetak in sod. 2019). Zato je pomembno, da jo pri monitoringu vode vedno upoštevamo.ocene izvedenega monitoringa niso podane za celotno vodno telo, temveč za vzorčno mesto. Zato je potrebna dobra reprezentativna mreža vzorčnih mest. Kemijsko stanje vodnih teles pa se določi s povprečnim letnim izračunom vrednosti parametrov, pri trdoti vode se za parameter uporabljajo hidrogenkarbonati (Ambrožič in sod., 2008).

2.4. Načini merjenja trdote vode

Trdoto vode lahko določimo na različne načine, ti nam povedo stopnjo trdote vode. Med neposredne načine merjenja trdote vode sodi merjenje vsebnosti kalcijevih in magnezijevih ionov v vodi. Glede na koncentracijo omenjenih raztopljenih soli lahko določimo trdoto vode. Po pridobljenih rezultatih pa lahko ocenimo vrsto (kalcijeva, magnezijeva ali karbonatna (začasna) trdota) in stopnjo trdote vode, običajno podane v nemških trdotnih stopinjah ($1 \text{ }^\circ\text{dH} = 1 \text{ mg CaO na } 100 \text{ ml vode}$) (Medmrežje 2).

Med posredne metode za določanje trdote vode pa štejemo tudi:

- široko uporabljena tehnika vključuje kemične titracije, kjer vzorcu vode dodamo nekaj kapljic indikatorja, kot je na primer metil oranž. Vzorec se nato titrira s standardno raztopino, kot je HCl, dokler ne pride do opazne spremembe barve. Zabeleži se količina raztopine HCl, porabljene med tem postopkom. Pomembno je omeniti, da ta metoda dejansko meri alkalnost vode, kar je mogoče v veliki meri pripisati prisotnosti kalcijevega hidrogenkarbonata. Ta spojina je predvsem odgovorna za rahlo bazično (alkalno) naravo vode (Medmrežje 2);
- pH vrednost je prav tako povezana s trdoto vode. Ob deževju voda izpira veliko mineralov v tleh in jih nadomesti z vodikovimi ioni. Posledica je tako voda, bogata z vodikom, in zato kislja oz. mehka ($\text{pH} < 7$). Obratno je v času suhega vremena, kjer vlaga izhlapi, minerali pa ostanejo nedotaknjeni. Rezultat je voda, bogata z minerali, in s tem alkalna oz. trda ($\text{pH} > 7$). Pri omenjenem pojavu je treba upoštevati vrsto kamnine, po oz. skozi katero voda teče (Medmrežje 9);

- merjenje električne prevodnosti vzorca vode. Električna prevodnost je odvisna od prisotnosti ionov (Ca^{2+} in Mg^{2+}) v vodi (višja, kot je vsebnost ionov, večja je električna prevodnost), njihove gibljivosti, naboja, koncentracije in temperature (višja, kot je temperatura, večja je električna prevodnost) na mestu merjenja. Izmerjeno meritev električne prevodnosti označimo z enoto mikro Simens na cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Njeno vrednost ali morebitno spremembo presojamo ob prisotnosti drugih parametrov (NIJZ, 2014). Moramo pa se zavedati, da ne dobimo točnega podatka o trdoti vode, kot nam jo podajo specifični testi za trdoto vode (Medmrežje 10);
- enostavne poskuse z milnico, pri katerih vodi dodamo milo ali detergent, dobro premešamo nastalo zmes in opazujemo tvorbo pene. Če ob mešanju nastane velika količina pene, lahko sklepamo, da je voda mehka, v nasprotnem primeru je voda trda (Devetak in sod., 2019).

3 OBMOČJE RAZISKAVE – POVIRJE LJUBIJE

Kraški izvir Ljubije, ki je v dolini Zaloka, je pomemben vir pitne vode za Šaleško dolino. Teren regije je edinstvena kombinacija kraških in površinskih značilnosti, saj zajema karbonatne in nekarbonatne kamnine. Na stičišču teh kamnin se v dolini Ljubije kaže izrazita pokrajina z zbirko aktivnih vrtač oz. ponorov, ki so značilen prikaz kontaktnega krasa.

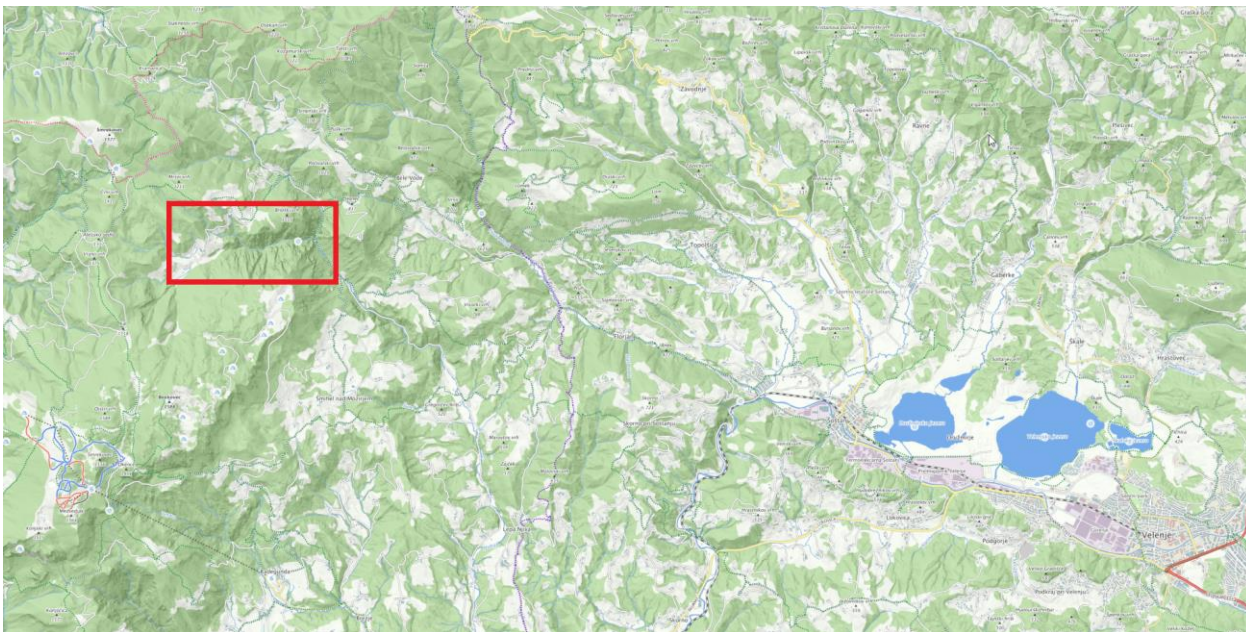
Kraško območje povirja Ljubije je leta 1978 odkril Andrej Kranjc, ki ga je v svojem delu »Kras v povirju Ljubije« podrobno opisal. V svojem delu navaja lokacijo izvira Ljubija med Smrekovcem na severu, ki spada v sklop Karavank oz. Kamniško-Savinjskih Alp, in planoto Golte na jugu, ki sodi k Dinarskemu gorstvu (Špeh in sod., 2021).

Potok Ljubija se pod Mozirjem izliva v Savinjo. Tako je Kranjc ugotovil, da je odkrit stični kras na Štajerskem edini in da le-ta še spada pod alpski kras (Kranjc, 1979). Po takratnih raziskavah je bilo ugotovljeno, da najdišče vsebuje dve različni vrsti apnenca – temno sivi do črni apnenec oz. *mezozojske karbonatne kamnine* na jugu soteske in svetli apnenec oz. *oligocenske vulkanoklastične smrekovške plasti*, ki ga je mogoče najti višje severno od soteske (Špeh in sod., 2021). Povirje Ljubije se steka med kraškimi in magmatskimi plastmi doline Zaloka. Od skupno 7 km površinskih tokov se jih 4,75 km (68 %) steka po nepropustnih magmatskih kamninah, 2,25 km (32 %) pa po kraškem površju, kjer se več vode nabere le ob padavinah (Kranjc, 1979).

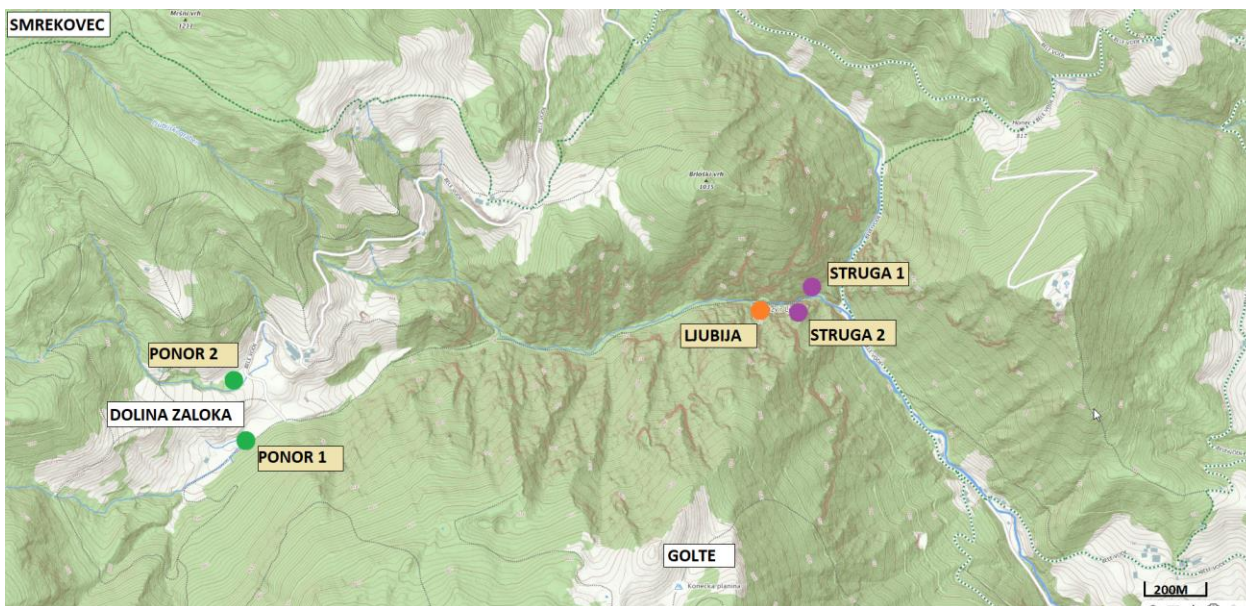
Na podlagi ekološke klasifikacije vodnih poti spada regija v karbonatno bioregijo Alpe-Donavskega bazena z ohranjenim naravnim stanjem. Širša okolica izvira Ljubije služi kot učni poligon, ki prikazuje tipične kraške značilnosti, kot so ponori oz. vrtače, slepe doline, polsuha dolina, kraško okno, soteske (spodnji del Zaloške doline), podzemlje s kraškim sistemom vodnih jam. Na obsežnejšem območju izvira Ljubije se prostor uporablja različno: kmetijska in gozdna raba tal, območje varovane narave (Krajinski park Golte znotraj območja Natura 2000), poselitvena območja in vodovarstveno območje (Špeh in sod., 2021).

Območja, ki so na najnižji točki izvira Ljubije, imajo najmanj padavin v širšem proučevanem območju. V bližini izvira meri povprečna letna količina padavin okoli 1400–1500 mm, kar je 200–300 mm manj v primerjavi s Smrekovškim vrhom. Na Smrekovcu, ki leži severno od Zaloške doline, v povprečju pade med 1600 in 1800 mm padavin. Tako podatki arhiva meritev za opazovane in merjene meteorološke podatke po Sloveniji Agencije RS za okolje kažejo, da na zaloge na različne načine vpliva sama lokacija Zaloške doline. Natančneje, severni rob s Smrekovcem, ki ima nizko prepustnost, ima več padavin v primerjavi z višjo karbonatno planoto Golte, južno od Zaloške doline (Špeh in sod., 2021).

Na terenu smo lahko sami videli dolino Zaloka in njene številne presihajoče potoke in plazovite soteske. Raziskovalno območje se začne na vzhodu doline, kjer je le-ta zelo ozka, tam se Ljubija steka v Kramarico, ter kjer je danes vodno zajetje (Slika 2). Na severni strani je pot omejena z Brloškim vrhom, na južni strani pa z Goltemi. Na Sliki 2 so na karti z vijolično označeni Struga 1 (S1) in 2 (S2), z oranžno sam Izvir Ljubije (IZV) ter z zeleno Ponor 1 (P1) in 2 (P2), v *Preglednici 3* pa so zapisane podrobnejše značilnosti vzorčnih mest.



Slika 1: Širše raziskovalno območje doline Zaloka. (Vir: Monolit2go.si)



Slika 2: Prikaz vzorčne mreže »Spremljanje vodo ekoloških razmer na območju doline Zaloka«. (Vir: Monolit2go.si)

Preglednica 3: Vzorčna mesta in njihove značilnosti (povzeto po: Špeh N. in sod., 2021).

Vzorčno mesto	Nadmorska višina (m)	Relativna višina glede na izvir Ljubije	Zračna oddaljenost od izvira Ljubije (v km)
<i>Ponor 1</i>	910	190	1,72
<i>Ponor 2</i>	929	209	1,58
<i>Izvir Ljubije</i>	720	0	0
<i>Struga 1</i>	669	51	0,12
<i>Struga 2</i>	670	50	0,11

Po nekaj minutah hoje smo lahko na desni strani potoka videli prvo presihajočo strugo (S1), ki smo jo preiskovali. Po močnem deževju v zadnjih dneh je imela struga dober pretok vode.



