

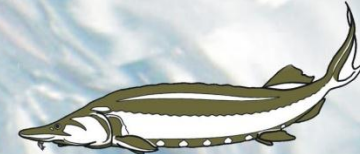


Amoniakální dusík



- Amoniakální dusík se vyskytuje téměř ve všech typech vod. Je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného i rostlinného původu.
- Organického původu je rovněž ve splaškových a odpadních vodách ze zemědělských výrob. Může vznikat přímo ve vodě redukcí dusitanů nebo dusičnanů.
- Anorganického původu je v odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí, může být obsažen i v pitných vodách dezinfikovaných chloraminací.
- Plynný amoniak (molekulární, nedisociovaná forma NH_3) se ve vodě ihned rozpouští za tvorby amonných solí (iontová, disociovaná forma NH_4^+). Vzájemný poměr obou forem závisí na pH a teplotě.

Závislost mezi pH, teplotou a procentickým obsahem toxické formy (NH_3) amoniakálního dusíku.



%	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
0 °C	0,008	0,026	0,082	0,261	0,820	2,55	7,64	20,7	45,3
5	0,125	0,039	0,125	0,394	1,23	3,80	11,10	28,3	55,6
10	0,018	0,059	0,186	0,586	1,83	5,56	15,7	37,1	65,1
15	0,027	0,086	0,273	0,859	2,67	7,97	21,5	46,4	73,3
16	0,029	0,093	0,294	0,925	2,87	8,54	22,8	48,3	74,7
17	0,032	0,101	0,317	0,996	3,08	9,14	24,1	50,2	76,1
18	0,034	0,108	0,342	1,07	3,31	9,78	25,5	52,0	77,4
19	0,037	0,117	0,368	1,15	3,56	10,5	27,0	53,9	78,7
20	0,039	0,125	0,396	1,24	3,82	11,2	28,4	55,7	79,9
21	0,043	0,135	0,425	1,33	4,10	11,9	29,9	57,5	81,0
22	0,045	0,145	0,457	1,43	4,39	12,7	31,5	59,2	82,1
23	0,049	0,156	0,491	1,54	4,70	13,5	33,0	60,9	83,2
24	0,053	0,167	0,527	1,65	5,03	14,4	34,6	62,6	84,1
25	0,057	0,180	0,566	1,77	5,38	15,3	36,3	64,3	85,1
30	0,080	0,254	0,799	2,48	7,46	20,3	44,6	71,8	89,0

Amoniakální dusík



- Atmosférické vody obsahují amoniakální dusík obvykle v desetinách mg.l^{-1} , v průmyslových oblastech může jeho koncentrace vzrůst až na jednotky.
- Podzemní vody obsahují obvykle do $0,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$, vyšší koncentrace u vod v kontaktu s vodami ropnými (i přes $100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$).
- Čisté povrchové vody obvykle jen stopy, max. desetinu mg.l^{-1} , v znečištěných vodách i desítky mg.l^{-1} .
- Mořská voda ve svrchních vrstvách pouze desítky $\mu\text{g.l}^{-1}$, ve větších hloubkách až jednotky $\text{mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$.
- Amoniakální dusík je v přírodních vodách za aerobních podmínek velmi nestálý. Biochemickou oxidací (nitrifikací) přechází na dusíkaté sloučeniny vyšších oxidačních stupňů.

Amoniakální dusík



- Patří mezi ukazatele chemického složení povrchových vod, podle nichž se řadí do tříd čistoty.
- Je závažným ukazatelem při vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Obsah amoniaku je sledován při kontrole provozu a účinnosti biologických čistíren.
- U pitné vody slouží obsah amoniakálního dusíku jako indikátor znečištění živočišnými odpady (nutno vyloučit anorganický původ a vznik z rozkladu látek rostlinného původu).
- Amoniakální dusík je nezbytný pro tvorbu nové biomasy mikroorganismů. Činností heterotrofních a autotrofních organismů je přeměňován na dusík organicky vázaný.

Amoniakální dusík



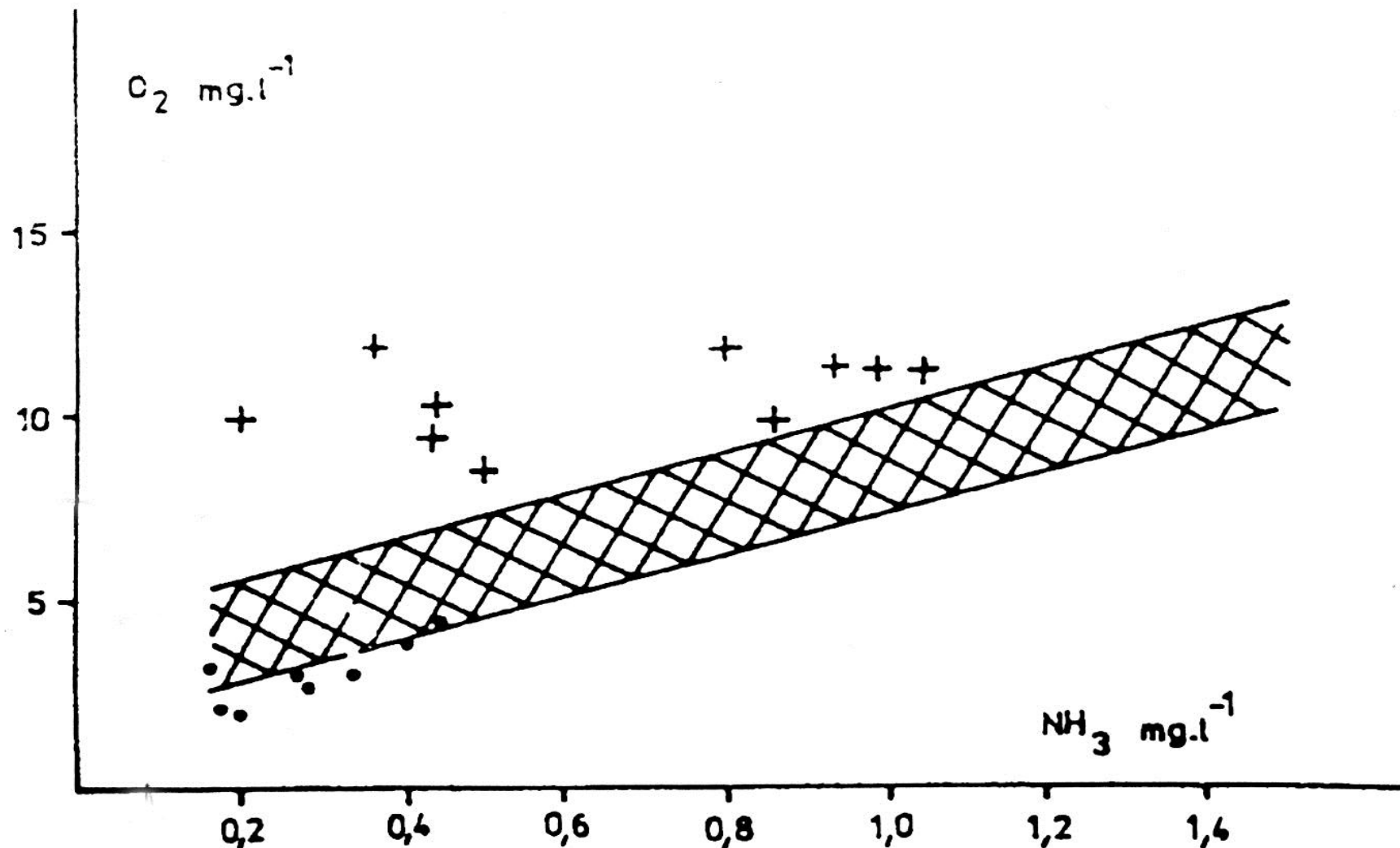
- Amoniakální dusík ve formě amonných solí je pro hydrobionty neškodný i v množství několika desítek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, plynný amoniak je pro ryby však značně toxický.
- Hranice toxicity pro tlouště je $1,0 - 1,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pro plůdek pstruha duhového však již $0,006 - 0,010 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.
- LC_{50} pro kaprovité $1,0-1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$, pro lososovité $0,5-0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$,
- Maximální přípustná koncentrace pro kaprovité $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$, pro lososovité $0,0125 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_3$.

- Výpočet:
$$\text{NH}_3 = \frac{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3}{10^{10,07 - 0,033 T - \text{pH}} + 1}$$

Amoniakální dusík



- Ryby se zbavují přes 90 % veškerého amoniaku, vznikajícího v důsledku metabolismu v jejich těle uvolňováním přes žábry na základě koncentračního spádu.
- Stoupající koncentrace amoniaku v okolní vodě tak může bránit a posléze i zablokovat další uvolňování amoniaku z těla ryb. To může vést postupně až k autointoxikaci ryb, jejich onemocnění a posléze i úhynu.
- Ryby zasažené toxickým amoniakem jeví neklid, nouzově dýchají, typickým znakem jsou křeče svaloviny, světlá barva, žábry překrvené a zahleněné, drobné krváceniny.
- Toxicita amoniaku stoupá se snižující se koncentrací kyslíku.



• případy hynutí ryb

+ vody s vysokou koncentrací nedisociovaného amoniaku, ve kterých se nevyskytly případy poškození ryb



letální hranice nedisociovaného amoniaku

Amoniakální dusík



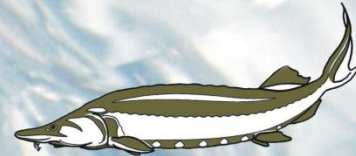
- Koncentrace amoniakálního dusíku se ve vodě vyjadřuje hmotnostní koncentrací v mg.l^{-1} jako NH_4^+ , NH_3 , nebo N-NH_4^+ , N-NH_3 popř. $\text{N-(NH}_3 + \text{NH}_4^+)$.
- Používanými analytickými postupy nelze rozlišit jednotlivé formy (stanoví se vždy součet obou) lze obsah amoniakálního dusíku vyjadřovat jako N (amoniakální N) v mg.l^{-1} nebo mmol.l^{-1} .
- Pro přímé stanovení amoniakálního dusíku se celosvětově používá indofenolová spektrofotometrická metoda. (dříve metoda s Nesslerovým činidlem)
- Lze využít iontově selektivní elektrody (vhodní pro vzorky s vyšším obsahem amoniakálního dusíku).