Slika 3: Prva vzorčna točka, Struga 1. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)

Pot smo nadaljevali nekaj metrov višje do druge struge (S2), ki smo jo preiskovali. Na Sliki 4 se prav tako dobro vidi izbruh vode na površje. Ob večdnevnih suhih vremenskih razmerah sta obe omenjeni strugi lahko popolnoma suhi. Naslednja vzorčna točka je sam izvir Ljubije, ta je vedno dobro pretočen in po predoru na površje ne presahne (Slika 5).



Slika 4: Druga vzorčna točka, Struga 2. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)



Slika 5: Tretja vzorčna točka, Izvir Ljubije. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)

Po vzponu čez gozd, proti zahodu, kjer se začne dolina odpirati, je redko poseljen del doline in tako narava na tem območju ni pod znatnim vplivom človeške dejavnosti. Poseljen del doline predstavlja kmetija, blizu katere sta strugi Ponor 1 – P1 (slika 6) in Ponor 2 – P2 (slika 7), ki sta vizualno videti kot običajna potoka. Omenjeni strugi zaradi kraškega značaja tal na območju ponikneta pod zemljo in se zopet vrneta na površje, kot prej omenjeni S1, S2 in kot IZV, ki so na skrajnem vzhodu doline (slika 2).



Slika 6: Četrta vzorčna točka, Ponor 1 v grapi. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)



Slika 7: Peta vzorčna točka, Ponor 2 blizu kmetije. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)

4 MATERIALI IN METODE

V letu 2020 smo na Fakulteti za varstvo okolja pričeli s ponovno raziskavo vodno ekoloških značilnosti območja, ki ga je Kranjc leta 1978 prvič raziskal in opisal, ter poskusili območje ovrednotiti z enakimi parametri, kot so jih uporabili v raziskavi leta 1978.

Izbrali smo pet vzorčnih mest (Poglavje 3) in vsak mesec dvakrat zajemali vzorce vode; enega v suhem obdobju, drugega pa tik po dežju oz. v mokrem obdobju. Dve vzorčni mesti sta predstavljala ponora, trije pa strugo oz. izvir. Za lažjo primerjavo meritev smo ponekod vzorčna mesta glede na njihove lastnosti združili v skupini »PONORI« in »STRUGE«.

Vzorčna mesta:

- Struga 1 ali S1,
- Struga 2 ali S2,
- Izvir Ljubije ali IZV,
- Ponor 1 ali P1,
- Ponor 2 ali P2.

Naše ocene monitoringa na povirju Ljubije niso podane za celotno vodno telo, temveč za vzorčno mesto, za kar je potrebna dobra reprezentativna mreža vzorčnih mest. Za vzorčna mesta na kraških vodonosnikih so najbolj primerni izviri in vodnjaki. Kemijsko stanje vodnih teles pa se določi s povprečnim letnim izračunom vrednosti parametrov, pri trdoti vode se za parameter uporabljajo hidrogenkarbonati (Ambrožič in sod., 2008).

Spremljali smo različne fizikalno kemijske parametre: temperaturi zraka in vode, pH vode, električno prevodnost, motnost, trdoto, koncentracijo nitratov in pretok. Ti parametri so bili kazalniki vodno ekološkega stanja območja.

V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na primerjavo metod merjenja trdote vode. Uporabili smo tri različne pristope za določevanje trdote vode, dve neposredni in eno posredno, ter jih poskusili med sabo primerjati glede na zanesljivost, ponovljivost, uporabnost in natančnost:

- ✓ hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox (v nadaljevanju hitri test EcoLabBox),
- ✓ hitri kivetni test LCK Hach Lange in spektrofotometer Hach Lange DR/3900 (v nadaljevanju hitri kivetni test LCK 327),
- ✓ merjenje prevodnosti s prenosnim merilnim sistemom Vernier LabQuest2 in ustrezno sondo (v nadaljevanju sistem Vernier LabQuest).

Na samem terenu smo uporabili hitri test EcoLabBox in sistem Vernier.

4.1. Hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox

Hitri test EcoLabBox (slika 8) se uporablja za hitro določanje trdote vode na terenu. Meritve smo izvajali po navodilih proizvajalca. Plastično kiveto smo napolnili z vzorcem do oznake in dodali prvi reagent GH-1 – dve kapljici v odmerjen vzorec vode v epruveti, ki smo ga rahlo stresali, dokler se raztopina v vodi ni obarvala rožnato. Nato smo dodali še reagent 2 (GH-2) – po kapljicah, da je prišlo do zelene barvne spremembe. Test deluje tako, da štejemo kapljice dodanega GH-2 do spremembe barve; več, kot ga dodamo, kasnejša kot je barvna sprememba, višja je trdota vode.

Izvedba tako lahko traja različno dolgo, sploh pri merjenju zelo trde vode (preglednica 1), saj je treba v epruveto z vzorcem in vmešanim GH-1 po kapljicah odmeriti reagent GH-2, kar v primeru zelo trde vode lahko pomeni tudi več kot 30 kapljic. Vsaka kapljica pa pomeni eno nemško trdotno stopinjo.



Slika 8: Hitri terenski kolorimetrični test EcoLabBox. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)

4.2. Hitri kivetni test LCK 327 Hach Lange in spektrofotometer Hach Lange DR/3900

V laboratoriju smo trdoto vode izmerili z uporabo hitrih kivetnih testov LCK 327 (slika 9) in spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 (slika 10). S pomočjo te naprave smo določili skupno trdoto vode in koncentracije magnezijevih in kalcijevih ionov. V kivetah je že odmerjen reagent, ki smo mu dodali predpisano količino vzorca. Za pravilno uporabo posameznih kivet so priložena navodila. Navodila so enostavna in lahko sledljiva, saj so v slikovni obliki, na notranji strani embalaže posameznih kivet (slika 9).

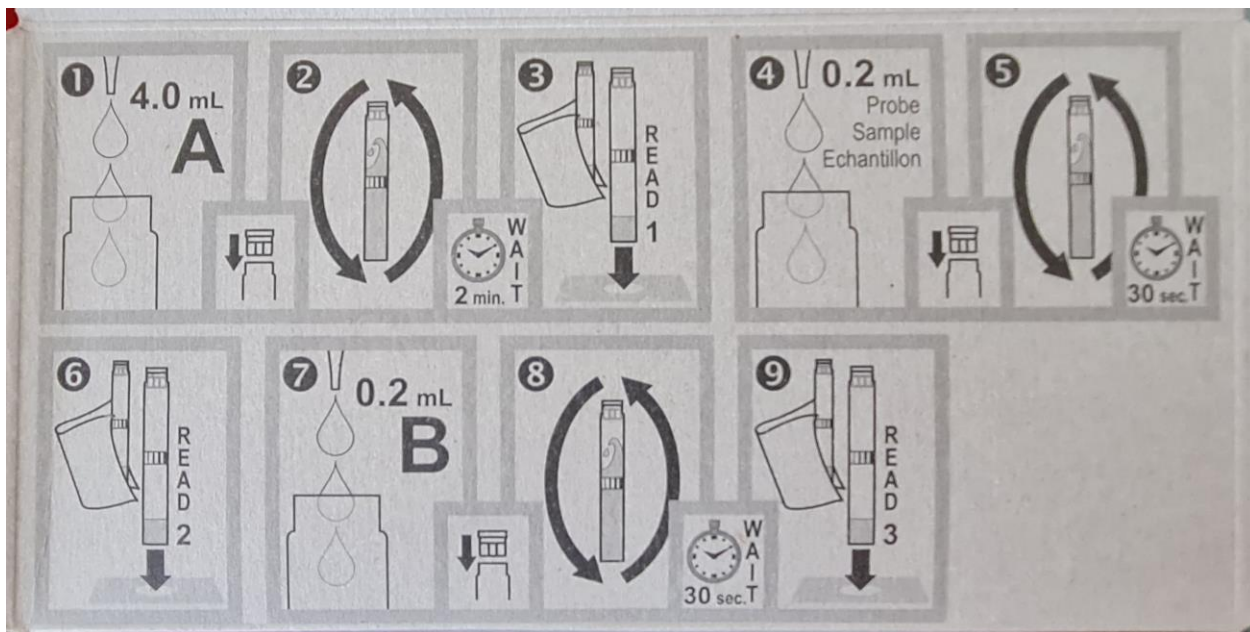
V laboratoriju smo z elektronskim spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 analizirali vodo (Slika 10). Naprava je dokaj enostavna za uporabo:

- pri pripravi vzorca se skrajšajo koraki upravljanja in se omogoča natančno odmerjanje vzorca in indikatorja;
- analiza vzorca poteka s samodejnim prepoznavanjem testa v kivetah ob pomoči laserja;
- rezultate je mogoče dokumentirati v napravo, kar omogoča možnost upravljanja z različnimi podatki.

Meritve vsebnosti Mg^{2+} , Ca^{2+} ionov in trdote vode, ki smo jih merili v laboratoriju, je bilo enostavno izvesti. Morebitne napake nastanejo pri pipetiranju pravilne količine vzorca vode in reagentov A in B.

Postopek testiranja trdote vode s hitrimi kivetnimi testi in spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 poteka tako, da v kiveto odmerimo 4 ml reagenta A, pretresemo in pustimo stati 2 minuti. Po potečenem času kiveto obrišemo s čisto krpo (da na kiveti ni morebitnih prašnih delcev, ki bi preprečili natančno branje laserja), jo prvič vstavimo v spektrofotometer in ko nas ta obvesti, da je končal s testiranjem, kiveto odstranimo in vanjo odmerimo 0,2 ml vzorca vode, pretresemo in pustimo stati 30 sekund. Kiveto po tem času ponovno obrišemo in jo vstavimo v spektrofotometer na testiranje. Po opravljenem testu v kiveto odmerimo še 0,2 ml reagenta in po 30 sekundah kiveto še zadnjič vstavimo v napravo. Po opravljenem testu nam spektrofotometer poda rezultate trdote vode merjenega vzorca.

Opisani postopek smo ponovili za vseh pet vzorčnih mest. S podatkovno bazo, ki se shranjuje v sistemu Clarus, pa je bilo mogoče preveriti podatke iz prejšnjih analiz.



Slika 9: Navodila za uporabo kivetnih testov LCK 327. (Vir Aleksandra Lubej, 2023)



Slika 10: Spektrofotometer Hach Lange DR/3900 in shranjen zapis meritve s testom LCK 327. (Lasten vir, 2023)

4.3. Merjenje prevodnosti s prenosnim merilnim sistemom Vernier LabQuest2 in ustrezno sondo

Digitalni sistem Vernier LabQuest2 (slika 11) in ustrezno sondo (slika 12) smo uporabili po navodilih proizvajalca. Sondo smo preko USB-C kabla priklopili na merilnik, ki sondo avtomatsko prepozna in na zaslonu izpiše parameter in enoto, ki jo merimo. Sondo smo nato potopili v vzorec ter počakali približno 30 sekund, da smo izmerili stabilno vrednost električne prevodnosti v $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Pri uporabi sistema LabQuest2 in sond pa je treba paziti, da so sonde pred in po uporabi očiščene z deionizirano vodo, saj drugače lahko pride do medsebojne kontaminacije vzorcev. Računalnik po primerni kalibraciji hitro pokaže natančne vrednosti posameznih parametrov, zato je bil računalnik na terenu nepogrešljiv.



Slika 11: Prenosni računalnik z elektrodnim sistemom Vernier LabQuest2. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)



Slika 12: Vernier sonda za merjenje prevodnosti vode. (Vir: Aleksandra Lubej, 2023)

5 REZULTATI Z DISKUSIJO

Na petih mestih (S1, S2, IZV, P1 in P2) zajema smo v okviru celotne raziskave spremljali fizikalno-kemijske parametre, kot so temperatura ($^{\circ}\text{C}$), motnost (NTU – nephelometric turbidity unit), električna prevodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$), trdota vode ($^{\circ}\text{dH}$) ter vsebnost magnezijevih (Mg^{2+}) in kalcijevih (Ca^{2+}) ionov (mg/l) (Priloge I-V). V diplomskem delu smo se osredotočili zgolj na merjenje trdote vode, zato sem v nadaljevanju uporabila in uredila zbrane podatke za trdoto vode, vsebnost Mg^{2+} in Ca^{2+} ionov (preglednica 4) in prevodnost.

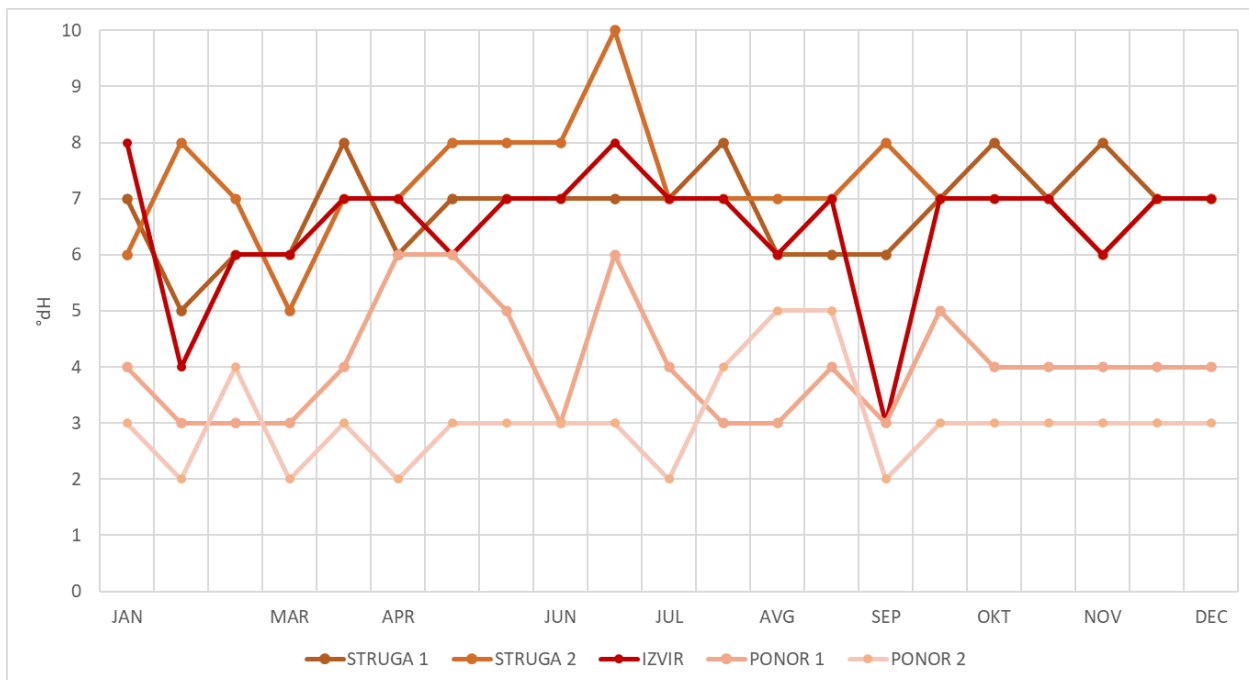
5.1. Primerjava izmerjene trdote vode na terenu in v laboratoriju

Merjenje trdote vode s testom LCK 327 in spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 je pokazalo bolj natančne in zanesljive rezultate. Medtem ko je hitri terenski test EcoLabBox podal manj natančno vrednost stanja trdote vode, je testiranje s kivetnimi testi LCK 327 preko spektrofotometra podalo natančne vrednosti trdote vzorca vode, in sicer na dve decimalki natančno. Ugotovili smo, da je merjenje trdote vode s hitrim testom še zmeraj dovolj natančen pristop za uporabo v raziskovalnih študijah, če trdota vode ni glavni namen raziskovanja oz. je le sekundarni kazalnik za druge parametre ali opis področja. V kolikor pa v raziskavi potrebujemo zelo natančne podatke, pa je uporaba LCK 327 testov veliko bolj primerna. Hkrati nam ob podatku o skupni trdoti vode test poda tudi podatke o koncentracijah ionov kalcija in magnezija (preglednica 4), česar nam terenski test EcoLabBox ne omogoča. Koncentracije ionov imajo pri meritvi dodano vrednost, saj lahko na podlagi razmerij koncentracije obeh ionov sklepamo o geološki zgradbi območja, reliefu, razredu tal, padavinskih razmerah itd.

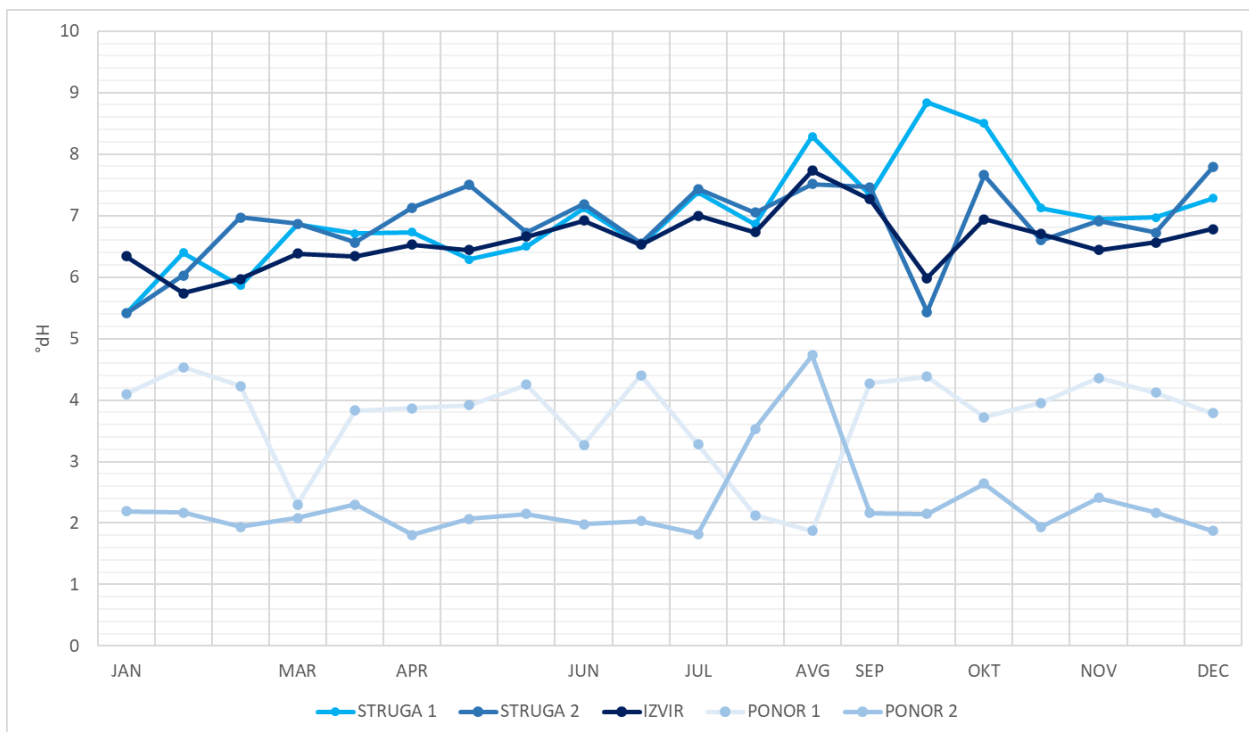
Preglednica 4: Izmerjena povprečna mesečna vsebnost kalcijevih in magnezijevih ionov na izbranih vzorčnih mestih.

Mesečno povprečje (mg/L)	STRUGA 1		STRUGA 2		IZVIR LJUBIJE		PONOR 1		PONOR 2	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Januar	32,05	6,12	31,30	5,78	33,35	5,90	18,85	7,23	6,66	5,40
Februar	32,50	5,71	39,80	5,98	34,70	4,85	21,40	5,18	7,01	4,17
Marec	37,85	6,41	37,45	6,34	36,00	5,69	14,50	4,49	7,95	5,43
April	36,55	6,01	37,90	8,63	37,10	5,58	19,00	4,49	7,95	3,59
Maj	36,70	5,87	38,10	6,00	37,35	5,63	20,95	5,34	8,62	3,86
Junij	39,10	5,79	39,45	5,71	39,35	5,22	19,45	4,80	7,74	3,99
Julij	40,00	6,51	40,00	7,08	39,90	5,49	13,15	3,70	10,91	4,96
Avgust	43,70	7,40	28,15	6,13	44,20	6,64	15,23	4,99	16,41	4,95
September	39,35	6,13	34,55	6,95	38,20	5,49	22,90	4,99	7,87	4,53
Oktober	39,10	5,89	42,30	5,20	38,75	5,98	17,60	5,91	7,42	5,42
November	39,85	5,92	39,25	5,67	37,95	5,09	21,65	5,21	8,77	4,58
December	7,28	5,78	44,10	6,97	40,90	4,52	19,60	4,50	7,56	3,52

Meritve trdote vode na 5 vzorčnih mestih skozi celotno leto z uporabo obeh pristopov so prikazane na slikah 13 in 14. Meritve s terenskim testom EcoLabBox so prikazane z oranžno barvo, tiste s kivetnim LCK 327 testom pa z modro barvo. Ponori so v svetlejših barvnih odtenkih, struge pa v temnejših. Kljub zaokrožanju rezultatov hitrega testa (slika 13) se še zmeraj vidijo podobnosti z rezultati spektrofotometričnih meritev (slika 14). Pri obeh primerih se lahko opazi očitna razlika pri izmerjeni trdoti vode na vzorčnih mestih ponorov v primerjavi s strugami in izviro, pri čemer je trdota vode na ponorih nižja kot v strugah ter izviro Ljubije (sliki 13 in 14).

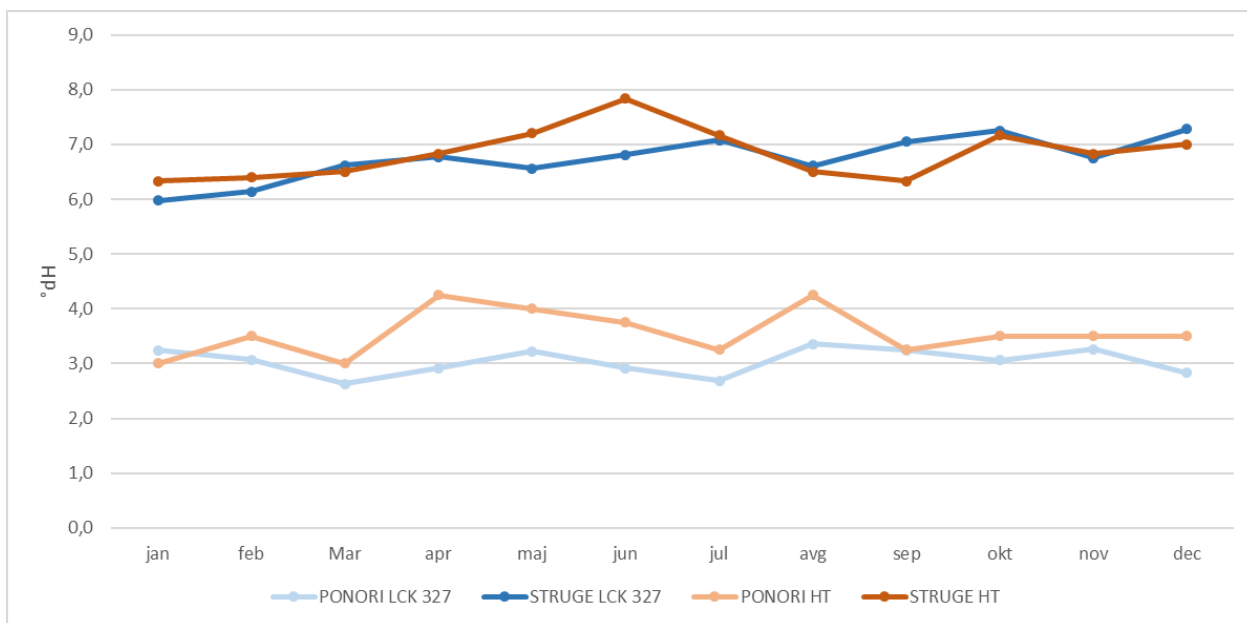


Slika 13: Prikaz izmerjene trdote vode z EcoLabBox



Slika 14: : Prikaz izmerjene trdote vode z LCK 327.

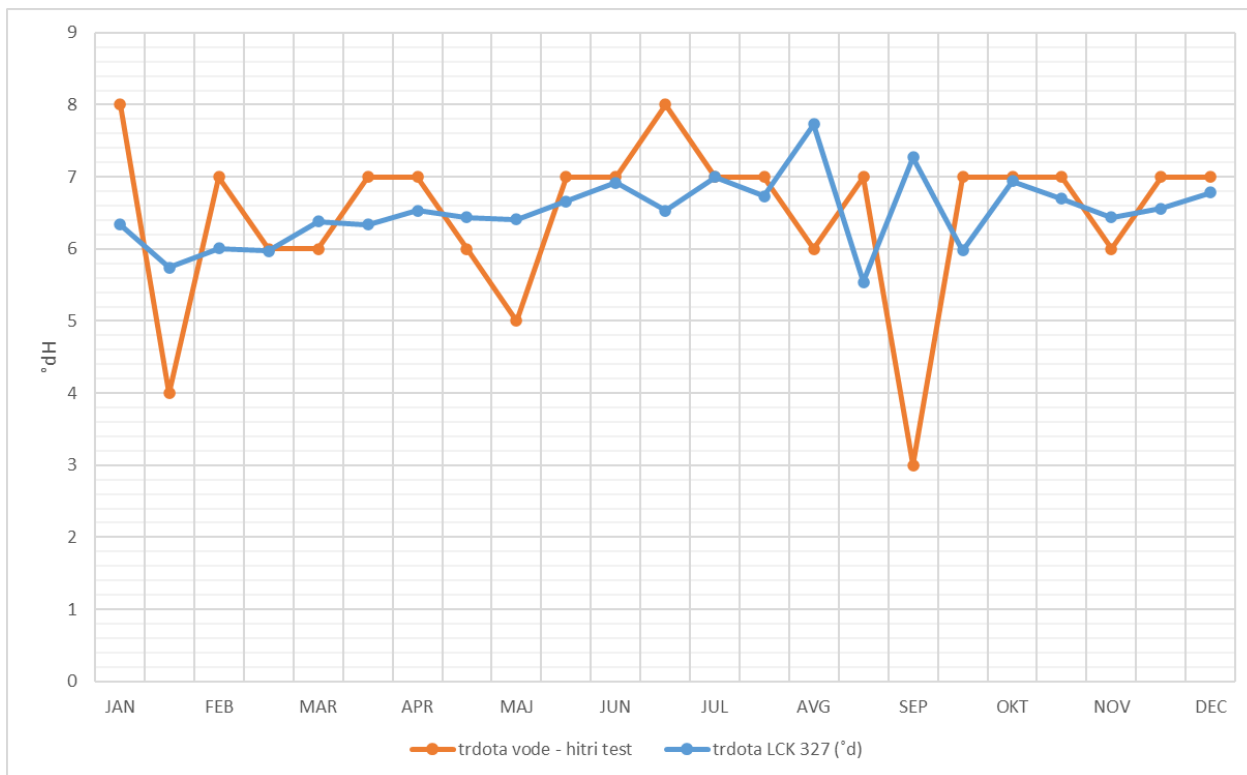
Za lažjo primerjavo in prikaz obeh metod smo vzorčna mesta združili v dve skupini – ponore in struge (slika 15).