Amoniakální dusík - stanovení



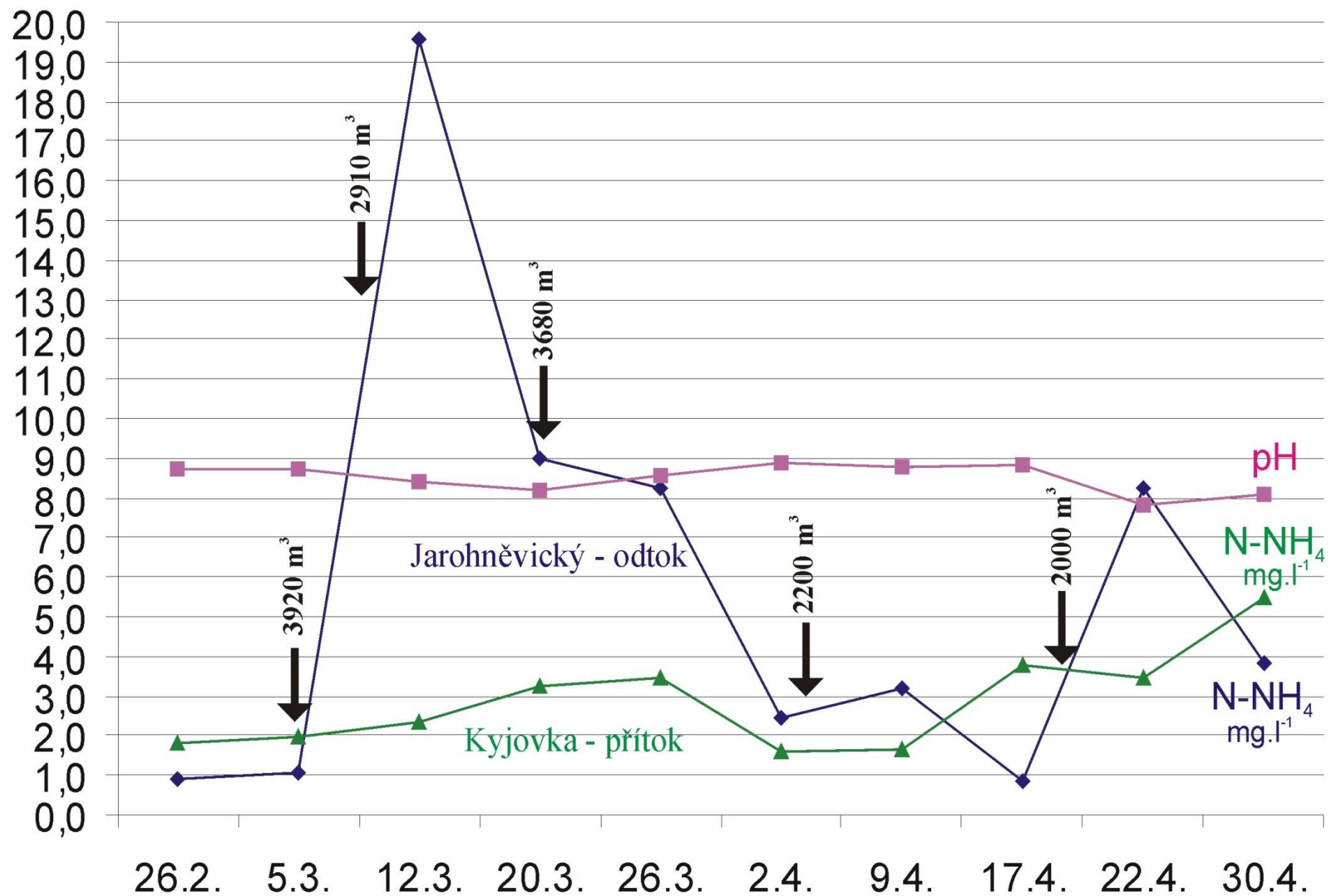
- Amonné ionty reagují se salycilanem sodným a chlornanovými ionty v prostředí nitroprussidu sodného za vzniku modrého zbarvení. Intenzita vzniklého zbarvení je v určitém rozmezí úměrná koncentraci NH_4^+ iontů.
- Postup: K 10 ml zkoumané vody se přidá 0,5 ml roztoku vybarvovacího činidla ($13\text{g C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na} + 13\text{g C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{g [Fe (CN)}_5\text{ NO] Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do 100 ml) a 0,5 ml dichlorisokyanuratanu sodného ($32\text{g NaOH} + 2\text{g C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do 1 litru).
- Vzorek se dobře promíchá a nechá stát 30 minut při laboratorní teplotě. Vzniklé modré zbarvení se proměřuje na fotokolorimetru při vlnové délce 655
- Při vyšší koncentraci amonných iontů se vzorek musí ředit destilovanou vodou, nižší teplota prodlužuje dobu vybarvení vzorku.

Amoniakální dusík - příklad



- Zjistěte koncentraci nedisociovaného amoniaku NH_3 , jestliže koncentrace celkového amoniakálního dusíku N-NH_4^+ je $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$, hodnota pH vody je 9,5 a teplota vody 17°C .
- Z tabulky vyplývá, že při dané teplotě vody a pH je 50,2% z celkového amoniakálního dusíku v nedisociované formě.
- Koncentrace $\text{N-NH}_3 = 2,5 \cdot 50,2 / 100 = 2,5 \cdot 0,502 = 1,255$
- Toxicita amoniaku je v literatuře obvykle uváděna jako koncentrace NH_3 a proto je nutné převést hodnotu N-NH_3 na NH_3 .
- $\text{NH}_3 = 1,255 \cdot \text{přepočítávací koeficient (1,216)} = 1,526$
- Koncentrace nedisociovaného amoniaku $\text{NH}_3 = \underline{\underline{1,53 \text{ mg.l}^{-1}}}$

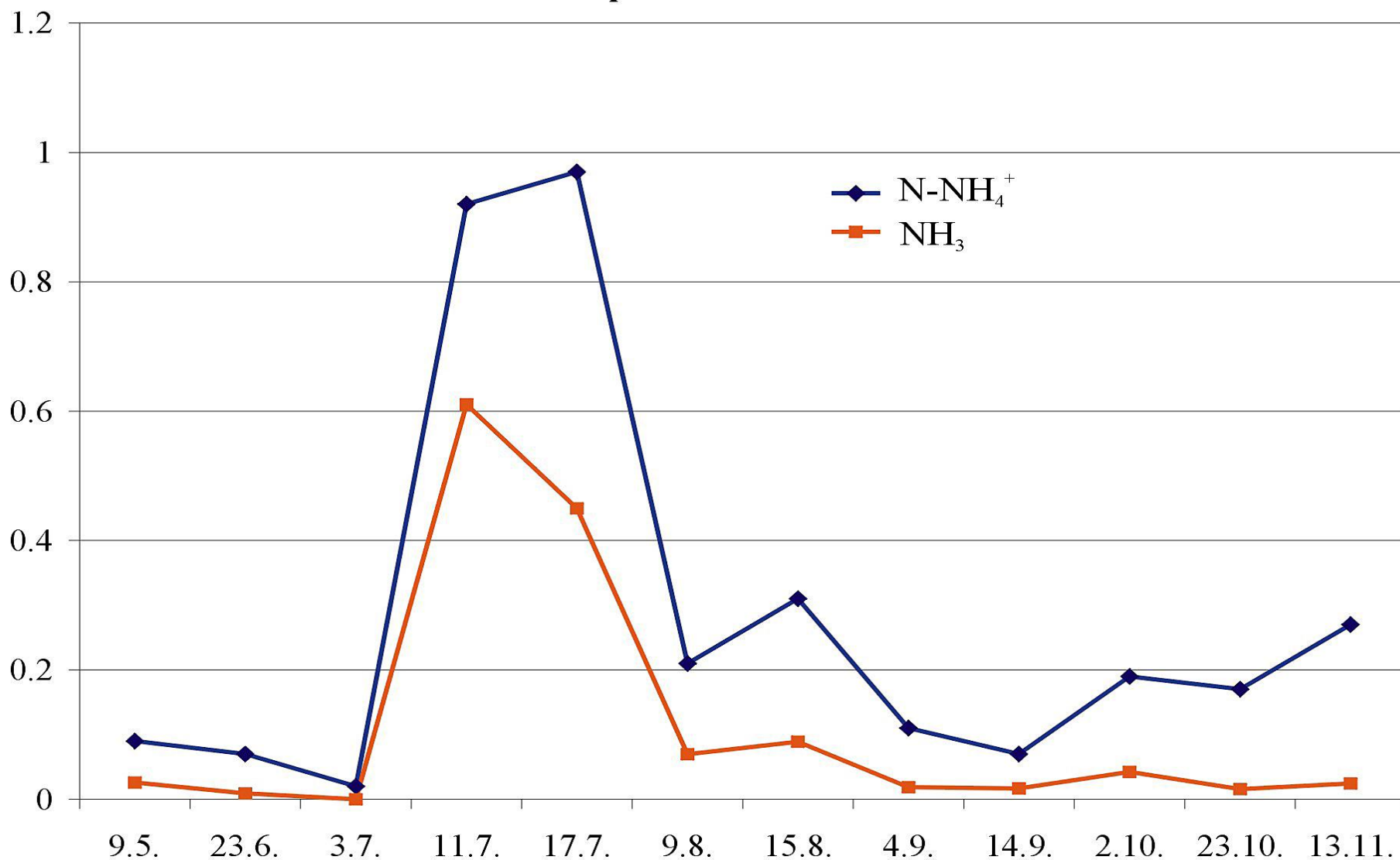
Hodnoty pH a amoniaku v průběhu aplikace prasečí kejdy na Jarohněvickém rybníce v roce 2002



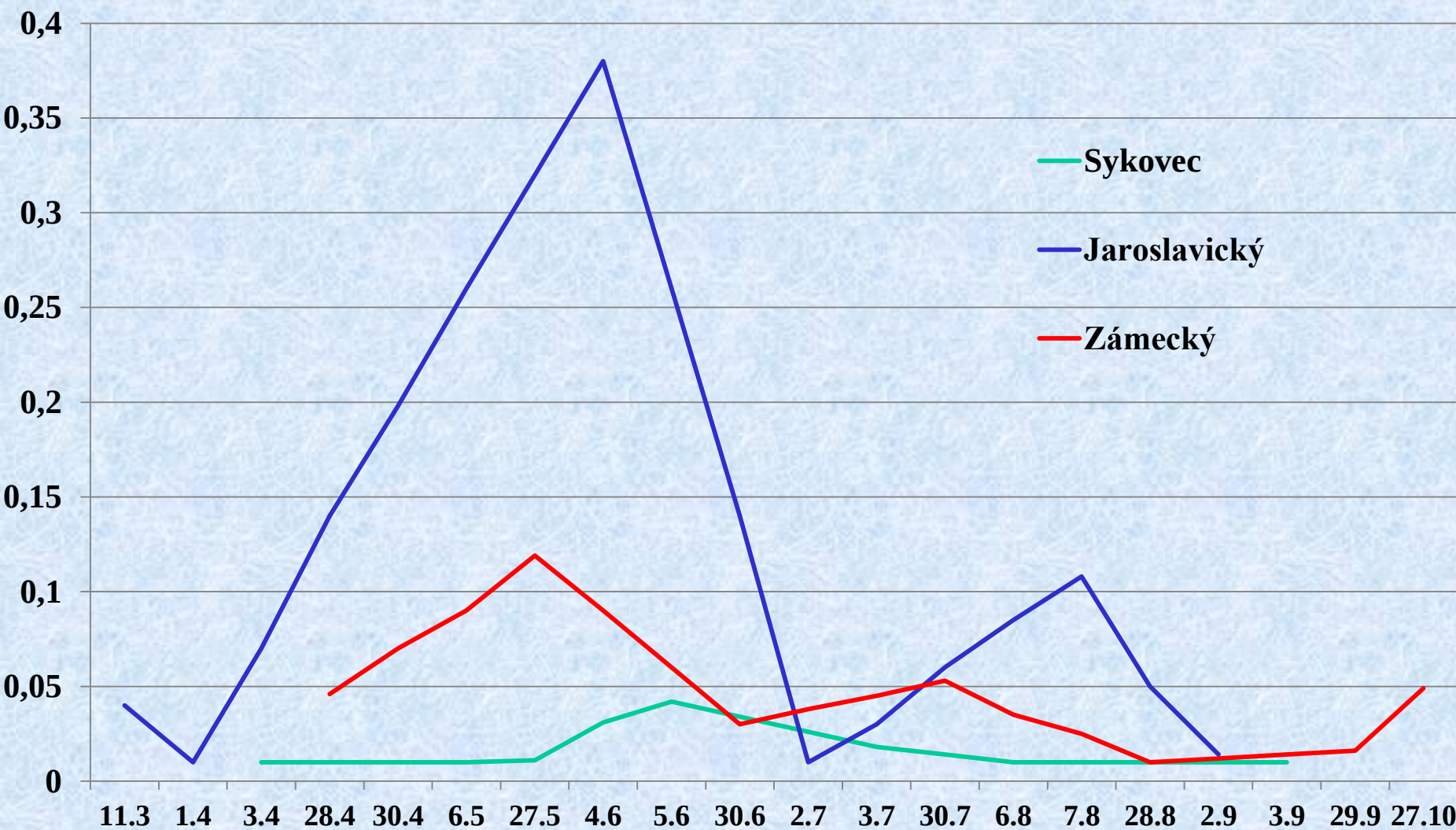
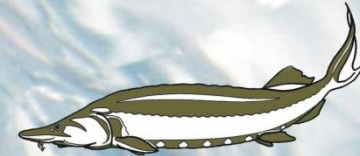
Amoniakální dusík