Slika 15: Primerjava izmerjene trdote vode med ponoroma ter strugami glede na uporabljeno metodo (EcoLabBox in LCK 327).

Ob primerjavi letne izmerjene trdote vode med obema metodama (slika 15) smo opazili bistvene razlike med ponori, ki tečejo po magmatskih kamninah in strugami, ki kot podtalnica tečejo po apnenčastih tleh. Bistvene razlike med kivetnimi testi, izvedenimi v spektrofotometru, ter izvedenim hitrim testom na terenu, se kažejo le v točnosti podatkov. Končna primerjava rezultatov nam je pokazala, da sta izbrani metodi dobro primerljivi glede na končne rezultate – opazi pa se bistvena razlika med izmerjenimi trdotami med ponori ter strugami.

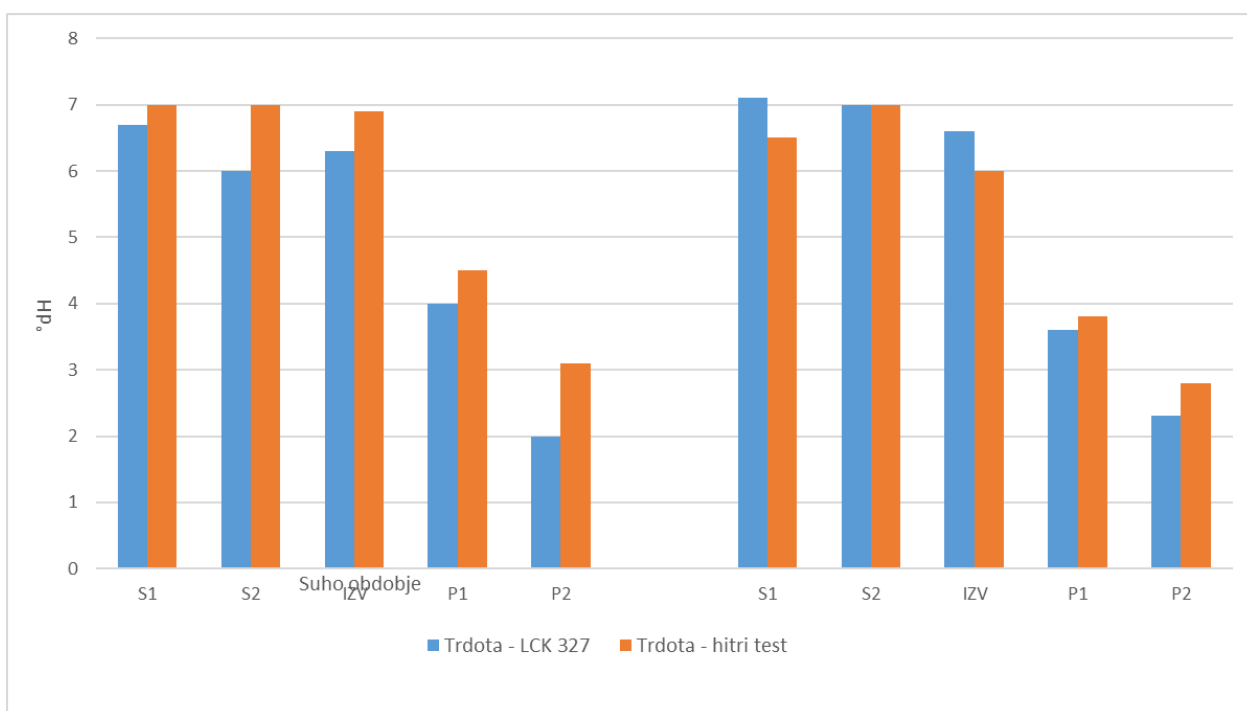
Medtem ko so se rezultati hitrega testa EcoLabBox gibali med 3 °dH in 8 °dH, je spektrofotometer s kivetnimi testi LCK 327 podajal rezultate v razponu med 5,6 °dH in 7,8 °dH. Po pregledu podatkov je povprečna razlika med testoma na vseh petih vzorčnih mestih znašala malo več kot eno nemško stopinjo (slika 16).



Slika 16: Letna primerjava metod za merjenje trdote vode (EcoLabBox in LCK 327) na točki izvir Ljubije.

Meritve smo na vseh izbranih lokacijah izvajali 2-krat mesečno, v suhem in mokrem obdobju. Zanimalo nas je, ali je trdota vode odvisna od količine padavin na tem območju (slika 17). Za posamezno lokacijo (S1, S2, IZV, P1 in P2) smo izračunali letne povprečne vrednosti v suhem in mokrem obdobju in jih prikazali za posamezno vzorčno mesto in z uporabo obeh metod (modri stolpci in oranžna trendna črta). Pri izvedbi kivetnih testov LCK 327 smo opazili rahlo odstopanje v trdoti vode. Vendar je bilo to odstopanje minimalno, s povprečnim povečanjem za 0,32 °dH v mokrem obdobju, v primerjavi s suhim obdobjem.

V primeru testa EcoLabBox je razlika v enakem razmerju znašala 0,48 °dH. Glede na to, da je vrednost trdote vode lahko izmerjena z več kot 30 °dH, lahko zaključimo, da v našem primeru padavine niso vplivale na trdoto vode. Razlika v izmerjeni trdoti vzorcev v mokrem obdobju je bila namreč za 0,32 °dH višja kot v suhem obdobju.



Slika 17: Letna povprečna trdota vode izmerjena z različnima metodama v suhem ter mokrem obdobju

Pri uvrščanju vode na vzorčnih mestih v trdotne razrede pa pomembnejših razlik nismo opazili. Meritve se ne razlikujejo tako močno, da bi prišlo do odstopanj v posameznih trdotnih razponih. Na koncu smo lahko pri obeh metodah struge umestili v trdotni razred mehke vode, ponora pa v razred zelo mehke vode (preglednica 5).

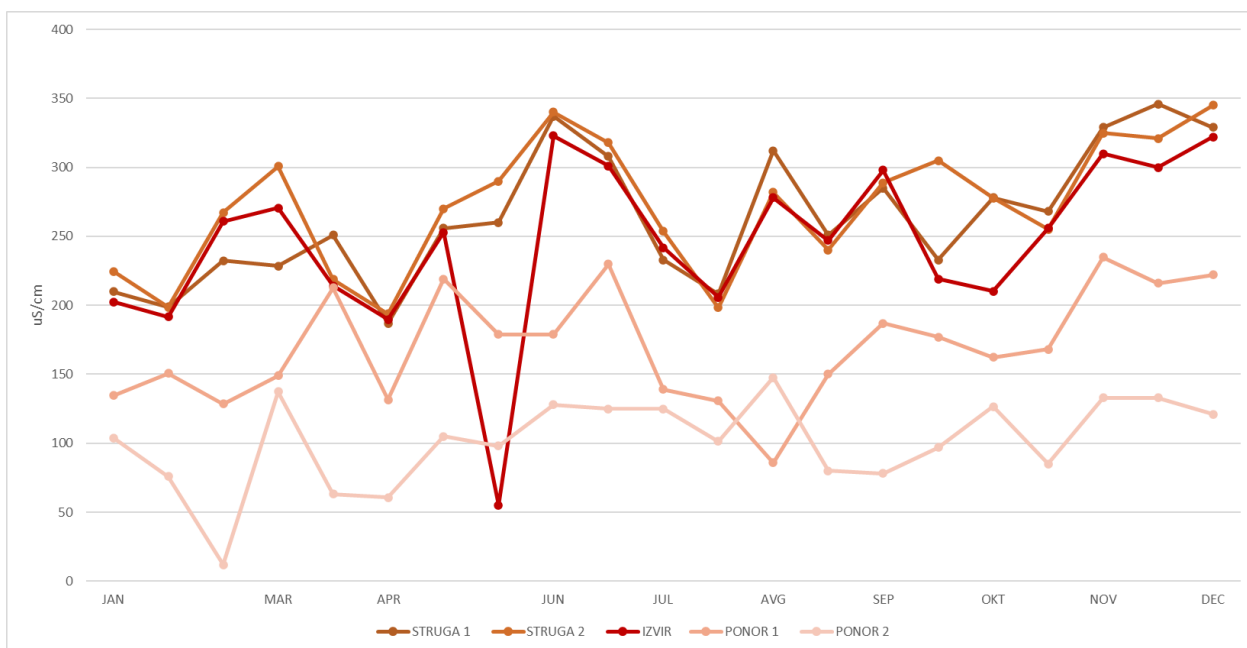
Preglednica 5: Umestitev pridobljenih trdot vode s kivetnim testom LCK 327 in EcoLabBox v trdotne razrede.

	Kivetni test LCK 327			EcoLabBox hitri test		
	Suho	Mokro	<i>Trdotni razred</i>	Suho	Mokro	<i>Trdotni razred</i>
Struga 1	6,7	7,1	Mehka voda	7,0	6,5	Mehka voda
Struga 2	6,0	7,0	Mehka voda	7,0	7,0	Mehka voda
Izvir Ljubije	6,3	6,6	Mehka voda	6,9	6,0	Mehka voda
Ponor 1	4,0	3,6	Zelo mehka voda	4,5	3,8	Zelo mehka voda
Ponor 2	2,0	2,3	Zelo mehka voda	3,1	2,8	Zelo mehka voda

5.2. Električna prevodnost

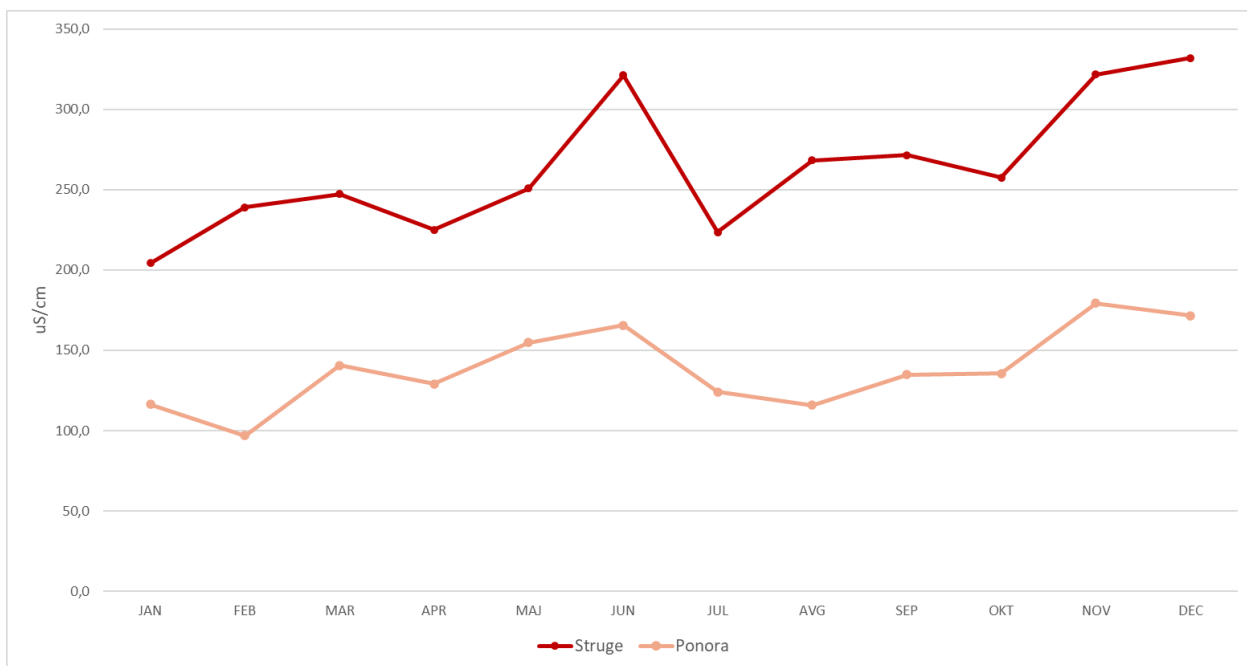
Električno prevodnost smo na terenu merili s pomočjo prenosnega merilnega sistema Vernier LabQuest2 in ustrezno sondo. To je pomembno zato, ker je trdota vode lahko prikazana tudi z električno prevodnostjo. Več, kot je raztopljenih mineralov v vodi, bolj je ta prevodna oz. bolj, kot je voda trda, višjo prevodnost ima. V Uredbi o pitni vodi je zgornja mejna vrednost za prevodnost zastavljena na 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pri 20 °C (Uredba o pitni vodi, 2023).

Električno prevodnost smo merili na vseh petih vzorčnih mestih. Slika 18 prikazuje letni trend po vzorčnih mestih. Opazili smo povečanje električne prevodnosti po ponovnem pojavu vode na površju. To je razvidno iz podatkov z vzorčnih mest S1, S2 in IZV v primerjavi z obema ponoroma.



Slika 18: Letni prikaz električne prevodnosti.

Razliko med ponori in strugami smo prikazali na slikah 18 in 19. Na sliki 18 se zelo jasno opazi, da je v ponorih, ki so višje ležeči, koncentracija raztopljenih delcev nižja kot v strugah, ki so geografsko nižje ležeče in je voda s svojim podzemnim tokom stekla skozi kamnine. Na sliki 19 pa lahko vidimo prikazano razliko v letnem povprečju izmerjene prevodnosti glede na struge in ponora. Povprečna razlika v prevodnosti med ponoroma in strugami je na mesečni ravni znašala 124,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Slika 19: Prikaz povprečne letne razlike v prevodnosti.

Preglednica 6 na splošno prikazuje, kakšna je povezava med izmerjeno vrednostjo električne prevodnosti in trdoto vode oz. v kakšen trdotni razred lahko vodo umestimo na podlagi izmerjene vrednosti električne prevodnosti (Medmrežje 10).

Preglednica 6: Prevodnost, podana v trdoti vode. (Povzeto po: Medmrežje 10)

Prevodnost ($\mu\text{S/cm}$)	Trdota ($^{\circ}\text{dH}$)	Razred
0–70	0–4	Zelo mehka
70–150	4–8	Mehka
150–250	8–14	Rahlo trda
250–320	14–18	Zmerno (srednje) trda
320–420	18–24	Trda
Nad 420	Nad 24	Zelo trda

S pomočjo preglednice 6 smo nato za vseh pet vzorčnih mest splošno določili, kakšna je trdota vode glede na prevodnost vzorcev ter ali se le ta ujema z dejansko izmerjeno trdoto vode. Podatke smo razdelili na suho obdobje vzorca in mokro obdobje vzorca ter za vsako skupino podatke predstavili v preglednicah 7 in 8.

Preglednica 7: Primerjava med prevodnostjo in dejansko trdoto vode v suhem obdobju vzorčenja.

Vzorec v <u>suhem</u> obdobju	El. prevodnost ($\mu\text{S/cm}$)	Razred na snovi prevodnosti	Razred Na osnovi kivetnih testov
<i>Struga 1</i>	258	Zmerno (srednje) trda	Mehka
<i>Struga 2</i>	261	Zmerno (srednje) trda	Mehka
<i>Izvir Ljubije</i>	246	Rahlo trda	Mehka
<i>Ponor 1</i>	183	Rahlo trda	Mehka
<i>Ponor 2</i>	101	Mehka	Zelo mehka

Po pregledu podatkov prevodnosti in dejanske trdote vode za posamezna vzorčna mesta v suhem obdobju smo prišli do ugotovitve, da se glede na električno prevodnost vzorčna mesta razlikujejo bolj kot glede na izmerjeno trdoto vode. Električna prevodnost je v primerjavi z dejansko trdoto vode odstopala za en razred trdote vode. Če bi trdoto vode merili na podlagi prevodnosti, bi v tem primeru S1 in S2 spadala v razred zmerno oz. srednje trde vode, Izvir Ljubije v razred rahlo trde vode in P2 v razred mehke vode. Dejansko izmerjena trdota vode pa nam je v primeru hitrega testa in kivetnega testa s spektrofotometrom podala enake rezultate trdote vode, zaradi česar so S1, S2 in Izvir Ljubije bili uvrščeni v razred mehke vode. P2 pa je v razredu zelo mehke vode.

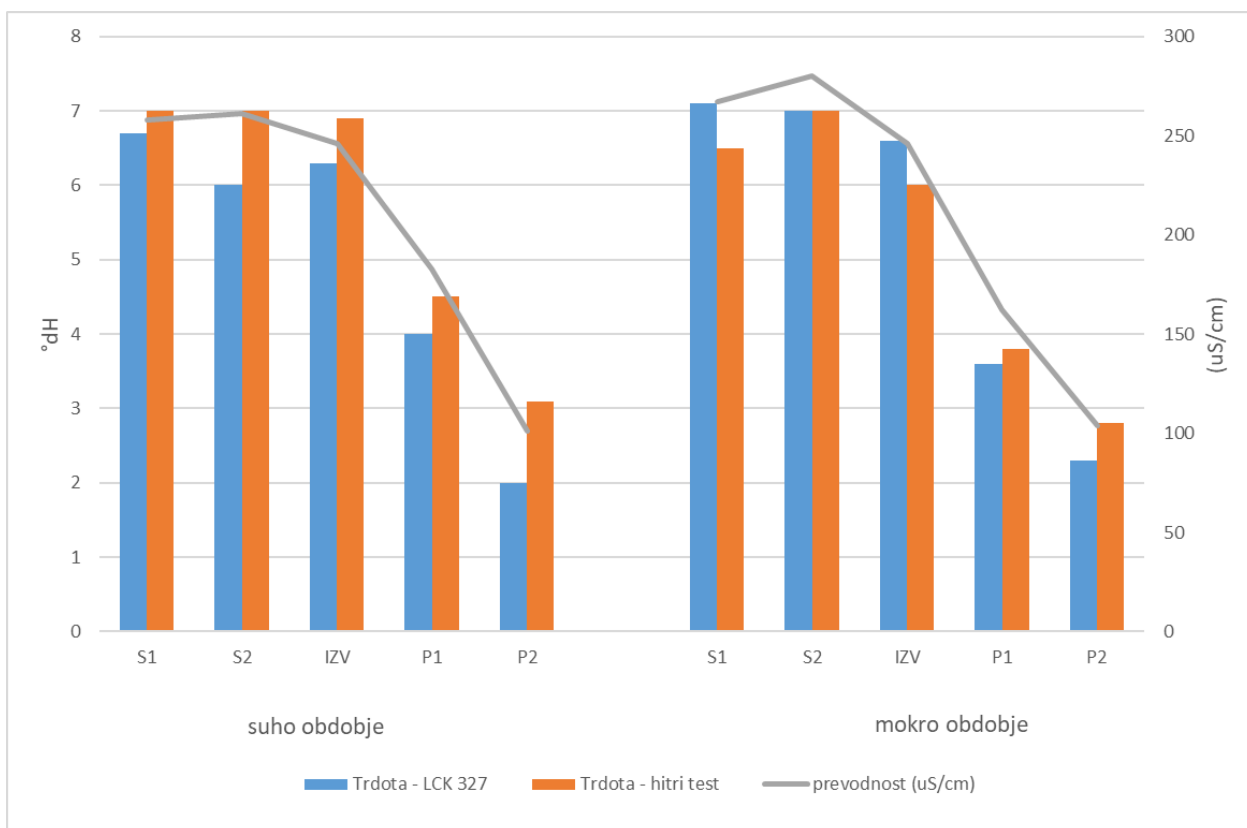
V primeru P1 pa je prišlo do treh različnih vrednosti pri izračunu letnega povprečja za suho obdobje. Glede na električno prevodnost se je P1 uvrstil v rahlo trdo vodo, medtem ko je hitri test podal trdoto vode s 4,5 °dH, kar pomeni razred mehke vode, kivetni test pa 4 °dH, kar pomeni zelo mehko vodo. Ker sta si vrednosti trdote vode dokaj blizu smo P1 uvrstili v razred mehke vode.

Preglednica 8: Primerjava med prevodnostjo in dejansko trdoto vode v mokrem obdobju vzorčenja. (Lasten vir, 2023)

Vzorec v <u>mokrem</u> obdobju	Prevodnost (µS/cm)	Razred na osnovi prevodnosti	Razred Na osnovi kivetnih testov
<i>Struga 1</i>	267	Zmerno (srednje) trda	Mehka
<i>Struga 2</i>	280	Zmerno (srednje) trda	Mehka
<i>Izvir Ljubije</i>	246	Rahlo trda	Mehka
<i>Ponor 1</i>	162	Rahlo trda	Zelo mehka
<i>Ponor 2</i>	104	Mehka	Zelo mehka

Ob pregledovanju podatkov za mokro obdobje vzorčenja se je pokazalo, da so povprečne vrednosti električne prevodnosti v enakih razredih kot tiste, izmerjene v suhem obdobju, to pomeni S1 in S2 v razredu zmerno trde vode, IZV ter P1 v razredu rahlo trde vode in P2 v razredu mehke vode. Specifična testa za trdoto sta S1, S2 in IZV postavila v razred mehke vode, P1 in P2 pa sta v razredu zelo mehke vode.

Električna prevodnost se je tako v povprečju uskladila z izmerjeno povprečno trdoto vode v suhem in v mokrem obdobju vzorčenja, izmerjeno z obema neposrednima metodama (slika 20). Vidne so sicer zanemarljive razlike, pri katerih je bila prevodnost v suhem obdobju vzorčenja nižja kot zanesljivejša izmerjena trdota vode s spektrofotometrom. Predvidevamo, da je razlog za razliko manjši pretok vode, kar pomeni manj intenzivno raztapljanje mineralov v vodi in nižjo prevodnost. V mokrem obdobju je bila tako prevodnost višja, saj je pretok vode v podtalnici bil večji. V povprečju je bila v mokrem obdobju prevodnost vode enkrat večja kot tista v suhem obdobju – na vseh vzorčnih mestih. Preglednica 9 (povzeta po prilogi VI) prikazuje povprečna odstopanja rezultatov pri uporabljenih metodah za merjenje trdote vode in prevodnosti vode v mokrem in suhem obdobju. Za primer lahko vzamemo vzorčno točko Struga 1. Trdota, izmerjena s hitrim testom LCK 327, je pokazala, da je bila trdota vode v mokrem obdobju za 5,6 % višja kot v suhem obdobju. S hitrim testom EcoLabBox smo izmerili 7,1 % višjo trdoto vode v suhem obdobju, pri merjenju prevodnosti pa smo opazili 3,3 % razliko med mokrim in suhim obdobjem.



Slika 20: Primerjava med električno prevodnostjo in trdoto vode v suhem in mokrem obdobju vzorčenja

Preglednica 9: Odstopanja izmerjenih rezultatov glede na uporabljeno metodo v mokrem in suhem obdobju merjenja

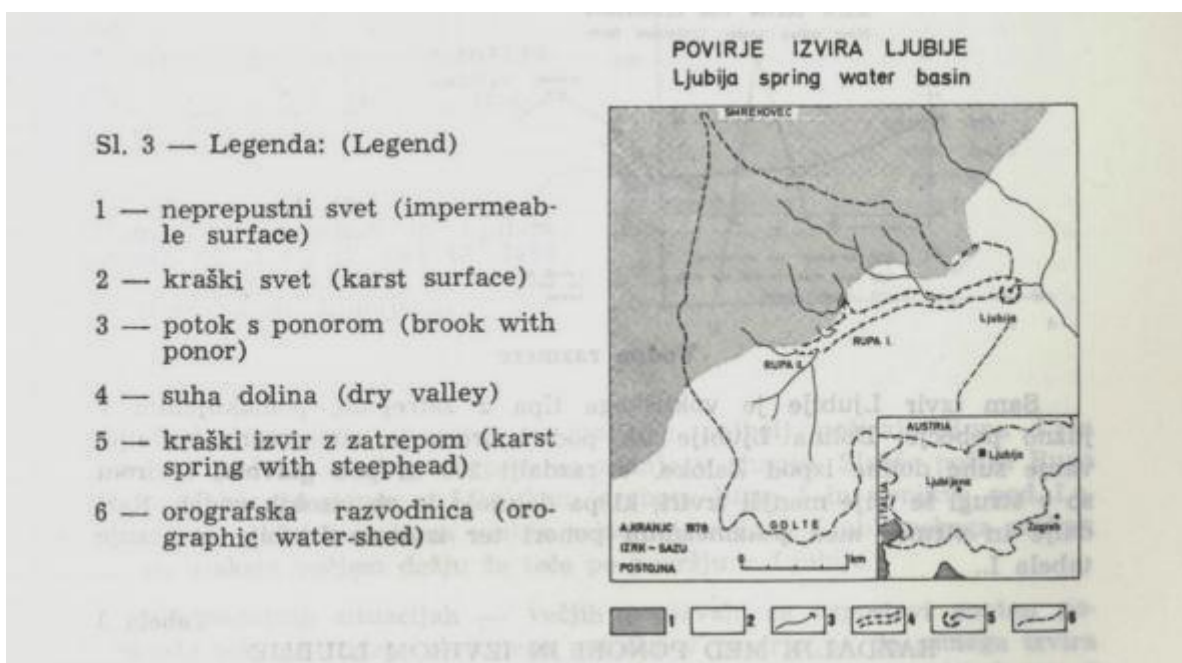
	S1	S2	IZV	P1	P2
Trdota – LCK 327	5,6 %	14,2 %	4,5 %	10 %	13 %
Trdota – hitri test	7,1 %	0 %	13 %	15 %	9,7 %
prevodnost (uS/cm)	3,3 %	6,7 %	0 %	11,5 %	2,8 %

V povprečju je bila trdota v mokrem obdobju za 7,8% višja kot v suhem.