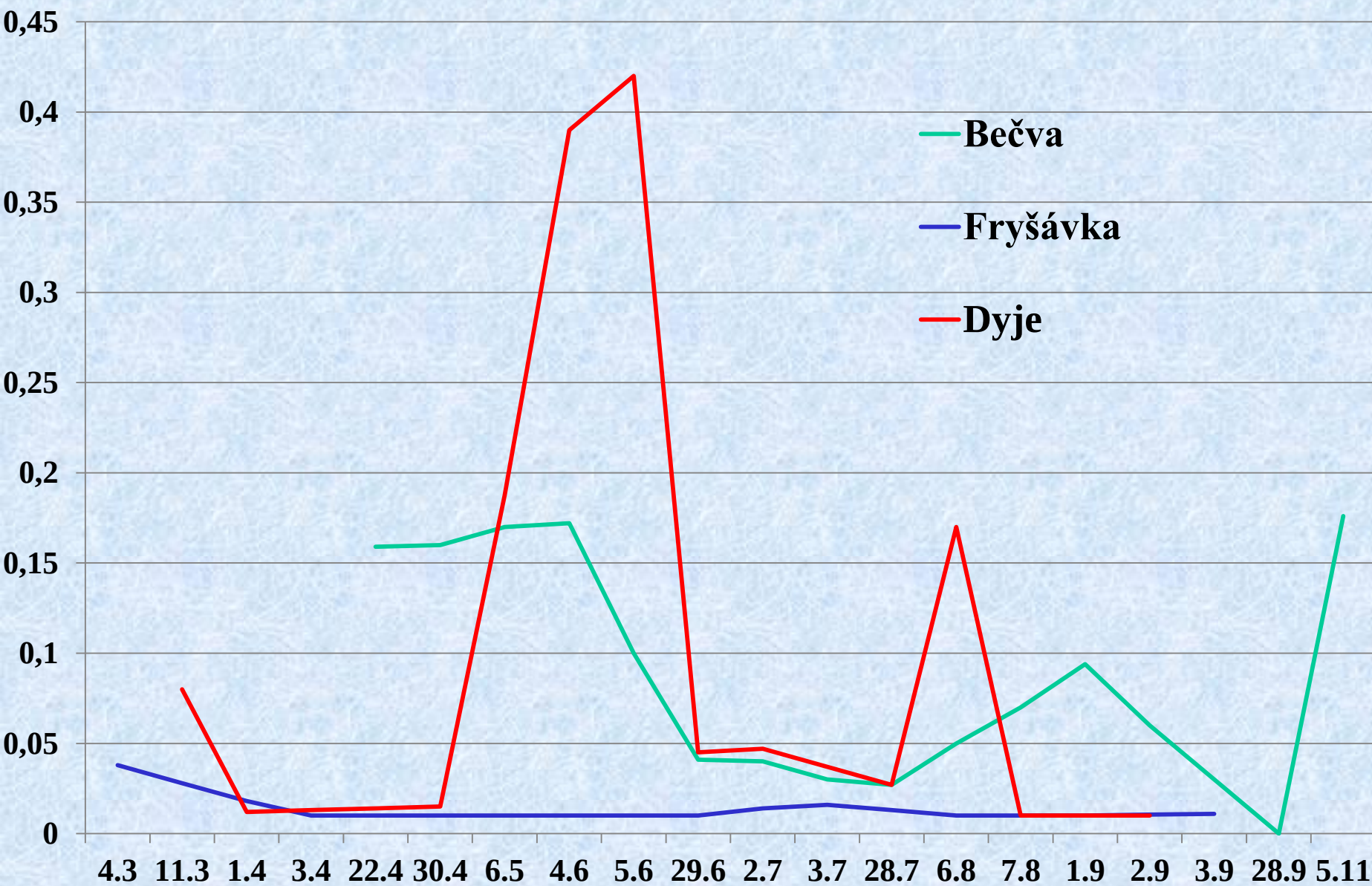
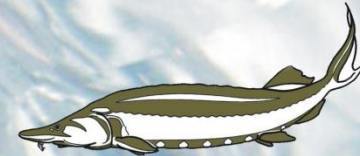
Graf č. 5 Hodnoty amoniakálního dusíku (mg.l^{-1}) a na sledovaných lokalitách v průběhu roku 2006



Hodnoty amoniakálního dusíku tří rybníků v průběhu vegetační sezóny.



Hodnoty amoniakálního dusíku vybraných toků v průběhu vegetační sezóny.

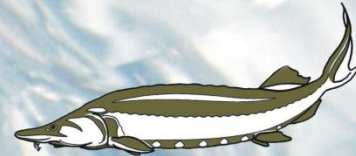


Oxid uhličitý



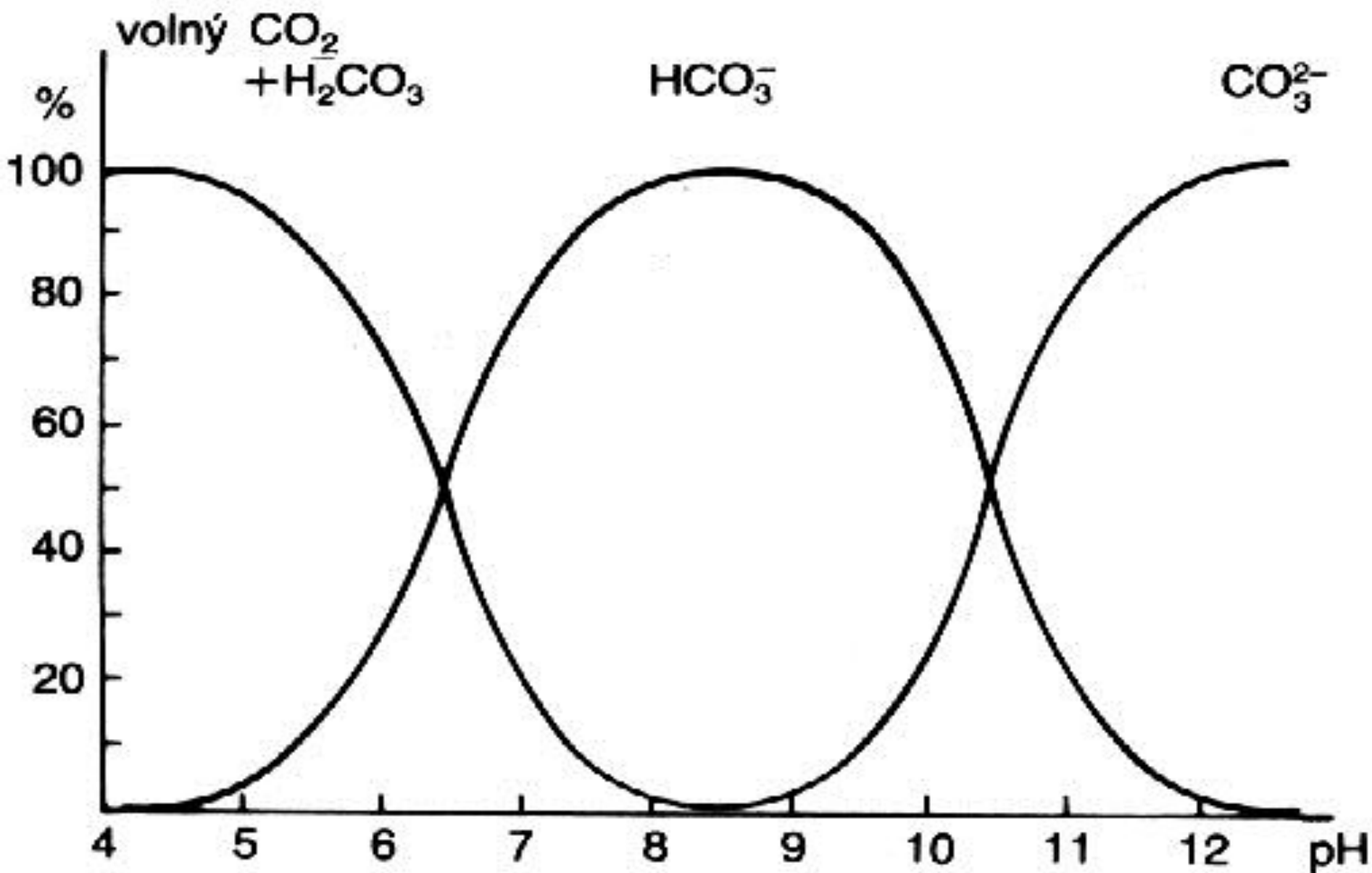
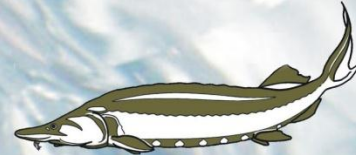
- Plynný CO_2 je ve vodě snadno rozpustný (cca 200x rozpustnější než O_2), takže jeho množství ve vodě je v poměru k jiným plynům vyšší, než odpovídá jeho objemovému podílu v ovzduší (0,03%).
- Na dalším zvýšení CO_2 ve vodě se podílí bakteriální rozklad organické hmoty a dýchání vodních rostlin a živočichů. Rovněž voda prosakující půdními horizonty je obohacována CO_2 z půdního vzduchu (obsah CO_2 v půdní atmosféře obnáší až 3 objemová %).
- CO_2 chemického původu vzniká rozkladem minerálů kyselými vodami, objevujícími se při oxidaci sulfidických rud, nebo se uvolňuje při oxidaci dvojmocného železa v hydrogenuhličitánových vodách.

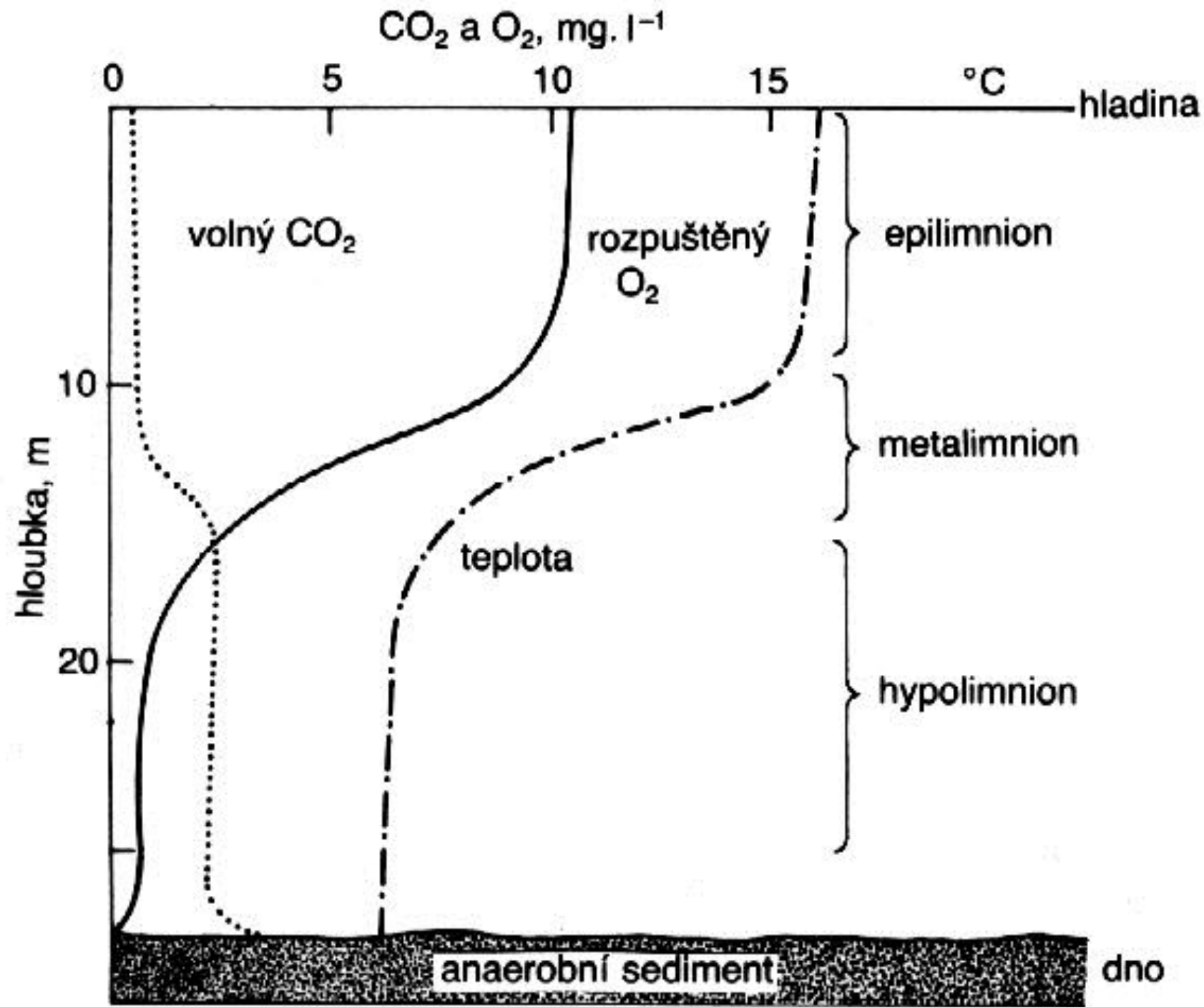
Oxid uhličitý



- CO_2 je rozpuštěn ve vodě převážně v molekulární formě. Jen asi necelé 1 % reaguje s vodou za vzniku H_2CO_3 .
- H_2CO_3 je ve vodě částečně disociována na ionty H^+ a hydrogenuhličitanové ionty HCO_3^- . Ionty HCO_3^- dále disociují na ionty H^+ a uhličitanové CO_3^{2-} a zvyšují tak kyselost vody (pokles pH).
- Rozpuštěný CO_2 ve vodě se nazývá **volný oxid uhličitý** a pod tímto pojmem se rozumí součet koncentrací volně hydratovaného CO_2 a H_2CO_3 .
- Iontové formy oxidu uhličitého představují ionty HCO_3^- a CO_3^{2-} . V nich obsažený oxid uhličitý se nazývá **vázaný** a dělí se na **hydrogenuhličitanový** (bikarbonátový) a **uhličitanový**. Součet všech tří forem, volného, hydrogenuhličitanového a uhličitanového se nazývá **veškerý oxid uhličitý**.