Primerjava rezultatov analiz z raziskavo iz leta 1978

Andrej Kranjc je v svojem delu I. 1979 *“Kras v povirju Ljubije”* označil lego doline Zaloka med Smrekovcem na severu in Goltemi na jugu. Preko doline pa poteka Smrekovski prelom, ki po njegovih predvidevanjih razmejuje Karavanke od Savinjskih Alp, od njega se v vznožju Boskovca prav tako odcepi Šoštanjski prelom. Smrekovski prelom je tudi petrografska (mineralna in kemična sestava kamnin – Fran.si) meja, na severu so magmatske kamnine, ki jih pretežno sestavljajo tufiti, medtem ko na jugu tla sestavljajo apnenci Boskovca, to sta prej omenjena temno sivi do črni, drobno plastovit in naguban, ter svetli apnenec, ki pa je debelo plastovit in masiven.

Ob sliki 21 je Kranjc zabeležil, da na nepropustnem površju, ki spada pod smrekovsko ozemlje, prevladujeta dva izvira (P1 in P2). Glede na apnenčaste tvorbe, najdene v povirju Ljubije, pa je sklepal, da je to območje zgolj topografska ločnica. Predvidel je veliko verjetnost, da Ljubijska dolina sega čez meje svojega znanega ozemlja, kar kaže na celo večjo velikost, kot je bilo takrat ocenjeno. Vode s površja planote Golte in okoliškega razvodja se združijo in pritečejo v izvir Ljubije (Kranjc, 1979).



Slika 21: Topografska karta povirja izvira Ljubije (Vir: Kranjc, 1979)

Kranjc je v svojem delu vodo opazoval le nekajkrat in ocenil, da voda, ne glede na kraške značilnosti, sodi med "neznatno mineralizirane vode". Za vodo, ki teče skozi apnenec, je ocenil, da ima zelo nizko tako skupno kot karbonatno trdoto, saj njegove meritve vode v povprečju znašajo manj kot 3 °dH. Tudi kraški izvir Ljubije je po njegovih besedah imel dokaj mehko vodo, saj je njena trdota znašala med 6,3 °dH in 6,6 °dH. V preglednici 9 se lahko njegove ugotovitve lažje razberejo. Po njegovih besedah je korozija v podzemlju močna kljub nizkim trdotam vode.

Preglednica 10: Fizikalno-kemijske lastnosti vode iz l. 1978 (Vir: Kranjc, 1979)

FIZIKALNO-KEMIJSKE LASTNOSTI VODA (17. 5. 1978)								
Mesto vzorčenja	T° C	pH	cel. trd. v N°	karb. trd. v N°	Ca trd. v N°	Mg trd. v N°	zasičenost v %	kamninska osnova
Graben	6,7	7,7	1,65	1,68	1,45	0,20	15,3	silikatna
Libijski graben	7,6	7,8	1,85	1,82	1,45	0,40	19,6	silikatna
Rupa I	9,0	7,6	2,25	2,59	1,85	0,40	22,0	silikatna
Rupa II	5,8	8,0	2,45	2,10	2,05	0,40	27,7	silikatno-karbonatna
Pri koritu	6,6	8,3	10,20	9,17	9,55	0,65	163,2	karbonatna
Ljubija	6,6	8,1	6,05	5,67	5,50	0,55	81,6	silikatno-karbonatna

Pretok vode na izvira Ljubije je bil 100 l/s, drugod pa v povprečju 0,5 l/s. Ob večjih nalivih se na površju vzdolž doline pojavi enakomeren tok vode, ki je prisoten vse od P1 in P2 do izvira Ljubije (Kranjc, 1979).

Zaključimo lahko, da se rezultati iz l. 2020 in 1978 ujemajo po že omenjeni enačbi, kjer 1 °dH ustreza 1 mg CaO v 100 ml vode. Tako je na izvira povprečna kalcijeva trdota znašala 3,5 °dH, magnezijeva pa 0,6 °dH. Izmerjeni parametri so bili v našem primeru lažje, hitreje in natančneje izmerjeni kot tisti pred 42 leti.

6 SKLEPI

Z izdelavo diplomskega dela in s sodelovanjem v raziskavi “*Spremljanje vodno ekoloških razmer na območju doline Zaloka*” smo ugotovili, da se le-te na območju doline Zaloka med letoma 1978 in 2020 niso drastično spremenile. Trdota vode se skozi leta ni znatno povečala ali zmanjšala, kar pomeni, da so fizikalno-kemijske značilnosti območja doline Zaloka nespremenjene z vidika izbranih kazalnikov.

V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na meritve trdote vodnih virov ter med sabo primerjali tri metode njenega merjenja, posrednega ali neposrednega. Na kratko lahko zapišemo, da lahko glede na natančnost pridobljenih podatkov ocenimo, da so kivetni testi LCK 327 najbolj zanesljivi izmed treh testiranih metod, a hkrati cenovno najmanj ugodni. Pri izvedbi merjenja pa sta bili ključni natančnost, kljub enostavnosti postopka, in previdnost pri odmerjanju vzorca oz. reagenta, slednje so olajšala navodila v slikovni obliki.

Pri uporabi EcoLabBox pa sta prednosti nizka cena in enostavna uporaba. Po drugi strani pa prinaša tudi velik delež subjektivnosti, saj opazujemo spremembo barve, medtem ko jo pri LCK dejansko izmerimo oz. določimo kvantitativno. EcoLabBox je uporaben kot spremljajoč pripomoček, ki poda zaokrožene vrednosti trdote vode, saj ne omogoča določanja na decimalna mesta natančno, medtem ko je LCK 327 test natančen na dve decimalni mesti.

Pridobivanje podatkov o trdoti vode na podlagi meritev električne prevodnosti, pa po našem mnenju uporabo le v raziskovalne namene, predvsem če želimo rezultate le oceniti ali če druge možnosti na terenu nimamo. Na ta način ni smiselno preverjati trdote vode na vsakodnevni ravni, saj je zamudna in nenatančna za posameznika, predvsem z možnostjo uporabe mnogih hitrih testov. Glede cenovne dostopnosti je merjenje trdote vode s prevodnostjo vmesna možnost – ni predrago in ni cenovno najugodnejše.

Pred pričetkom raziskave smo si zadali dve hipotezi, ki ju sedaj po zbranih podatkih lahko tudi ovrednotimo.

Hipoteza 1: Različne metode merjenja trdote vode dajejo primerljive rezultate.

Med povzemanjem in primerjanjem rezultatov, pridobljenih na terenu ter v laboratoriju, lahko prvo hipotezo, ki trdi, da uporabljene metode merjenja trdote vode (s hitrim kolorimetričnim testom EcoLabBox, prenosnim merilnim sistemom Vernier LabQuest2 s premierno sondo in elektronskim spektrofotometrom Hach Lange DR/3900 s kivetnimi testi LCK 327) podajo primerljive rezultate, potrdimo (povzeto v preglednici 11).

Ob analizi smo namreč ugotovili, da se sicer pri merjenju trdote vode s hitrim testom EcoLabBox lahko zgodijo človeške napake (npr. preveč kapljic reagenta, subjektivna ocena barve ...), kot na primer pri odmerjanju posameznih komponent, potrebnih za potek reakcije v epruveti (pravilne količine vzorca oz. reagenta). Prav tako pride do večje porabe časa, sploh pri merjenju zelo trde vode. Merjenje trdote vode s hitrim testom EcoLabBox bi priporočali posameznikom, ki osebno želijo vedeti, kakšna je trdota vode v njihovem gospodinjstvu ter ali se ta sklada s predpisanimi vrednostmi. V znanstvene namene pa nam ta način poda le okvirno oceno trdote vode. Po lastnih izkušnjah lahko povemo, da je njihova slabost to, da niso popolnoma natančni in zanesljivi, saj lahko pride do napak pri merjenju barv oz. odmerjanju reagenta. Dobra stran hitrih testov pa sta cenovna ugodnost in enostavna uporaba.

Kljub naštetemu je hitri test dokaj zanesljiv pri odmerjanju trdote vode. V našem primeru se sicer ne more primerjati s spektrofotometrom Hach Lange DR/3900, a način merjenja s hitrim testom še zmeraj ne poda absurdnih rezultatov.

V primeru merjenja prevodnosti s pomočjo prenosnega računalnika LabQuest2 ter primerne sonde, se na rezultate lahko bolje zanesemo, saj je oprema po pravilni kalibraciji pripravljena za natančne teste na mestu vzorčenja. Z vmesnikom nismo neposredno merili trdote vode, ampak smo izmerili električno prevodnost, ki se z meritvami trdote vode sorazmerno ujema. A pomembno je poudariti, da lahko na podlagi izmerjene električne prevodnosti vodo umestimo le v trdotne razrede, ne moremo pa določiti natančne vrednosti trdote. Ali je metoda uporabna v študijah, je odvisno, kaj je njen cilj ali namen oz. ali nas zanima natančna vrednost, morda koncentracija ionov ali le trdotni razred.

Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom, pa so po našem mnenju najbolj zanesljive. Sicer smo omejeni na stacionarno merilno postajo v laboratoriju, a nam ta poda točne in na dve decimalni mesti natančne rezultate. To spektrofotometer doseže z dobro zastavljenimi in enostavnimi navodili, ki so podana v posamezni embalaži kivet, ki jih uporabljamo. Z uporabo spektrofotometra smo izmerili več parametrov – vsebnost Ca^{2+} in Mg^{2+} ionov ter skupno trdoto vode.

Preglednica 11: Primerjava določenih trdot oz. trdotnih razredov vode na posameznih vzorčnih mestih glede na uporabljeno metodo.

	Test EcoLABBox	Test LCK327	Prevodnost
Struga 1	Mehka	Mehka	Mehka
Struga 2	Mehka	Mehka	Mehka
Izvir Ljubije	Mehka	Mehka	Mehka
Ponor 1	Zelo mehka	Zelo mehka	Mehka
Ponor 2	Zelo mehka	Zelo mehka	Zelo mehka

Hipoteza 2: Trdota vode je odvisna od količine padavin predhodnih dni.

Hipotezo, da količina predhodnih padavin vpliva na izmerjeno trdoto vode, lahko zavržemo. Po primerjavi podobnosti podatkov za suho in mokro obdobje vzorčenja se trdota vode ni drastično spremenila pri nobenem od uporabljenih treh pristopov in na nobenem vzorčnem mestu. Razlika v vrednosti trdote vode je pri merjenju z LCK 327 ter EcoLabBox hitrim terenskim testom namreč znašala med 0,5 °dH in 1 °dH. Pri kategorizaciji trdote vode vzorčnih mest v trdotne razrede, v suhem ter v mokrem obdobju, ni bilo opaznih razlik. Meritve so pokazale tako minimalno odstopanje, da ni povzročilo nobenih razlik znotraj določenih razredov trdote. Na koncu smo lahko pri obeh metodah struge umestili v trdotni razred mehke vode, ponora pa v razred zelo mehke vode

Izmerjena trdota vode s pomočjo prevodnosti, v suhem in mokrem obdobju vzorčenja, je odstopala za en trdotni razred v primerjavi z meritvami LCK 327 ter EcoLabBox.

Raziskava o primerjavi metod za merjenje trdote vode je pomembna za nadaljnje preučevanje na področju povirja Ljubije, saj je izvir Ljubije pomemben vir pitne vode za prebivalce Šaleške doline. Z raziskavo se lahko vsak posameznik tako prepriča o zanesljivosti in o dostopnosti določenih načinov za merjenje trdote vode. Med raziskovanjem je prišlo do problema primerjanja trdote vode in prevodnosti. Ni bilo mogoče zaslediti specifičnih izračunov, navezanih na pretvarjanje prevodnosti v trdoto vode. Zaradi obilice primarnih podatkov in kasneje tudi večje količine dodatnih posplošenih podatkov so vrednosti v diplomskem delu pretežno povprečja podatkov v suhem in mokrem obdobju, polletnih podatkov ter celoletnih podatkov.

V prihodnje bi se lahko podrobneje raziskala način pretvarjanja prevodnosti v trdoto vode in povezava med pH vrednostjo ter trdoto vode. Tega v diplomskem delu nismo obravnavali zaradi pomanjkanja pretvorb iz pH v trdoto vode ali obratno.

POVZETEK

Voda je polarna anorganska spojina, pri sobni temperaturi je v tekočem stanju brez okusa in vonja. Je skoraj brezbarvna tekočina z rahlo modrim pridihom. V naravi je popolnoma čisto vodo nemogoče najti, saj so v njej raztopljene ali suspendirane različne snovi, kot so organske in anorganske molekule, ioni, soli, kisik in ogljikov dioksid ter potencialno tudi nekatera onesnažila. Tako voda velja za t. i. univerzalno polarno topilo.