Změny v relativním zastoupení CO_2 , HCO_3^- a CO_3^{2-} v přírodních vodách v závislosti na změnách pH.



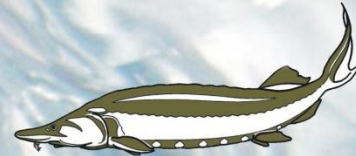


Oxid uhličitý



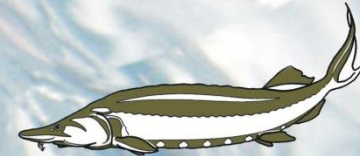
- V důsledku intenzivní fotosyntézy může dojít k úplnému vyčerpání obsahu CO_2 a tím vzrůstu pH nad 8,3. V eutrofních vodách může být tedy i látkou limitující rozvoj rostlin.
- $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
- Po odčerpání volného CO_2 dochází k rozkladu kyselých uhličitů a pH vody může vystoupit až nad hodnotu 10,0, při rozkladu normálních uhličitů pak až na hodnoty kolem pH 11,0.
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- Rozpustnost CaCO_3 ve vodě je asi 15 mg.l^{-1} , pokud voda neobsahuje rozpuštěný CO_2 .

Oxid uhličitý - stanovení



- Volný CO_2 by bylo možno ve vodě titrovat roztokem hydroxidu. V praxi se obvykle provádí stanovení výpočtem.
- Stanovení je totožné se stanovením celkové acidity, kdy reaguje CO_2 s titračním roztokem hydroxidu, přičemž vzniká kyselý uhličitán. Výpočet má platnost jen potud, pokud je acidita tvořena výhradně rozpuštěným CO_2 .
- Výpočet se nedá použít, má-li vzorek zjevnou aciditu, neboť pH menší než 4,5 indikuje přítomnost silných kyselin.
- Výpočet
- volný CO_2 v mg.l^{-1} = celková acidita v mmol.l^{-1} . 44

Oxid uhličitý - stanovení



- K vlastnímu výpočtu jednotlivých forem oxidu uhličitého lze využít složitý výpočet s řadou tabelárních hodnot. K provedení výpočtu je nutno do vzorce dodat teplotu vody (T - °C) $KNK_{4,5}$ (K - mmol.l^{-1}) a hodnotu pH. Výsledek nám udá celkovou koncentraci anorganického uhlíku v mmol.l^{-1} i koncentraci jednotlivých forem ($C\text{-CO}_2$, $C\text{-HCO}_3$, $C\text{-CO}_3$).

$$C_{\text{total}} = \left(\frac{K}{1000} - \frac{A1}{A4} + A4 \right) \times A5 \times \frac{1000}{A4 \times A2 + 2 \times A3 \times A2}$$

$$C - \text{CO}_2 = (A4)^2 \times \frac{C_{\text{TOTAL}}}{A5}$$

$$A1 \quad \text{EXP} \left[\frac{-13847}{T + 293} + 148,9832 - 23,652 \times \text{LN}(T + 293) \right]$$

$$C - \text{HCO}_3 = A2 \times A4 \times \frac{C_{\text{TOTAL}}}{A5}$$

$$A2 \quad \text{EXP} \left[\frac{-14554,21}{T + 293} + 290,9097 - 45,0575 \times \text{LN}(T + 293) \right]$$

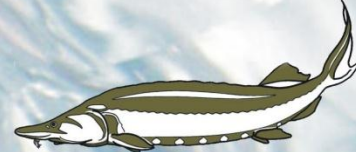
$$C - \text{CO}_3 = A2 \times A3 \times \frac{C_{\text{TOTAL}}}{A5}$$

$$A3 \quad \text{EXP} \left[\frac{-11843,79}{T + 293} + 207,6548 - 33,6485 \times \text{LN}(T + 293) \right]$$

$$A4 \quad \text{EXP}[-\text{pH} \times \text{LN}(10)]$$

$$A5 \quad (A4)^2 + A4 \times A2 + A2 \times A3$$

Sirovodík



- Sirovodík a jeho iontové formy se vyskytují v přírodních vodách jen zřídka a pouze v malých koncentracích (vzhledem k jejich snadné oxidaci).
- Anorganického původu je sirovodík vznikající rozkladem sulfidických rud a biologickou redukcí síranů, dalším zdrojem mohou být vulkanické exhalace.
- Organického původu je sirovodík vzniklý biologickým rozkladem organických sirných látek v anaerobním prostředí.
- Umělým zdrojem mohou být odpadní vody z koželužen, tepelného zpracování uhlí, zpracování ropy, barvíren aj.
- Ve vodách se nedisociovaný sirovodík (H_2S) vyskytuje při nižším pH (pod 6), při vyšších hodnotách je převážně ve formě jednoduchých iontů (S^{2-} a HS^-).

Sirovodík



- Sirovodík je jedovatý plyn, který se ve vodách vyskytuje nejčastěji u dna, kde je nedostatek kyslíku. V aerobním prostředí je nestabilní a podléhá postupně oxidaci až na sírany (SO_4^{2-}).
- Minerální vody obsahující minimálně 1 mg.l^{-1} $\text{S-H}_2\text{S}$ se označují jako vody sirné (sirovodíkové). Bohaté na obsah sirovodíku jsou minerální vody ropného původu.
- Množství sirovodíku u dna hlubokých nádrží, kam proniká kyslík jen pozvolna, může být značné. Jeho koncentrace v hypolimniu jezer může dosáhnout hodnot až stovek mg.l^{-1} .
- Např. v Černém moři je bez sirovodíku pouze horní vrstva vody o síle 150-200 m, zatímco níže ležící vrstvy jsou sirovodíkem nasyceny a tudíž bez života.

Sirovodík



- Na horní hranici sirovodíkové zóny dochází často k rozvoji sirných bakterií, které syntetizují organické látky ze sirovodíku v procesu chemosyntézy.
- H_2S a jeho iontové formy mohou být příčinou koroze zdiva vodních staveb. Vznikající sirovodík je biochemicky oxidován až volnou H_2SO_4 bakteriemi obsaženými v slizových vrstvách na stěnách staveb.
- Norma pro pitnou vodu připouští nejvýše $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, ve vodárenských tocích se přítomnost H_2S nepřipouští, v ostatních může být nejvýše $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.
- Pro vodní živočichy je sirovodík jedovatý. Letální koncentrace pro ryby se pohybuje od $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ (lososovité) do 4 mg.l^{-1} H_2S (karas, lín). Při vyšším pH toxicita H_2S klesá.

Sirovodík - stanovení



- Podstata stanovení:
- Již velmi malá množství sirovodíku lze prokázat pouhým čichem, zvláště při zahřátí vzorku. Pach sirovodíku je zřetelný od koncentrace $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$.
- Pro rybářskou praxi zcela postačuje kvalitativní důkaz sirovodíku. Pro tento účel je vhodná zkouška s nitroprussidem sodným $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$, který se sirovodíkem tvoří fialově zbarvené roztoky.
- Ke vzorku vody se přidá několik kapek čerstvě připraveného roztoku nitroprussidu sodného a několik kapek roztoku NaOH . Fialové zbarvení je důkazem přítomnosti sirovodíku.
- Citlivost zkoušky je $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg.l}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$.

Chlor



- Volný chlór se v přírodních vodách nevyskytuje.
- Chlor je nejčastěji používaným dezinfekčním činidlem ve vodárenství, navíc se používá k bakteriologickému zabezpečení nezávadnosti vody.
- Volný chlór se používá jako bělicí prostředek v různých průmyslových odvětvích (textilní a papírenský průmysl), může se též objevit v odpadních vodách z čistíren, cukrovarů a škrobáren, nemocnic a lázeňských zařízení aj.
- Volný chlór působí na vodní organizmy a ryby toxicky. Rozrušuje žábry (žaberní lístky se bělavě zbarvují) až po úplné odumírání žaberního epitelu.
- Při nižších teplotách je účinek silnější, poněvadž se chlór ve vodě déle udrží, zatímco při vyšších teplotách se chlór rychle váže především na organické látky.

Chlor



- Koncentrace $0,04-0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ aktivního chloru je při dlouhodobém působení toxická pro většinu ryb.
- Chlorovaná pitná voda obsahuje $0,05$ až $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ aktivního chloru.
- Stanovení chlóru
- Ke stanovení aktivního chlóru ve vodách se nejčastěji používají metody odměrné, spektrometrické a polarografické.
- V laboratořích se běžně používá spektrofotometrická metoda s o-tolidinem nebo DPD (N,N-diethyl-1,4-fenylendiamin).

Metan



- Methan neboli bahenní plyn vzniká ve vodách při rozkladu celulózy. Plyn je bez zápachu a jeho toxicita není výrazná.
- K nebezpečnému nahromadění methanu pro ryby ve vodě může dojít v zimě pod ledem. Jeho množství ve vodě může dosáhnout několika mg.l^{-1} .
- Jedovatost methanu je nepřímá, vytlačuje z vody kyslík a tak může způsobit dušení ryb. Bubliny methanu uvolňující se ze dna a vystupující k hladině navíc strhávají i části sedimentu do pelagiálu, kde jsou tyto části oxidovány.
- Nejvíce methanu se vyskytuje ve vodách silně zarostlých, v bahnu mrtvých ramen řek, v tůních, malých mělkých rybnících a v odpadních vodách především z potravinářského průmyslu (cukrovary).

Sloučeniny dusíku



- Dusík patří mezi nejdůležitější biogenní prvky ve vodách
- Sloučeniny dusíku se uplatňují při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních i odpadních vodách
- Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě
- Distribuce jednotlivých forem je ovlivněna zejména biochemickými procesy probíhajícími ve vodách
- Sloučeniny dusíku v biosféře neovlivněné antropogenní činností jsou převážně biogenního původu (rozklad organických dusíkatých látek)
- Anorganickým zdrojem N jsou splachy ze zemědělsky obhospodařované půdy (hnojené N-hnojivy), atmosférické srážky, odpadní vody (např. ze zpracování uhlí, splaškové OV)

Sloučeniny dusíku



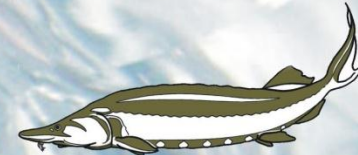
- Organickým zdrojem N jsou odpady ze zemědělské výroby (močůvka, siláže), biomasa odumřelých organismů
- Produkce celkového dusíku: **12g na 1 obyvatele za 1 den**
- Hlavní formy výskytu N ve vodách:
 - N elementární
 - N anorganicky vázaný
 - **amoniakální dusík** N-NH_4^+ resp. N-NH_3
 - **dusitanový dusík** N-NO_2^-
 - **dusičnanový dusík** N-NO_3^-
 - dusík umělého původu (kyanidy, kyanatany, thiokyanatany)
 - N organicky vázaný

Sloučeniny dusíku



- Indofenolová spektrofotometrická metoda
- Amonné ionty reagují se salycilanem sodným a chlornanovými ionty v prostředí nitroprussidu sodného za vzniku modrého zbarvení. Intenzita vzniklého zbarvení je v určitém rozmezí úměrná koncentraci NH_4^+ iontů.
- Ke 10 ml zkoumané vody se přidá 0,5 ml roztoku vybarvovacího činidla a 0,5 ml dichlorisokyanuratanu sodného. Vzorek se dobře promíchá a nechá stát 30 minut při laboratorní teplotě. Vzniklé modré zbarvení se proměřuje na fotokolorimetru při vlnové délce 655 nm.
- Stanovení je závislé na teplotě (nižší teplota dobu vybarvování prodlužuje)

Sloučeniny dusíku



LOKALITA	N-NH ₄
KEJDA	mg/l
Laguna I. (fugát)	4348
Laguna II.	427,08
Bažantnice těžená část	102,11
Bažantnice vytěžená část (Mlynářka)	13,63
Bažantnice vytěžená část (Kyjovka)	1,52

DATUM	N-NH ₄	N-NH ₄
Jarohněvický rybník	odtok	přítok
26.2.2002	0,88	1,79
5.3.2002	1,09	1,99
12.3.2002	19,58	2,36
20.3.2002	9,00	3,24
26.3.2002	8,23	3,48
2.4.2002	2,43	1,60
9.4.2002	3,21	1,65
17.4.2002	0,84	3,77
22.4.2002	8,27	3,47
30.4.2002	3,82	5,47

DATUM	N-NH ₄
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	0,31
18.5.2004	0,31
14.6.2004	0,84
12.7.2004	0,28
12.8.2004	1,10
14.9.2004	0,80
14.10.2004	0,11
20.1.2005	0,10

23.7.2002	N-NH ₄
Bobrava	mg/l
Lokalita 1	3,40
Lokalita 2	3,06
Lokalita 3	0,88
Lokalita 4	0,05

Analýza Loučka	N-NH ₄
29.1.2004	mg/l
Výtok z lihovaru	2,18
Lokalita č. 1	1,07
Lokalita č. 2	1,02
Lokalita č. 3	1,00
Lokalita č. 4	0,72

Sloučeniny dusíku



- **Dusitanový N** – NO_2^- se nevyskytují jako minerály, ve vodách vznikají biochemickou oxidací amoniakálního dusíku nebo biochemickou redukcí dusičnanů
- Tvoří se při elektrických výbojích v atmosféře oxidací elementárního N
- Bohaté na NO_2^- jsou odpadní vody z výroby barviv a ze strojírenských závodů (NO_2^- se používají jako inhibitory koroze)
- V čistých podzemních a povrchových vodách pouze ve stopách
- Desetiny mg.l^{-1} N- NO_2^- v železnatých a rašelinných vodách, v hypolimniu nádrží, ve vodách s nízkou koncentrací kyslíku

Sloučeniny dusíku



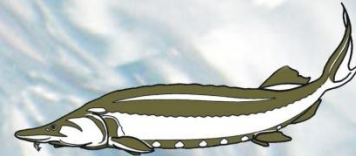
- V odpadních vodách i desítky mg.l^{-1} N-NO_2^-
- Dusitany velmi nestálé, jsou snadno oxidovány nebo redukovány
- Indikátor fekálního znečištění podzemních vod
- Imisní standard v povrchových vodách pro dusitany činí $0,09 \text{ mg.l}^{-1}$ N-NO_2^- pro lososové vody a $0,14 \text{ mg.l}^{-1}$ N-NO_2^- pro kaprové vody.
- Způsobují methemoglobinemii, v trávicím traktu můžou být biotransformovány v karcinogenní nitrosoaminy
- Dusitany reagují s hemoglobinem na methemoglobin (nepřenáší kyslík). Nebezpečná dávka pro dospělého člověka je asi 500 mg NO_2^- , pro kojence již 1 až 10 mg NO_2^-

Sloučeniny dusíku



- Během nitrifikace dochází k biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a následně až na dusičnany. Pokud druhá fáze nitrifikace neprobíhá dostatečně rychle, dochází v systému k hromadění dusitanů, které bývají pro svou toxicitu příčinou zhoršení zdravotního stavu ryb a mnohdy i jejich masového úhynu.
- Zvýšení koncentrace chloridů ve vodě chrání ryby před příjmem dusitanů a jejich toxickými účinky
- Hmotnostní poměr Cl^- a N-NO_2 (chloridové číslo) by v případě chovu lososovitých ryb měl být nad hodnotou 17 a v případě kaprovitých nad hodnotou 8.

Sloučeniny dusíku



- Stanovení dusitanů – v současnosti jediná používaná metoda se sulfanilovou kyselinou a kopulačním činidlem se spektrofotometrickou koncovkou
- Principem metody je diazotace K. sulfanilové (3,46 g K. sulfanilové a 27,2 g KHSO_4 v 1 l vody) s kopulačním činidlem [0,04 g N-(1-naftyl)-ethylendiamindihydrochloridu v 100 ml vody], směs se promíchá a nechá 10 minut stát.
- V prostředí hydrogensíranu draselného dusitany ve vzorku na diazoniovou sůl, která je následně kopulována na červené azobarvivo NED-hydrochloridem.
- Intenzita vzniklého zbarvení je úměrná koncentraci dusitanů ve vzorku (540 nm)

Sloučeniny dusíku



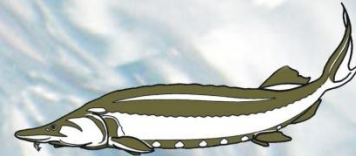
23.7.2002	N-NO₂
Bobrava	mg/l
Lokalita 1	0,377
Lokalita 2	0,323
Lokalita 3	0,162
Lokalita 4	0,023

DATUM	N-NO₂
Jarohněvický rybník	mg/l
26.2.2002 (odtok)	0,078
5.3.2002 (odtok)	0,068
12.3.2002 (odtok)	0,176
20.3.2002 (odtok)	0,140
26.3.2002 (odtok)	0,112
2.4.2002 (odtok)	0,094
9.4.2002 (odtok)	0,116
17.4.2002 (odtok)	0,106
22.4.2002 (odtok)	0,190
30.4.2002 (odtok)	0,163

Loučka	N-NO₂
29.1.2004	mg/l
Výtok z lihovaru	0,224
Lokalita č. 1	0,040
Lokalita č. 2	0,038
Lokalita č. 3	0,038
Lokalita č. 4	0,029

DATUM	N-NO₂
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	0,046
18.5.2004	0,034
14.6.2004	0,053
12.7.2004	0,014
12.8.2004	0,030
14.9.2004	0,013
14.10.2004	0,005
20.1.2005	0,010

Sloučeniny dusíku



- **Dusičnanový N** – v minerálech zřídka (dusičnan sodný)
- Vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku
- Jsou konečným stupněm rozkladu N-látek v aerobním prostředí
- Vznikají při elektrických výbojích v atmosféře oxidací elementárního N
- Dalším zdrojem je hnojení zemědělsky obdělávaných půd, odtoky čistíren odpadních vod
- V čistých podzemních a povrchových vodách obvykle v jednotkách mg.l^{-1}
- Znečištěné podzemní a povrchové vody i desítky mg.l^{-1}

Sloučeniny dusíku



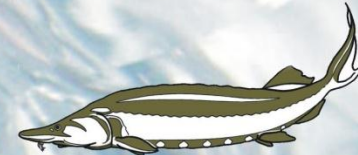
- Vysoký obsah dusičnanů může způsobit změnu barvy masa (konzervárny)
- V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů se stupněm eutrofizace a patří mezi ukazatele používané ke klasifikaci vod dle čistoty
- Při vypouštění odpadních vod patří dusičnany mezi závazné ukazatele
- Stanovení dusičnanů – existují desítky metod, nejčastěji jsou využívány spektrofotometrické metody
- Nejčastější používanou metodou je spektrofotometrické stanovení se salicylanem sodným nebo dimethylfenolem

Sloučeniny dusíku



- Stanovení dusičnanů – existují desítky metod, nejčastěji jsou využívány spektrofotometrické metody
- Nejčastější používanou metodou je spektrofotometrické stanovení se salicylanem sodným nebo dimethylfenolem
- Podstata stanovení: Dusičnany přítomné ve vzorku reagují s 2,6-dimethylfenolem v prostředí směsi koncentrovaných kyselin (sírová, fosforečná, amidosírová) za vzniku cihlově červeného 4-nitro-2,6-dimethylfenolu. Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci dusičnanů ve vzorku a umožňuje spektrofotometrické vyhodnocení při vlnové délce 330 nm.
- Do fotometrické zkumavky se odpipetuje 3,5 ml směsi kyselin. Přidá se 0,5 ml vzorku a směs se opatrně promíchá. Pak se přidá 0,5 ml 2,6-dimethylfenolu, zkumavka se uzavře šroubovým uzávěrem a důkladně promíchá. Po 15 až 60 minutách se měří absorbance při vlnové délce 330 nm.

Sloučeniny dusíku



Loučka	N-NO ₃
	mg/l
Výtok z lihovaru	2,53
Lokalita č. 1	5,73
Lokalita č. 2	5,81
Lokalita č. 3	5,68
Lokalita č. 4	5,66

	N-NO ₃
	mg/l
studna Lednice 1	58,8
studna Lednice 2	44,6
studna Lednice 3	49,9
studna Trkmanec	0,1

DATUM	N-NO ₃
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	2,82
18.5.2004	0,12
14.6.2004	0,00
12.7.2004	0,00
12.8.2004	0,17
14.9.2004	0,65
14.10.2004	1,25
20.1.2005	3,43

Chloridy



- Sloučeniny chloru jsou obsaženy téměř ve všech horninách a do vod se vyluhují ve formě chloridů nejčastěji z ložisek kamenné soli a draselných solí
- Člověk vylučuje močí asi 9 g chloridů denně
- Ve splaškových vodách jsou živočišného původu, dalším umělým zdrojem je dezinfekce vody chlorací, neutralizace HCl , vysolování
- Chloridy neasimilují rostliny ani bakterie, ale jsou neustále uvolňovány živočichy
- Chlor se ve vodě může v menší míře vyskytovat i jako kyselina chlorná (HClO), anion (ClO^-) nebo v různých chlorokomplexech

Chloridy



- V rybářství nejsou chloridy nebezpečné, hraniční hodnota se pohybuje kolem $3 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cl}^-$, mnoho ryb snáší bez následků změny mezi sladkou, brakickou a slanou vodou
- Stanovení chloridů – nejběžněji se používá odměrné stanovení (argentometrické), lze využít i iontově selektivní elektrody a spektrofotometrické stanovení
- Spektrofotometrická metoda je založena na reakci chloridů s thiokyanatanem rtuťnatým za vzniku chloridu rtuťnatého. Uvolněné thiokyanatanové ionty reagují s ionty železa za vzniku červeného komplexu.
- Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci chloridů ve vzorku a umožňuje spektrofotometrické vyhodnocení při vlnové délce 460 nm.

Chloridy



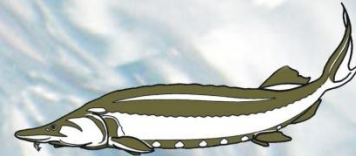
VZOREK	Cl ⁻
studny	mg/l
Čada	354,2
Suchomel	100,3
Sýkora	75,3
Pavlů	109,0
Holkovič	2,5
Říhová	12,8
Sukop	73,1

Lokalita	DATUM	Chloridy (mg/l)
Sykovec	8.9.2010	4,2
Medlov	8.9.2010	5,7

Místo odběru	Cl ⁻
	[mg/l]
Růžový rybník	53,9
Zámecký rybník - výpust'	48,2
Zámecký rybník - Minaret	46,8
Zámecký rybník - přítok	45,4

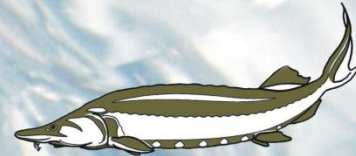
Lokalita	Cl ⁻
vtok ze silnice I. třídy	mg/l
24.11.2009	24,11
24.1.2010	71,02
21.2.2010	143,85
13.4.2010	94,99
30.8.2010	38,18

Sloučeniny fosforu



- Přírodním zdrojem P jsou minerály a horniny např. apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$, fosforit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, kaolinit $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{PO}_4$ a rozklad odumřelé vodní fauny a flóry
- Umělého původu je P ze splaškových vod, živočišných odpadů, odpadních vod z pivovarského a textilního průmyslu, prádelen a ze splachů obdělávané půdy hnojené fosforečnými hnojivy
- Ve vodách se P vyskytuje v nejrůznějších formách buď rozpuštěný nebo nerozpuštěný (suspendovaný), organický nebo anorganický
- V koloidně rozptýlené formě a ve formě orthofosforečnanů je nejpřijatelnější pro primární producenty