Velika večina snovi, ki jih v vodi zasledimo, se v njej raztopijo, ko voda pride v stik s tlemi. Eden izmed parametrov, izmerjenih v vodi, je tako trdota vode, ki je odvisna od vsebnosti raztopljenih hidrojenkarbonatov. Poznamo začasno oz. prehodno trdoto (karbonatna trdota) in trajno trdoto (nekarbonatna trdota), ki sta anionski trdoti. Začasno trdoto enostavno odstranimo s prekuhavanjem, nastala oborina je vodni kamen ali kotlovec. Kalcijevi in magnezijevi ioni prispevajo h kationski trdoti. Za merjenje trdote vode se uporabljajo različne metode, od lahko dostopnih hitrih testov do profesionalnih kivetnih testov.

Namen in tema diplomskega dela sta bila primerjati različne metode merjenja trdote vode na predhodno že preučenem področju povirja Ljubije. Na terenu smo trdoto vode merili s hitrim kolorimetričnim testom EcoLabBox in električno prevodnost vode. Prevodnost, ki pa je prav tako kazalnik trdote vode, smo merili s prenosnim merilnim sistemom Vernier LabQuest2 in z ustrežno sondo. Na koncu smo v laboratoriju zbrane vzorce vode s petih lokacij (Struga 1, Struga 2, Izvir Ljubije, Ponor 1 in Ponor 2) testirali tudi s pomočjo spektrofotometra Hach Lange DR/3900 ter kivetnih testov LCK 327 Hach Lange, s katerimi smo lahko ob skupni trdoti vode izmerili še vsebnost kalcijevih in magnezijevih ionov.

Z opravljenim terenskim in laboratorijskim delom smo prišli do ugotovitve, da so metode merjenja trdote vode, ki smo jih uporabili, dobre vsaka za svoje področje oz. zahtevnost dela in pomembnosti podatka. S to trditvijo želimo povedati, da se rezultati med seboj sicer lahko primerjajo, a je pomembno vedeti, do katere mere želimo biti natančni. Najmanjšo natančnost smo lahko zagotovili pri merjenju trdote vode s hitrim testom EcoLabBox. Medtem ko je hitri test EcoLabBox primeren za posplošitev stanja trdote vode, so rezultati le približek dejanskemu stanju. Najboljše rezultate so podali kivetni testi LCK 327, ki so pokazali na dejansko stanje vode, pri čemer se je uporabilo lasersko skeniranje in neposredno merjenje vsebnosti izbranih ionov. V primeru merjenja trdote vode s pomočjo električne prevodnosti pa lahko zaključimo, da je sprejemljiva, a lahko določimo le trdotni razred vzorca, kar nam lahko v določenih raziskavah predstavlja dovolj dober podatek.

Rezultati so tako pokazali male razlike med testoma EcoLabBox in LCK 327, pri čemer je slednji podal natančnejše rezultate (na dve decimalni mesti natančno). Hitri test je še vedno primeren za uporabo v znanstvene namene, če trdota vode ni glavni namen raziskovanja vodnih vzorcev. Pri primerjanju prevodnosti vode s trdoto vode smo prišli do ugotovitve, da sta trdota in prevodnost dobro povezani med sabo. Izkazalo se je, da se prevodnost giblje skupaj s trdoto vode do te mere, da se v skrajnih primerih lahko prevodnost uporabi za sekundarni vir informacije o trdoti vode.

Postavili smo si tudi vprašanje o potencialni odvisnosti trdote vode od količine padavin v preteklih dneh. Raziskava je pokazala, da do drastičnih nihanj trdote vode na letnem merilu ni prihajalo. Nastale razlike pri merjenju z LCK 327 in EcoLabBox hitrim testom pa so bile zanemarljive in so v povprečju znašale od 0,5 °dH do 1 °dH na mesec.

Podobna raziskava je na območju v preteklosti že bila opravljena. Andrej Kranjc je v svojem delu l. 1979 "*Kras v povirju Ljubije*" prvič raziskal povirje Ljubije in prišel do podobnih rezultatov, kot smo jih mi zapisali v diplomskem delu. Kranjc je vodo na vzorčnih mestih preiskoval le nekajkrat, medtem ko smo jo mi opazovali dvakrat mesečno skozi celo leto. V povprečju so njegove meritve znašale manj kot 3 °dH, izvir Ljubije pa je po njegovih besedah, kljub kraškemu značaju tal, imel dokaj mehko vodo saj je le ta znašala med 6,3 °dH in 6,6 °dH. Rezultati iz l. 2020 ter 1978 se tako ujemajo. Na izviri je povprečna kalcijeva trdota znašala 3,5 °dH, magnezijeva pa 0,6 °dH.

SUMMARY

Water is a polar inorganic compound; at room temperature it is in a liquid state without taste or smell. It is an almost colorless liquid with a slight blue color. It is impossible to find completely pure water in nature, as various substances are dissolved or suspended in it; organic and inorganic molecules, ions, salts, oxygen and carbon dioxide and potentially some pollutants. Thus, water is considered a so-called universal polar solvent.

The vast majority of substances found in water dissolve in it when the water comes into contact with the ground. One of the parameters measured in water is water hardness, which depends on the content of dissolved hydrogen carbonates. Types of water hardness include temporary or transient hardness (carbonate hardness) and permanent hardness (non-carbonate hardness), which are anionic hardnesses. This is easily removed by boiling; the resulting precipitate is limescale. Calcium and magnesium ions contribute to cationic hardness. Various methods are used to measure water hardness, from readily available rapid tests to professional cuvette tests.

The purpose and topic of the diploma thesis is to compare different methods of measuring water hardness in the pre-examined area of the Ljubija spring. In the field, water hardness was measured with a quick EcoLabBox colorimetric test and the electrical conductivity of water. Conductivity, which is also an indicator of water hardness, was measured with a portable LabQuest2 measuring system with a suitable probe. Finally, the water samples collected in the laboratory from five locations (bed 1, bed 2, Ljubija spring, sink 1 and sink 2) were also tested with the help of a Hach Lange DR/3900 electronic spectrophotometer and Hach Lange LCK 327 cuvette tests, with which we specially measured water hardness and the content of calcium and magnesium ions.

Through field work and work in the laboratory, we came to the conclusion that the methods of measuring water hardness that we used are good for each of their areas. With this statement, we want to say that the results can be compared with each other, but it is important to know to what extent we want to be precise. The biggest deviation was found when measuring water hardness with the EcoLabBox rapid test. While the quick test is suitable for generalizing the water hardness status, the results are only an approximation of the actual condition. The best results were given by the LCK 327 cuvette tests, which exposed the actual state of the water, using laser scanning. In the case of measured water hardness with the help of conductivity, we can say that it is acceptable, but again it is necessary to ask how precise the results we want to achieve should be.

The results thus showed small differences between the EcoLabBox rapid test and the LCK 327, with the latter giving more accurate results. The rapid test is still suitable for scientific use, if water hardness is not the main purpose of investigating water samples. When comparing water conductivity with water hardness, we came to the conclusion that hardness and conductivity are well connected. Conductivity has been shown to co-vary with water hardness, to the extent that in extreme cases conductivity can be used as a secondary source of information on water hardness.

A question was also asked about the connection between water hardness and the amount of precipitation in the past days. The research showed that there were no drastic fluctuations in water hardness on an annual basis. The resulting differences when measuring with the LCK 327 and the EcoLabBox rapid test were negligible and on average ranged from 0.5°dH to 1°dH monthly.

A similar survey has already been conducted in the area in the past. Andrej Kranjc in his work I. 1979 "Karst in the headwaters of Ljubije" explored the headwaters of Ljubije for the first time and came to similar results as we wrote down in our thesis. Kranjc examined the water at the sample sites only a few times, while we observed it twice a month throughout the year. On average, his measurements amounted to less than 3 °dH, and according to him, the Ljubije spring, despite the karst nature of the soil, had fairly soft water, since the water hardness results amounted between 6.3 °dH and 6.6 °dH. Results from I. 2020 and 1978 thus match. At the spring, the average calcium hardness was 3.5 °dH, and magnesium 0.6 °dH.

VIRI IN LITERATURA

1. Medmrežje 1: preglednica 1 <https://www.kp-velenje.si/index.php/novice/330-trdota-vode-v-saleski-dolini>
2. Medmrežje 2: preglednica 2. Dostopno na: <https://www.filtri-za-vodo.si/trda-voda-problemi-in-resitve>
3. Medmrežje 3: „Od česa je odvisna trdota vode, trdota vode“ – Kraški vodovod Sežana d. o. o. Pridobljeno avgust 2021. Dostopno na: <https://www.kraski-vodovod.si/?stran=voda-trdota>
4. Medmrežje 4: „Trdota vode - Hydrovod d.o.o.“ Pridobljeno november 2020. Dostopno na: <https://www.hydrovod.si/trdota-vode.html>
5. Madmrežje 5: „Čarobna kapljica z mnogimi obrazi“. Pridobljeno november 2020. Dostopno na: <http://www2.arnes.si/~morel/voda/kaj.htm>
6. Medmrežje 6: „Določanje trdote vode“. Pridobljeno november 2020. Dostopno na: https://www.pef.uni-lj.si/fileadmin/Datoteke/Kemikum/Dokumenti/Dolo%C4%8Danje_trdote_vode_zbirka_eksperimentov.pdf
7. Medmrežje 7: „Trdota pitne vode“. Pridobljeno september 2021. Dostopno na: <https://www.kostak.si/arhiv-novic/739-trdota-pitne-vode-2.html>
8. Medmrežje 8: „Removal of Permanent Hardness of water | Definition, Examples, Diagrams“. Pridobljeno september 2021. Dostopno na: <https://www.toppr.com/ask/content/concept/removal-of-permanent-hardness-of-water-254502/>
9. Medmrežje 9: „Water Hardness and PH“, 24. oktober 2015. Pridobljeno julij 2023. Dostopno na:
10. <https://opentextbc.ca/ingredients/chapter/water-hardness-and-ph/>.
11. Medmrežje 10: „Water Hardness Measurements“. Pridobljeno julij 2023. Dostopno na: <https://www.ysi.com/water-hardness>.
12. Arhiv meritev: Opazovani in merjeni meteorološki podatki po Sloveniji. Agencija Republike Slovenije za okolje. Ljubljana, 2020. Dostopno na: <https://meteo.arso.gov.si/met/sl/archive/> Pridobljeno januar 2024
13. Amrožič S., Cvitanič I., Tehovnikar D.M., Gacin M., Grbovič J., Jesenovec B., ... Sodja E. (2008). Kakovost voda v Sloveniji. Ljubljana: Agencija RS za okolje. Pridobljeno julij 2023.

14. Ball, Philip. *Life's Matrix: A Biography of Water*. University of California Press, 2001. Pridobljeno Julij 2023. Dostopno na: https://books.google.si/books?id=vPVdHwpkfu0C&printsec=frontcover&hl=sl&source=gb_s_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
15. Špeh N., Bubik A., in Barborič B. „Vodnoekološke Razmere Na Območju Doline Zaloka“. *Geografski Vestnik* 93, št. 2 (31. december 2021): 57–71. Pridobljeno januar 2024. Dostopno na: <https://doi.org/10.3986/GV93203>.
16. Botkin D., Keller E. *Environmental Science: Earth as a Living Planet*, Wiley, New York, 9th Edition, 2011. Pridobljeno julij 2023.
17. Devetak I., Zupanc N., Vinko L., Slapničar M. (2019). Določanje trdote vode. Zbirka eksperimentov. Pridobljeno julij 2023.
18. Isaacs E.D., Shukla A., Platzman P.M., Hamann D.R., Barbiellini B., in Tulk C.A. (2000). Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 403–406. [Doi:10.1016/S0022-3697\(99\)00325-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00325-X). Pridobljeno julij 2023.
19. Kranjc A. (1979). Kras v povirju Ljubije. *Geografski vestnik*. Ljubljana. Geografsko društvo Slovenije. Str. 31 – 42. Pridobljeno julij 2023.
20. Momeni M., Gharedaghi z., Mehadi Amin M., Poursafa P. in Mansourian M. (2014). Does Water Hardness Have Preventive Effect on Cardiovascular Disease? *Int J Prev Med* 2014 Feb; 5(2): 159–163. Dostopno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3950737/>
21. *The Water Dictionary: A Comprehensive Reference of Water Terminology*. *American Water Works Association*, 2011. Pridobljeno julij 2023.
22. Gray, N. (2010). *Water Technology* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315276106> Pridobljeno julij 2023.
23. Monitoring in ocenjevanje površinskih in pozdernih voda v Sloveniji (referenčno gradivo v okviru poročanja v skladu z Vodno direktivo v letu 2016). *Agencija Republike Slovenije za okolje*. (ARSO) (2016). Ljubljana. Str. 14 Pridobljeno julij 2023.
24. Oposameznih parametrov na kratko. *Nacionalni inštitut za javno zdravje*. (NIJZ) (2014). Str. 14. Pridobljeno julij 2023.
25. Uredba o pitni vodi. *Parametri in mejne vrednosti parametrov*. (2023). [RS -2023-061-01848-OB~P001-0000.PDF \(uradni-list.si\)](https://www.uradni-list.si/1/objava.jsp?urlid=2023-061-01848-OB~P001-0000.PDF) Pridobljeno marec 2024.

7 VIRI SLIK, TABEL IN GRAFOV

Slika 1 : Širše raziskovalno območje Doline Zaloka. Medmrežje: <https://web.monolit2go.si/map>

Slika 2 : Prikaz vzorčne mreže na projektu »Spremljanje vodoekoloških razmer na območju doline Zaloka«. Medmrežje: <https://web.monolit2go.si/map>

8 PRILOGE

Priloga I : Povzetek meritev na vzorčnem mestu Struga 1

STRUGA 1		prevodnost vode (uS/cm)	trdota vode - hitri test	trdota LCK 327 (°d)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pH vode	T vode (°C)	
JAN	SUHO	1	209,9	7	5,41	28,8	5,93	6,9	6,7
	MOKRO	2	198,9	5	6,4	35,3	6,3	6,95	6
FEB	SUHO	3	207,7	6	5,9	32,4	5,88	8,02	5,7
	MOKRO	4	232,3	6	5,86	32,6	5,54	7,99	6,2
MAR	MOKRO	5	228,6	6	6,86	38,9	6,08	7,3	7
	SUHO	6	251	8	6,71	36,8	6,73	7,8	5,1
APR	MOKRO	7	186,9	6	6,73	37,6	6,35	7,75	3,2
	SUHO	8	256	7	6,29	35,5	5,66	8	8
MAJ	SUHO	9	299	9	6,52	36,7	5,9	7,98	/
	MOKRO	10	260	7	6,5	36,7	5,84	8,02	9,1
JUN	MOKRO	11	337	7	7,12	40,6	6,14	8,1	7,1
	SUHO	12	308	7	6,53	37,6	5,43	7,9	7
JUL	MOKRO	13	232,9	7	7,38	40,5	7,32	6,91	12,3
	SUHO	14	208,3	8	6,86	39,5	5,7	6,92	12,9
AVG	MOKRO	15	312	6	8,29	44,7	8,73	6,94	9,4
	SUHO	16	251	6	7,39	42,7	6,06	6,94	12,5
SEP	MOKRO	17	285	6	7,34	41,9	6,35	8,09	8,8
	SUHO	18	233	7	8,84	36,8	5,9	6,95	10,2
OKT	MOKRO	19	278	8	8,5	36,8	5,9	6,98	8,3
	SUHO	20	268	7	7,12	41,4	5,88	7,01	8,6
NOV	MOKRO	21	329	8	6,94	40,5	5,48	7,6	5,5
	SUHO	22	346	7	6,97	39,2	6,36	8,09	5,7
DEC	MOKRO	23	329	7	7,28	42,3	5,78	7,8	6,7
		24							

Priloga II : Povzetek meritev na vzorčnem mestu Struga 2

STRUGA 2			prevodnost vode (uS/cm)	trdota vode - hitri test	trdota LCK 327 (°d)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pH vode	T vode (°C)
JAN	SUHO	1	224,6	6	5,41	28,8	5,93	6,6	7,5
	MOKRO	2	198,5	8	6,03	33,8	5,62	6,93	7,2
FEB	SUHO	3	/	/	/	/	/	/	/
	MOKRO	4	267,4	7	6,97	39,8	5,98	7,8	6,9
MAR	MOKRO	5	300,8	5	6,87	38,4	6,44	6,97	7,2
	SUHO	6	218,8	7	6,56	36,5	6,24	7,23	5,9
APR	MOKRO	7	194	7	7,13	37,5	8,06	7,88	4,1
	SUHO	8	270	8	7,5	38,3	9,2	7,9	9,1
MAJ	SUHO	9	/	/	/	/	/	/	/
	MOKRO	10	290	8	6,72	38,1	6	8,05	10,5
JUN	MOKRO	11	340	8	7,19	41,3	5,89	7,74	7,1
	SUHO	12	318	10	6,55	37,6	5,52	7,6	7
JUL	MOKRO	13	253,8	7	7,43	41,8	6,8	6,92	12,6
	SUHO	14	198,4	7	7,05	38,2	7,36	6,82	13,4
AVG	MOKRO	15	282	7	7,51	43,3	6,22	6,94	9,3
	SUHO	16	240	7	3,22	13	6,04	6,97	12
SEP	MOKRO	17	289	8	7,46	42,7	6,41	8	8,5
	SUHO	18	305	7	5,43	26,4	7,48	6,97	10,2
OKT	MOKRO	19	277,8	7	7,66	45,2	5,74	7,1	7,9
	SUHO	20	255	7	6,6	39,4	4,66	6,98	8,3
NOV	MOKRO	21	325	6	6,91	39,4	6,02	7,95	6
	SUHO	22	321	7	6,72	39,1	5,32	9,32	5,2
DEC	MOKRO	23	345	7	7,79	44,1	6,97	7,8	7,5
		24							

Priloga III : Povzetek meritev na vzorčnem mestu Izvir Ljubije

IZVIR			prevodnost vode (uS/cm)	trdota vode - hitri test	trdota LCK 327 (°d)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pH vode	T vode (°C)
JAN	SUHO	1	202,5	8	6,34	33,8	6,89	6,95	7,5
	MOKRO	2	191,6	4	5,74	32,9	4,9	6,95	6,1
FEB	SUHO	3	197,8	7	6,01	33,9	5,42	8,02	5,4
	MOKRO	4	261	6	5,97	35,5	4,27	8	5,5
MAR	MOKRO	5	270,5	6	6,38	35,1	6,31	7,12	6,4
	SUHO	6	214	7	6,34	36,9	5,06	7,8	5,7
APR	MOKRO	7	189,7	7	6,53	38,5	4,94	8,03	3,7
	SUHO	8	253	6	6,44	35,7	6,22	7,9	8,1
MAJ	SUHO	9	310	5	6,41	36,4	5,66	7,6 /	
	MOKRO	10	55	7	6,66	38,3	5,59	7,3	9,2
JUN	MOKRO	11	323	7	6,92	40,8	5,19	7,97	8,2
	SUHO	12	301	8	6,53	37,9	5,25	7,87	8,1
JUL	MOKRO	13	241,9	7	7	41,5	5,12	6,9	10,2
	SUHO	14	205,7	7	6,73	38,3	5,86	6,89	11,1
AVG	MOKRO	15	278	6	7,73	44,2	6,64	6,92	8
	SUHO	16	247	7	5,54	-5,19	24	7	13,2
SEP	MOKRO	17	298	3	7,27	42,8	5,47	8,06	8,1
	SUHO	18	219	7	5,98	33,6	5,51	6,95	7,4
OKT	MOKRO	19	210,2	7	6,94	38,1	6,92	7,2	6,8
	SUHO	20	256	7	6,7	39,4	5,04	6,99	9,4
NOV	MOKRO	21	310	6	6,44	38,2	4,69	7,58	5,4
	SUHO	22	300	7	6,56	37,7	5,48	7,66	6,5
DEC	MOKRO	23	322	7	6,78	40,9	4,52	7,3	6,4
		24							

Priloga IV : Povzetek meritev na vzorčnem mestu Ponor 1

PONOR 1			prevodnost vode (uS/cm)	trdota vode - hitri test	trdota LCK 327 (°d)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pH vode	T vode (°C)
JAN	SUHO	1	134,6	4	4,1	16,8	7,55	6,9	4,1
	MOKRO	2	150,6	3	4,53	20,9	6,9	6,93	1,6
FEB	SUHO	3	151,4	5	4,17	21,1	5,25	7,87	2,1
	MOKRO	4	128,4	3	4,23	21,7	5,11	7,5	4,3
MAR	MOKRO	5	149	3	2,3	10,1	3,83	6,95	4,2
	SUHO	6	212,6	4	3,83	18,9	5,14	7,78	0,3
APR	MOKRO	7	131,5	6	3,87	18,6	5,47	7,9	2,4
	SUHO	8	219	6	3,92	19,4	5,2	7,91	16,8
MAJ	SUHO	9	220	5	4,45	20,8	6,61	7,85	/
	MOKRO	10	179	5	4,25	21,1	5,58	7,88	13,3
JUN	MOKRO	11	179	3	3,27	16,2	4,34	7,85	11,9
	SUHO	12	230	6	4,4	22,7	5,26	7,85	11,5
JUL	MOKRO	13	139	4	3,28	16,6	4,07	6,93	14,1
	SUHO	14	130,8	3	2,13	9,7	3,33	6,91	14,9
AVG	MOKRO	15	86	3	1,87	5,26	4,89	7,02	12,3
	SUHO	16	150	4	4,7	25,2	5,09	6,96	16,7
SEP	MOKRO	17	187	3	4,27	22,4	4,91	7,9	15,7
	SUHO	18	177	5	4,38	23,4	4,74	6,96	11,3
OKT	MOKRO	19	162,3	4	3,72	14,4	7,34	6,99	8,7
	SUHO	20	168	4	3,95	20,8	4,48	6,97	10
NOV	MOKRO	21	235	4	4,36	22,2	5,42	7,56	2,7
	SUHO	22	216	4	4,12	21,1	4,99	7,75	0,5
DEC	MOKRO	23	222	4	3,79	19,6	4,5	7,02	5,1
		24							

Priloga V : Povzetek meritev na vzorčnem mestu Ponor 2

PONOR 2		prevodnost vode (uS/cm)	trdota vode - hitri test	trdota LCK 327 (°d)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	pH vode	T vode (°C)	
JAN	SUHO	1	103,8	3	2,19	6,15	5,74	6,9	5,7
	MOKRO	2	76	2	2,17	7,16	5,06	6,95	2
FEB	SUHO	3	95,45	2	1,96	7,31	4,04	7,7	3
	MOKRO	4	11,9	4	1,94	6,71	4,3	7,6	3,4
MAR	MOKRO	5	137,3	2	2,08	6	5,38	6,98	3,7
	SUHO	6	63,2	3	2,3	7,39	5,47	7,52	0,4
APR	MOKRO	7	60,8	2	1,81	7,15	3,49	8,04	0,9
	SUHO	8	105	3	2,07	8,74	3,68	8,9	11,7
MAJ	SUHO	9	122	3	2,05	8,56	3,67	7,93	/
	MOKRO	10	98	3	2,15	8,67	4,04	8,09	9,1
JUN	MOKRO	11	128	3	1,98	7,38	4,08	7,9	11,8
	SUHO	12	125	3	2,03	8,1	3,89	7,9	11,4
JUL	MOKRO	13	125	2	1,82	6,52	3,92	6,93	15,6
	SUHO	14	101,3	4	3,53	15,3	5,99	6,92	16,2
AVG	MOKRO	15	147,6	5	4,73	23,6	6,18	7	13,4
	SUHO	16	80	5	2,15	9,22	3,71	6,95	15,5
SEP	MOKRO	17	78	2	2,16	8,63	4,09	7,9	9,7
	SUHO	18	97	3	2,15	7,11	4,97	6,92	14,8
OKT	MOKRO	19	126,7	3	2,64	7,54	6,86	6,98	9
	SUHO	20	85	3	1,94	7,29	3,97	6,96	7,8
NOV	MOKRO	21	133	3	2,41	8,35	5,37	7,58	3,7
	SUHO	22	133	3	2,17	9,19	3,79	7,38	1,3
DEC	MOKRO	23	121	3	1,87	7,56	3,52	6,7	3,6
		24							

Priloga VI: Povzetek meritev prevodnosti ter trdote vode v mokrem in v suhem obdobju

suho vs. mokro	S1	S2	IZV	P1	P2		S1	S2	IZV	P1	P2
Trdota - SF DR/3900	6,7	6	6,3	4	2		7,1	7	6,6	3,6	2,3
Trdota - hitri test	7	7	6,9	4,5	3,1		6,5	7	6	3,8	2,8
prevodnost (uS/cm)	258	261	246	183	101		267	280	246	162	104

Priloga VII: Primerjava metod za merjenje trdote vode (EcoLabBox tin LCK 327) med ponoroma ter strugami

Letna primerjava trdote vode med SF DR/3900 ter Ht				
	PONORI SF	STRUGE SF	PONORI HT	STRUGE HT
jan	3,2	6,0	3,0	6,3
feb	3,1	6,1	3,5	6,4
Mar	2,6	6,6	3,0	6,5
apr	2,9	6,8	4,3	6,8
maj	3,2	6,6	4,0	7,2
jun	2,9	6,8	3,8	7,8
jul	2,7	7,1	3,3	7,2
avg	3,4	6,6	4,3	6,5
sep	3,2	7,1	3,3	6,3
okt	3,1	7,3	3,5	7,2
nov	3,3	6,8	3,5	6,8
dec	2,8	7,3	3,5	7,0

Priloga VIII: Leta primerjava povprečne prevodnosti vode med ponoroma ter strugami

	Celoletna povp. prevodnost glede na struge in ponc					STRUGE	PONORA
JAN	204,4	211,6	197,1	142,6	89,9	204,3	116,3
FEB	220,0	267,4	229,4	139,9	53,7	238,9	96,8
MAR	239,8	259,8	242,3	180,8	100,3	247,3	140,5
APR	221,5	232,0	221,4	175,3	82,9	224,9	129,1
MAJ	279,5	290,0	182,5	199,5	110,0	250,7	154,8
JUN	322,5	329,0	312,0	204,5	126,5	321,2	165,5
JUL	220,6	226,1	223,8	134,9	113,2	223,5	124,0
AVG	281,5	261,0	262,5	118,0	113,8	268,3	115,9
SEP	259,0	297,0	258,5	182,0	87,5	271,5	134,8
OKT	273,0	266,4	233,1	165,2	105,9	257,5	135,5
NOV	337,5	323,0	305,0	225,5	133,0	321,8	179,3
DEC	329,0	345,0	322,0	222,0	121,0	332,0	171,5
	S1	S2	IZV	P1	P2		