Sloučeniny fosforu



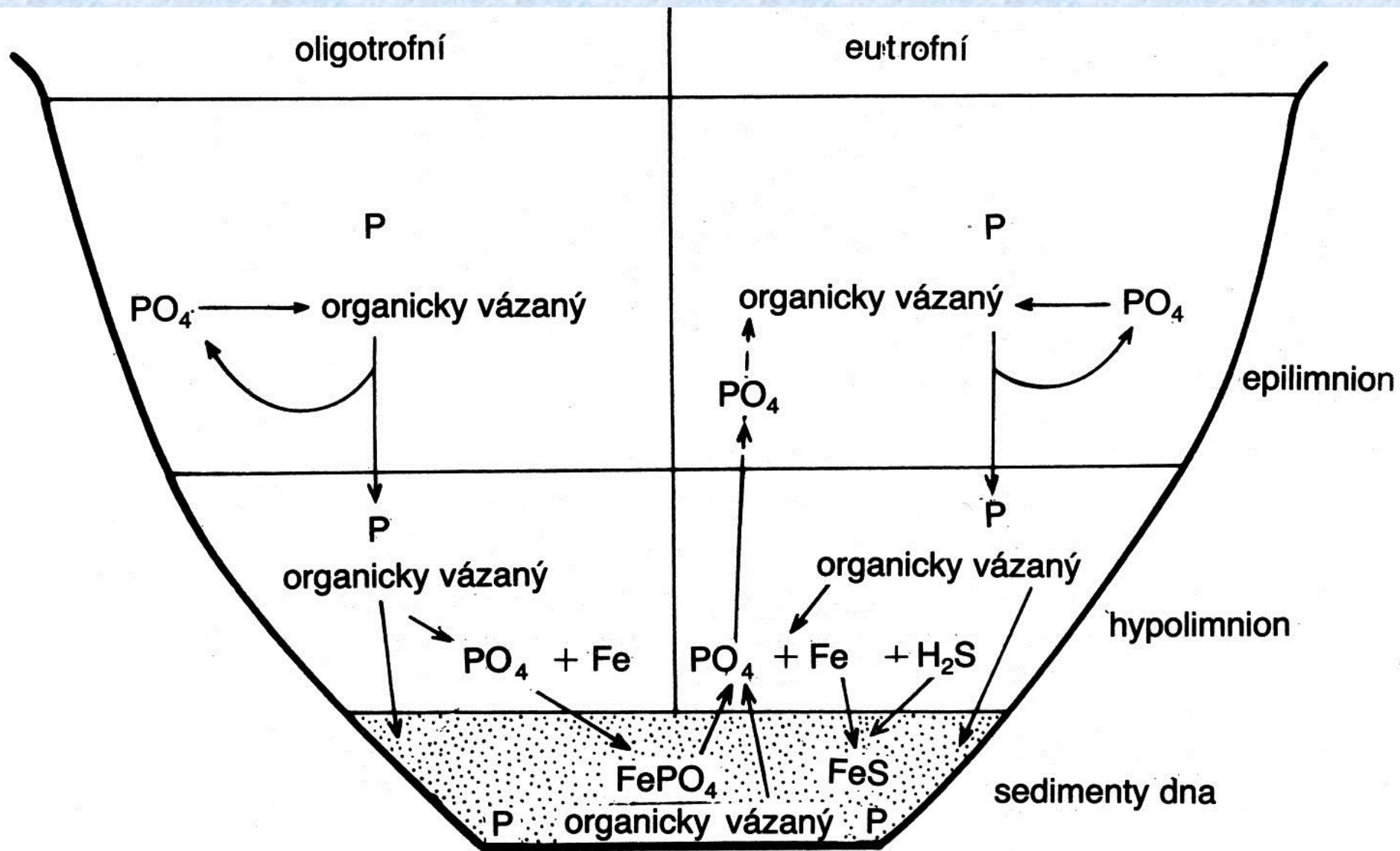
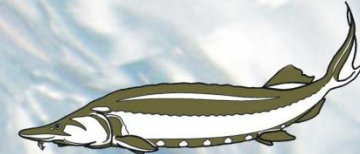
- V podzemních vodách je P v malých koncentracích díky snadnému zadržení v půdě
- V povrchových neznečištěných vodách se koncentrace pohybují v tisícinách až setinách mg.l^{-1} P, v znečištěných v desetínách, výjimečně i jednotkách mg.l^{-1} P
- V minerálních vodách se P vyskytuje jen v setinách mg.l^{-1} P, v mořské vodě je průměrně obsaženo asi jen $0,07 \text{ mg.l}^{-1}$ P
- Fosfor je důležitým prvkem z hlediska eutrofizace
- V zimním období je množství reaktivního P ve vodě nejvyšší, protože probíhá mineralizace těl odumřelých organismů odkud se P uvolňuje do vody, aniž se jinými organismy spotřebovává (nízká biomasa hydrobiontů i intenzita metabolismu)

Sloučeniny fosforu



- V jarním období s nástupem vegetace se obsah P začíná rychle snižovat a obsah asimilovatelného P může klesnout až k nule
- Nastává období deprese fytoplanktonu, fáze „clear water“, obsah P se zvýší a s nástupem nové biomasy primárních producentů se jeho obsah opět rychle snižuje
- v letních měsících je v podstatě veškerý P poután v biomase hydrobiontů a jeho koncentrace ve vodě jsou minimální (roste obsah partikulovaného P tj. P vázaný v biomase fytoplanktonu a bakterií)

Koloběh P ve vodním ekosystému v interakci se železem a sírou



Sloučeniny fosforu



- Stanovení P – stanovují se různé formy P nejčastěji celkový P a orthofosforečnany absorpční spektrofotometrií
- Princip stanovení celkového P: oxidací peroxodisíranem v prostředí kyseliny sírové se rozloží organické sloučeniny P a všechny formy P se převedou na anorganické orthofosforečnany, které v prostředí H_2SO_4 po reakci s molybdenanem amonným po redukci K. askorbovou dávají modré zbarvení vhodné fotometrii
- Před vybarvením musí být pH vzorku v rozmezí 3-10
- Roztok K. askorbové musí být bezbarvý
- Vzorky musí být měřeny 15-30 minut po přidání K. askorbové

Sloučeniny fosforu



DATUM	Pc	mg/l
Jarohněvický rybník	odtok	přítok
26.2.2002	0,115	0,240
5.3.2002	0,392	0,491
12.3.2002	0,838	0,496
20.3.2002	0,907	0,628
26.3.2002	0,790	0,662
2.4.2002	0,410	0,657
9.4.2002	0,568	0,419
17.4.2002	0,635	0,612
22.4.2002	0,915	0,665
30.4.2002	0,545	1,150

DATUM	Pc
Zámecký rybník	mg/l
19.4.2004	0,021
18.5.2004	0,103
14.6.2004	0,209
12.7.2004	0,232
12.8.2004	0,393
14.9.2004	0,440
14.10.2004	0,434
20.1.2005	0,273

23.7.2002	P _(cel.)
Bobrava	mg/l
Lokalita 1	0,812
Lokalita 2	0,79
Lokalita 3	0,336
Lokalita 4	0,206

	2.10.2006				
Novoveský rybník	Hráz	Silo	Ostrov	Troskotovický	Křížový
P-PO ₄ ³⁻ (mg.l ⁻¹)	0,13	0,13	0,19	0,07	0,13
P cel. (mg.l ⁻¹)	0,66	0,71	0,94	0,96	0,46

Vápník



- **Vápník** - obsah v zemské kůře 3,5 %, do vody vyluhováním převážně vápenců (CaCO_3), dolomitů ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a dalších minerálů.
- Větší množství Ca ve vodách je dáno obsahem rozpuštěného CO_2 , který výrazně zvyšuje rozpustnost látek na bázi uhličitánů
- Umělým zdrojem Ca jsou odpadní vody z provozů, kde dochází k neutralizaci vápnem nebo vápencem nebo při odkyselování.
- Ca ve vodě převážně jako jednoduchý kationt Ca^{2+} , v alkalické oblasti (pH nad 9) výrazně stoupá podíl iontového asociátu $[\text{CaCO}_3(\text{aq})]^0$.
- Ca je důležitý stavební prvek, především mechanických pletiv a rozhoduje o stabilitě pH vody
- Množství Ca ve vodách závisí převážně na geologickém podloží, v prahorních útvarech (žuly, ruly) mívají toky pouze několik mg.l^{-1} , vody z vápencových (krasových) útvarů i několik set mg.l^{-1}

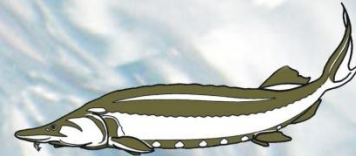
Vápník



Lokalita	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
Nesyt	121
Hlohovecký	103
Prostřední	84
Mlýnský	75
Zámecký	67
Novoveský	53
Vrkoč	55
Starý	50

Lokalita	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)
Jaroslavický dolní	41
Dyje	38
Brněnská přehrada	39
Plumlov	35
Sykovec	11
Medlov	11

Hořčík



- **Hořčík** - obsah v zemské kůře 2,0 %, do vody vyluhováním dolomitů ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), magnezitu (MgCO_3) a dalších minerálů.
- Větší množství Mg ve vodách je dáno obsahem rozpuštěného CO_2 , který výrazně zvyšuje rozpustnost látek na bázi uhličitánů.
- Umělým zdrojem Mg jsou odpadní vody z provozů, kde dochází k odkyselování vody filtrací různými alkalickými hmotami.
- Obsah Mg nad 250 mg.l^{-1} se projevuje hořkou chutí, v normě pro pitnou vodu limitován 125 mg.l^{-1}
- Vody s vysokým obsahem Mg mají laxativní účinky (minerální vody Zaječická, Šarátice)
- V mořské vodě je průměrný obsah Mg 1300 mg.l^{-1}
- $1 \text{ mg Mg} = 41,14 \text{ } \mu\text{mol}$

Hořčík



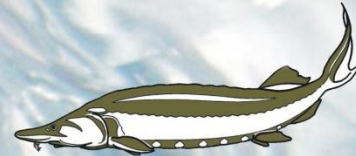
Lokalita	Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)
Jaroslavický dolní	11,6 – 15,2
Zámecký	7 - 9
Sykovec	1,4 - 5
Medlov	2,5 – 7,4
Brněnská přehrada	8,3 - 20
Svratka	3,2 – 5,8
Ošetnice	2,2 – 7,8
Fryšávka	pod 2

Hořčík a vápník



- V prostých podzemních a povrchových vodách se pohybuje koncentrace vápníku obvykle v desítkách až stovkách a koncentrace hořčíku v jednotkách až desítkách mg.l^{-1}
- Stanovení Ca atomovou absorpční spektrofotometrií nebo titrační metoda s chelatonem 3 a indikací organickým barvivem murexidem
- Titrace ihned po přidání činidel, v případě vzniku sraženiny je nutno vzorek ředit
- Stanovení Mg atomovou absorpční spektrofotometrií, nebo výpočtem z rozdílu spotřeb chelatonu 3 při stanovení tvrdosti vody a vápníku
- Hořčík v neutrálním prostředí reaguje s kresolsulfoftaleinem za vzniku fialové barvy, která je stanovitelná spektrofotometricky.

Železo



- **Železo**
- do vod nejčastěji vyluhováním z železných rud
- Umělým zdrojem železa jsou odpadní vody z drátoven, válcoven a také korozní procesy v potrubí
- Ve vodách nejčastěji v oxidačním stupni II (bezkyslíkaté prostředí) a III (kyslíkaté prostředí) v rozpuštěné nebo nerozpuštěné formě, část Fe i v koloidním stavu
- Stanovení Fe atomovou absorpční spektrofotometrií, využívá se i fotokolorimetrické stanovení s rhodanidem draselným
- Rozpuštěné formy železa lze stanovit převedením na dvoumocnou formu askorbovou kyselinou. V prostředí thioglykolového pufru reaguje dvoumocné železo s triazinem za vzniku červeno-fialového komplexu, který je stanovitelný fotometricky

Železo



- V rybářských provozech mohou vyšší koncentrace Fe způsobit značné problémy, především v odchovných ranných stadiích ryb a líhních.
- Fe se sráží na alkalicky reagujících žábrách ryb a na jikrách. Sraženina zabraňuje výměně plynů, dochází k pomnožení železitých bakterií a úhynům jiker a ryb.
- Úprava přítokových vod (prokysličení – vysrážení Fe v oxidačním stupni III).
- Nejčastější problémy u vod s nižším pH (chov lososovitých ryb).
- Koncentrace Fe v rozpuštěné formě je limitována pod $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ pro kaprovité a pod $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ pro lososovité.

Železo



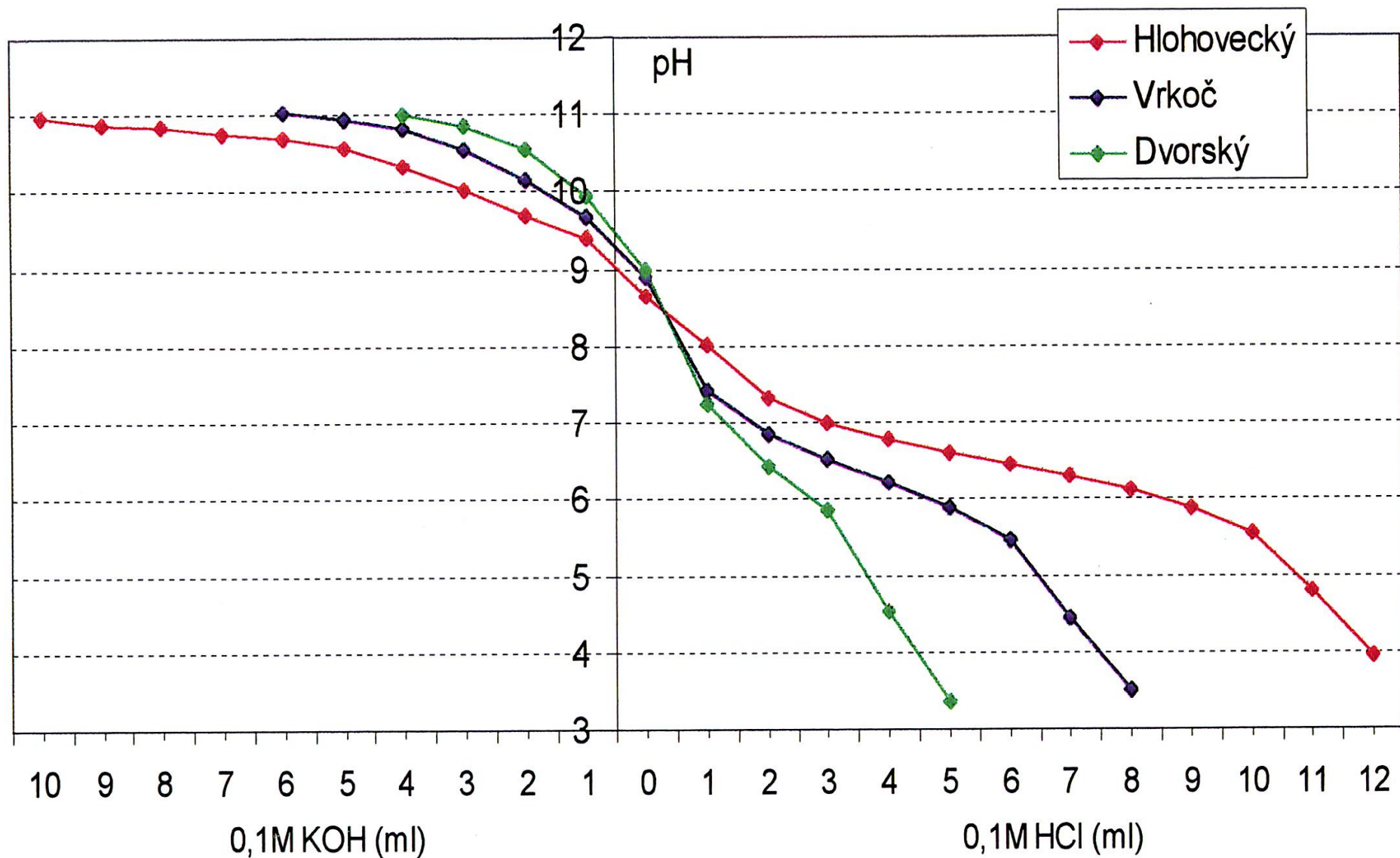
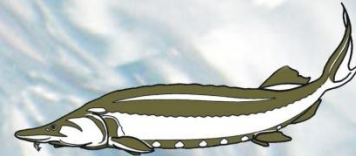
Lokalita	Fe (rozp.) (mg.l ⁻¹)
Jaroslavický dolní	0,06 – 0,13
Zámecký	pod 0,04
Sykovec	0,09 – 0,28
Medlov	0,18 – 0,54
Brněnská přehrada	pod 0,04 – 0,14
Svratka	0,07 – 0,35
Ošetnice	0,10 – 0,69
Fryšávka	0,06 – 0,15

Tlumivá kapacita



- je schopnost vody tlumit změny pH po přidavku kyselin a zásad
- nejvýznamnější je uhličitanový tlumivý systém $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$
- další tlumivé systémy: fosforečnany, boritany, křemičitany, amoniakální dusík, sulfidy, organické zásady, některé minerály, dnové sedimenty, fotosyntéza a respirace mikroorganismů
- umožňuje přírodním vodám vyrovnat se do určité míry s kyselými nebo zásaditými odpadními vodami, aniž dojde k významnému poklesu nebo vzrůstu hodnot pH
- tlumivá kapacita je v přírodním prostředí vyšší než u vzorků odebraných pro analýzu

Křivky ústojnosti vybraných rybníků jižní Moravy.



NEUTRALIZAČNÍ (acidobazická) KAPACITA



- je integrálem tlumivé kapacity ve zvoleném rozmezí pH
- kvantitativně vyjadřuje obecnou vlastnost vod vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty
- jde o látkové množství silné kyseliny nebo silné zásady, které se spotřebuje na 1 litr vody pro dosažení určité hodnoty pH
- rozeznává se kyselinová neutralizační kapacita (KNK) – **alkalita** a zásadová neutralizační kapacita (ZNK) – **acidita**
- udává se v mmol.l^{-1} , hodnota pH se připojuje jako index
- většina přírodních vod reaguje alkalicky na methyloranž (4,4-4,5) a kysele na fenolftalein (8,3)

ALKALITA (KNK)



- hodnota alkality nás u většiny přírodních vod nepřímo informuje o množství rozpuštěného vápníku a hořčíku
- hodnoty $1 - 2 \text{ mmol.l}^{-1}$ – nebezpečí kolísání pH
- hodnoty $2 - 5 \text{ mmol.l}^{-1}$ – pH kolísá málo nebo vůbec
- hodnoty nad 5 mmol.l^{-1} – pH se téměř nemění

Hodnoty KNK_{4,5} (mmol.l^{-1}) v letních měsících

BOBRAVA	4,11	4,05	3,34	2,15	6,58	7,02	5,91	2,79
STUDNY LEDNICKO	6,70	7,10	8,44	9,73	7,20	7,38		
LOUČKA	1,10	0,35	0,98	0,81	1,56	1,50	1,39	1,44
ZÁMECKÝ RYBNÍK	1,50	2,66	2,66	2,83	3,12	3,12	3,12	
PLUMLOV	2,08	2,31	1,62	1,38	1,61	1,50	1,33	1,39

Stanovení alkality



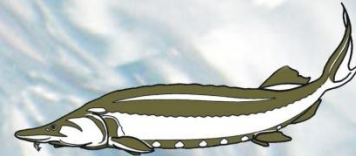
- **KNK_{4,5} (celková alkalita)** – ke 100 ml vzorku se přidá 5 kapek methylooranže. Titruje se roztokem HCl (0,1M) až do barevného přechodu indikátoru (žlutá-cibulová). Stanovení může rušit vyšší obsah volného CO₂.
- Výpočet: $\text{KNK}_{4,5} (\text{mmol.l}^{-1}) = b \cdot f \cdot M \cdot 1000/V$
- Při stanovení KNK lze využít potenciometrické stanovení pH
- Nutno stanovit faktor titračního roztoku HCl
- Pro stanovení ekvivalenčního bodu 4,5 se doporučuje využít Tashirův směsný indikátor se zřetelnějším barevným přechodem

Tvrdost vody



- název, který neodpovídá svým významem představě o skutečném chování vody a jsou problémy s přesnou definicí.
- pojmenování tvrdost vody vzniklo pravděpodobně v 18. století, kdy bylo známo, že zelenina vařená ve vodě s vysokou koncentrací Ca a Mg zůstává dlouho tvrdá.
- tvrdostí vody se rozumí obsah všech kationtů s nábojovým číslem větším než +1, nebo součet obsahu Ca + Mg + Sr + Ba, popřípadě jen Ca + Mg.
- u většiny přírodních vod tvoří tvrdost prakticky jen Ca + Mg a je vyjadřována v mmol . l⁻¹ nebo německých stupních tvrdosti.
- tvrdost lze rozdělit na tvrdost přechodnou (uhličitanovou), kterou tvoří ionty Ca a Mg obsažené v kyselých uhličitanech, rozkládají se varem a jsou příčinou tvorby vodního (kotelního) kamene.

Tvrdost vody



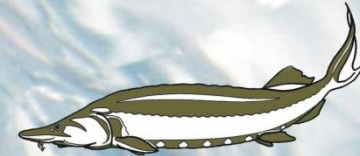
- uhličitanová (přechodná) tvrdost odpovídá celkové alkalitě přírodních vod
- tvrdost (trvalá) neuhličitanová, která je dána jinými solemi Ca a Mg, převážně sírany a chloridy
- rozdělení vod dle tvrdosti (rybářské hledisko)
 - tvrdost vody do $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($5,6^{\circ}\text{N}$, DH) měkká voda
 - tvrdost vody $1\text{-}1,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($5,6\text{-}8,4^{\circ}\text{N}$, DH) mírně tvrdá voda
 - tvrdost vody $1,5\text{-}3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($8,4\text{-}16,8^{\circ}\text{N}$, DH) tvrdá voda
 - tvrdost vody nad $3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (nad $16,8^{\circ}\text{N}$, DH) velmi tvrdá voda
- nejměkčí je voda srážková, horská jezera $0,05\text{-}0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$, říční vody $0,5\text{-}1 \text{ mmol.l}^{-1}$, pitné vody, rybníky $1\text{-}3 \text{ mmol.l}^{-1}$, povrchová voda na vápencovém podloží $4\text{-}8 \text{ mmol.l}^{-1}$, v blízkosti slanisek $8\text{-}15 \text{ mmol.l}^{-1}$ (již projímavé účinky).

Tvrdost vody



- rybám svědčí vždy lépe voda měkká
- nebyla pozorována škodlivost vody s vysokou tvrdostí na ryby
- na tření a kulení jiker některých ryb je nutná měkká voda
- neověřené údaje o vyšších ztrátách při sádkování dravých ryb ve vodě s vysokou tvrdostí
- Podstatou stanovení tvrdosti je reakce mezi chelatonem 3 a dvojmocnými kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} v silně alkalickém prostředí. Dosažení ekvivalentního bodu indikuje přidavek eriochromové černi T (modrá barva)
- titrace se musí provádět ihned po přidání činidel
- nutno stanovit faktor chelatonu 3 a kontrolovat tlumivý roztok pH 10

Tvrdost vody



Převodní tabulka jednotek vyjadřování „tvrdosti vody“

		c(Ca+Mg)	NĚMECKO	ANGLIE	FRANCIE	USA
		mmol.l ⁻¹	°DH	°Clark	°F	ppm
c(Ca+Mg)	mmol.l ⁻¹	1	5,61	7,02	10	100
NĚMECKO	°DH	0,178	1	1,25	1,78	17,8
ANGLIE	°Clark	0,143	0,8	1	1,43	14,3
FRANCIE	°F	0,1	0,56	0,70	1	10
USA	ppm	0,01	0,056	0,070	0,1	1

1°DH (německý stupeň) = 10 mg CaO nebo 7,2 mg MgO v 1 litru vody

1 °Clark (anglický stupeň) = 14,3 mg CaCO₃ v 1 litru vody

1 °F (francouzský stupeň) = 10 mg CaCO₃ v 1 litru vody

1 ppm (americký stupeň) = 1 mg CaCO₃ v 1 litru vody

Organické látky



- Organické látky ve vodách jsou původu **přírodního** nebo **antropogenního**.
- **Přírodní organické znečištění:** výluhy z půdy a sedimentů (především huminové látky), produkty životní činnosti organismů a bakterií.
- **EOM (extracelulární organické látky):** řada produktů životní činnosti mikrobů, sinic a řas na bázi sacharidů, peptidů, aminokyselin, uronových kyselin, polyfenolů aj.
- **IOM (intracelulární organické látky):** organické látky z organismů uvolněné do vody při jejich odumírání a rozpadu.
- Při IOM i EOM je typické vysoké zastoupení bílkovin (40-60%)
- Organické látky mohou být **autochtonního původu** (vznikají v dané lokalitě přímo ve vodním prostředí), nebo **alochtonního původu** (pocházející odjinud, např. splachem apod.)

Organické látky



- Organické látky **antropogenního původu** pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství, ze skládek, z úpraven vod aj.
- Z hygienického i vodohospodářského hlediska je nutné rozlišovat:
- **Látky podléhající biologickému rozkladu** (ve vodách)
- **Látky biochemicky rezistentní** (biologicky těžko rozložitelné)
- **Stockholmská úmluva o rezistentních (perzistentních) organických polutantech (POP)** v ČR platná od roku 2004
- - uvádí látky nebo skupiny látek, které by se neměly vyrábět a používat: aldrin, dieldrin, endrin, chlornan, mirex, heptachlor, toxafen, hexachlorbenzen, polychlorované bifenyly a DDT.
- Jako **perzistentní organické polutanty (POP)** jsou označovány látky toxické, těžko rozložitelné v prostředí a významně se kumulující v organizmech, půdě a sedimentech.

Organické látky



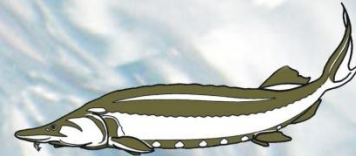
- Organické látky významně ovlivňují chemické a biologické vlastnosti vod, kdy mohou:
 - - mít účinky **kacinogenní, genotoxické, mutagenní, alergenní** nebo **teratogenní** (aromatické uhlovodíky pesticidy, polychlorované bifenyly)
 - - **ovlivňovat barvu vody** (huminové látky, barviva, ligninsulfonany)
 - - **ovlivňovat pach a chuť vody** (uhlovodíky, chlorfenoly, látky produkované mikroorganismy hl. sinicemi a aktinomycetami)
 - - **ovlivňovat pěnivost vody** (tenzidy, ligninsulfonany)
 - - tvořit povrchový film na hladině a tím **ovlivňovat obsah kyslíku ve vodě** (ropa, oleje)
 - - ovlivňovat komplexační kapacitu vody a tím **desorbovat toxické kovy ze sedimentů** (komplexotvorné látky)

Organické látky



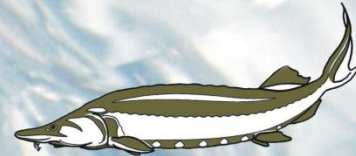
- Především huminové látky tvoří komplexní sloučeniny (cheláty) s řadou kovů, které jsou asimilovatelné primárními producenty a umožňují tak pokrytí metabolické potřeby mikroelementů.
- Hrají důležitou roli (i v minimálních koncentracích) v orientaci lososovitých ryb při návratu na trdliště.
- Celkové množství a druhová pestrost organických látek antropického původu neustále narůstá.
- Obsah organických látek se ve vodách pohybuje v širokém rozmezí, v pitných vodách jsou přítomny desetiny až jednotky mg.l^{-1} , v povrchových desítky mg.l^{-1} a ve znečištěné vodě i desítky g.l^{-1} .

Organické látky



- Požadavky na identifikaci a kvantifikaci se stanovují v pořadí důležitosti, protože separace a identifikace organických látek je velmi složitá, časově a finančně náročná. Význam má především u látek hygienicky a zdravotně závadných.
- V řadě případů nemá identifikace jednotlivých organických látek význam a používají se postupy k stanovení celkové koncentrace organických látek ve vodě.
- Pro stanovení celkových organických látek se používá:
 - - stanovení **chemické spotřeby kyslíku CHSK (COD)** dichromanem nebo manganistanem draselným
 - - stanovení **organického uhlíku (TOC, DOC)**
 - - stanovení **biochemické spotřeby kyslíku BSK (BOD)**

Organické látky



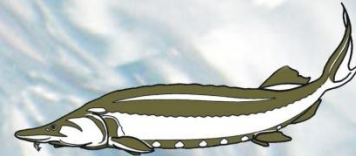
- Pro oxidaci se používá dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) - CHSK_{Cr} , nebo manganistan draselný (KMnO_4) – CHSK_{Mn} ,
- **Oxidace manganistanem** (oxidovatelnost, kubelova metoda) – jednoduchá metoda, ale náročná na přesné dodržení pracovního postupu, zejména doby varu.
- Nízký stupeň oxidace organických látek předurčuje tuto metodu pro použití při analýze pitných a povrchových vod, kdy stanovení dichromanem, vzhledem k nízké koncentraci organických látek poskytuje špatně reprodukovatelné výsledky.
- Organické látky jsou oxidovány manganistanem v prostředí kyseliny sírové 10 minut při teplotě 96-98 °C. Nespotřebovaný manganistan se stanoví odměrným způsobem.

Organické látky



- Teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod 80 °C.
- Dojde-li během varu k odbarvení nebo zhnědnutí vzorku je nutno stanovení opakovat.
- Spotřeba manganistanu při titraci nad 12 ml nebo pod 4 ml, stanovení se opakuje.
- **Oxidace dichromanem** – náročnější metoda, ale s vysokým stupněm oxidace organických látek.
- Vhodná především pro stanovení organických látek v odpadní vodě.
- Klasická standardní metoda vyžaduje udržovat velkou čistotu nádobí, při stanovení je vysoká spotřeba chemikálií, proto se v současnosti využívají především modifikované semimikrometody.

Organické látky



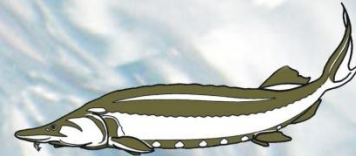
- Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku $K_2Cr_2O_7$ v silně kyselém prostředí H_2SO_4 při dvouhodinovém varu.
- Oxidace je katalyzována stříbrnými ionty a k maskování chloridů (způsobují pozitivní chybu) se přidává $HgSO_4$. Koncentrace chromitého iontu se stanoví fotometricky (600 nm).
- Po přidání všech činidel a vzorku vody do zkumavky se musí obsah promíchat (dobře uzavřít) – dojde k intenzivnímu zahřátí zkumavky.
- Varné zkumavky se zahřívají na $148\text{ }^{\circ}\text{C}$, otvírat se mohou až po vychladnutí, horký roztok ze zkumavky může „vystřelit“.

Organické látky



- TOC – metody jsou založeny na oxidaci organických látek na oxid uhličitý
- Využívají se kyvetové testy pro stanovení TOC, které jsou založeny na chemické oxidaci organických látek, při teplotě 120°C na oxid uhličitý, který se stanovuje fotometricky.
- Při termickém způsobu se oxidují všechny organické látky, což je jednou z výhod stanovení TOC proti stanovení CHSK (COD)
- Ve většině případů jsou ve vodách přítomny i anorganické formy uhlíku (převážně formy oxidu uhličitého). Tyto formy je třeba před vlastním stanovením odstranit (okyselení a vytěsnění plynem)

Organické látky



- BSK – je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických pochodech na rozklad organických látek ve vodě při aerobních podmínkách
- Vyloučením fotosyntetizujících organismů je spotřebované množství kyslíku přímo úměrné množství přítomných rozložitelných organických látek
- BSK patří mezi nejdůležitější ukazatele rozboru povrchových a odpadních vod (třídy čistoty, limitní ukazatel u OV)
- Nejběžnější celosvětovou metodou je tzv. **standardní zřed'ovací metoda** pro stanovení pětidenní BSK (BSK₅)
- ojediněle se využívá i jiná než pětidenní expozice vzorku vody (BSK₇, BSK₂₀, BSK_c)
- Existují i metody respiometrické, založené na principech plynoměrné analýzy (výsledky nejsou srovnatelné s zřed'ovací m.)

Organické látky



- Klasická standardní metoda (BSK₅) se stanoví jako rozdíl koncentrací kyslíku ve vzorku před a po proběhnutí biochemické oxidace organických látek při uzančně standardizovaných podmínkách inkubace vzorku.
- Koncentrace kyslíku se stanoví klasickou jodometrickou Winklerovou metodou nebo kyslíkovou elektrodou.
- Standardní podmínky inkubace: doba 5 x 24 h, teplota 20 ± 1 °C, vyloučení přístupu atmosférického kyslíku a světla, aerobní podmínky během celé inkubace.
- Rozpustnost kyslíku ve vodě je poměrně malá, vzorky vody při větším znečištění musí být dostatečně zředěny, aby nedošlo k vyčerpání rozpuštěného kyslíku.

Organické látky



- Vzorek na počátku inkubace by měl obsahovat O_2 v koncentraci asi 9 mg.l^{-1} (ředění, sycení).
- Koncentrace O_2 po inkubaci musí být nejméně 3 mg.l^{-1} .
- Koncentrace O_2 během inkubace se musí snížit nejméně o 2 mg.l^{-1} (neplatí u neředěných vzorků).
- zřed'ovací voda se připravuje z destilované vody nasycené vzdušným kyslíkem o teplotě 20°C přidáním roztoků chloridu železitého ($0,25 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1 l vody), chloridu vápenatého ($27,5 \text{ g CaCl}_2$ v 1 l vody), síranu hořečnatého ($22,5 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v 1 l vody) a tlumivého fosforečnanového roztoku o pH 7,2 ($8,5 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$, $21,75 \text{ g K}_2\text{HPO}_4$, $33,4 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $1,7 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ vše do 1 l vody).

Organické látky



- V případě použití ředící vody (u vod s BSK_5 nad 6 mg.l^{-1}) se musí inkubovat i slepý vzorek této vody s výsledkem BSK_5 pod $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.
- Stanovení BSK_5 se ověřuje standardní látkou – roztok glukosy a kyseliny glutamové.
- U vzorků nasazených ve více ředěních se za nejsprávnější hodnotu BSK_5 považuje stanovení kdy bylo spotřebováno asi 50% O_2 .
- Stanovení BSK_5 může znehodnocovat nitrifikace (inhibitory).
- Výpočet $\text{BSK}_5 \text{ mg.l}^{-1}$ (bez ředění) = $a - b$
 - a - koncentrace rozpuštěného kyslíku nultý den v mg.l^{-1}
 - b - koncentrace rozpuštěného kyslíku po pěti dnech v mg.l^{-1}

Organické látky



- Výpočet BSK_5 mg.l^{-1} (s ředění) = $[a - b - c (1-R)]R$
 - c - hodnota slepého pokusu zředovací vody v mg.l^{-1}
 - R (ředění) poměr objemu vzorku k objemu připravené směsi vzorku se zředovací vodou
- Výsledek stanovení musí být doplněn údajem o úpravě vzorku před rozbořem a o jeho ředění.
- Vztah mezi BSK a $CHSK$ - většinou platí $CHSK_{Cr} > CHSK_{Mn} > BSK_5$.
- Poměr BSK_5 a $CHSK_{Cr}$ ukazuje na zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě.
- U odpadních vod obsahujících snadno rozložitelné látky se poměr $BSK_5 : CHSK_{Cr}$ pohybuje v rozmezí 0,5 až 0,75.
- U biologicky vyčištěných odpadních vod bývá poměr 0,1 až 0,2.

Hodnoty CHSK a BSK₅ na přítoku a odtoku z Jarohněvického rybníka v roce 2002.



DATUM	CHSK _{Cr} (mg/l O ₂)		BSK ₅ (mg/l O ₂)	
	přítok	odtok	přítok	odtok
26.2.	26	48	2,7	14,0
5.3.	18	50	4,6	16,9
12.3.	26	90	4,2	25,0
20.3.	20	88	4,9	31,4
26.3.	25	70	4,8	20,5
2.4.	32	67	4,5	15,0
9.4.	40	103	16,3	33,0
17.4.	46	97	6,6	26,4
22.4.	54	119	11,8	25,3
30.4.	48	77	-	24,9

Hodnoty CHSK_{Mn} , CHSK_{Cr} a BSK_5 Růžového rybníka v Lednici na Moravě.



DATUM	CHSK_{Mn}	CHSK_{Cr}	BSK_5
2003	mg/l O_2	mg/l	mg/l
18.5.	15,5	22	6,1
14.6.	18,7	39	14,3
12.7.	17,3	44	12,6
12.8.	8,5	35	8,1
14.9.	7,1	33	6,2