

MUNI | RECETOX

Hydrosféra – chemické složení vod II

Doc. Ing. Branislav Vrana, PhD.
branislav.vrana@recetox.muni.cz

RECETOX
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita
Brno, Česká republika



Koloidní látky ve vodách

- ↪ **Disperzní systémy** – soustavy dvou složek či dvou fází, přičemž jedna je rozptýlena ve druhé
- ↪ **Disperzní podíl** – disperzní prostředí
- ↪ **Homogenní disperzní systém** – 2 složky, 1 fáze – pravé roztoky, hydrofilní koloidní roztoky
- ↪ **Heterogenní koloidní disperze** – sol – je-li disperzní prostředí voda – hydrosol
- ↪ **Koloidní disperze v plynném prostředí** – aerosol

Koloidní látky ve vodách

Přírodní voda – disperzní systém – obsahuje řadu látek anorganického i organického původu



Přechod mezi systémy je plynulý – obtížné je určení hranic především mezi analytickými a koloidními disperzemi.

Látky rozpuštěné – procházejí filtrem $0,45 \mu\text{m}$

Koloidní látky ve vodách

Soustavy hrubě disperzní – (makro-, mikro-) ($> 500 - 1\ 000\ \text{nm}$):

↪ **suspenze** (disperzní podíl – tuhá fáze)

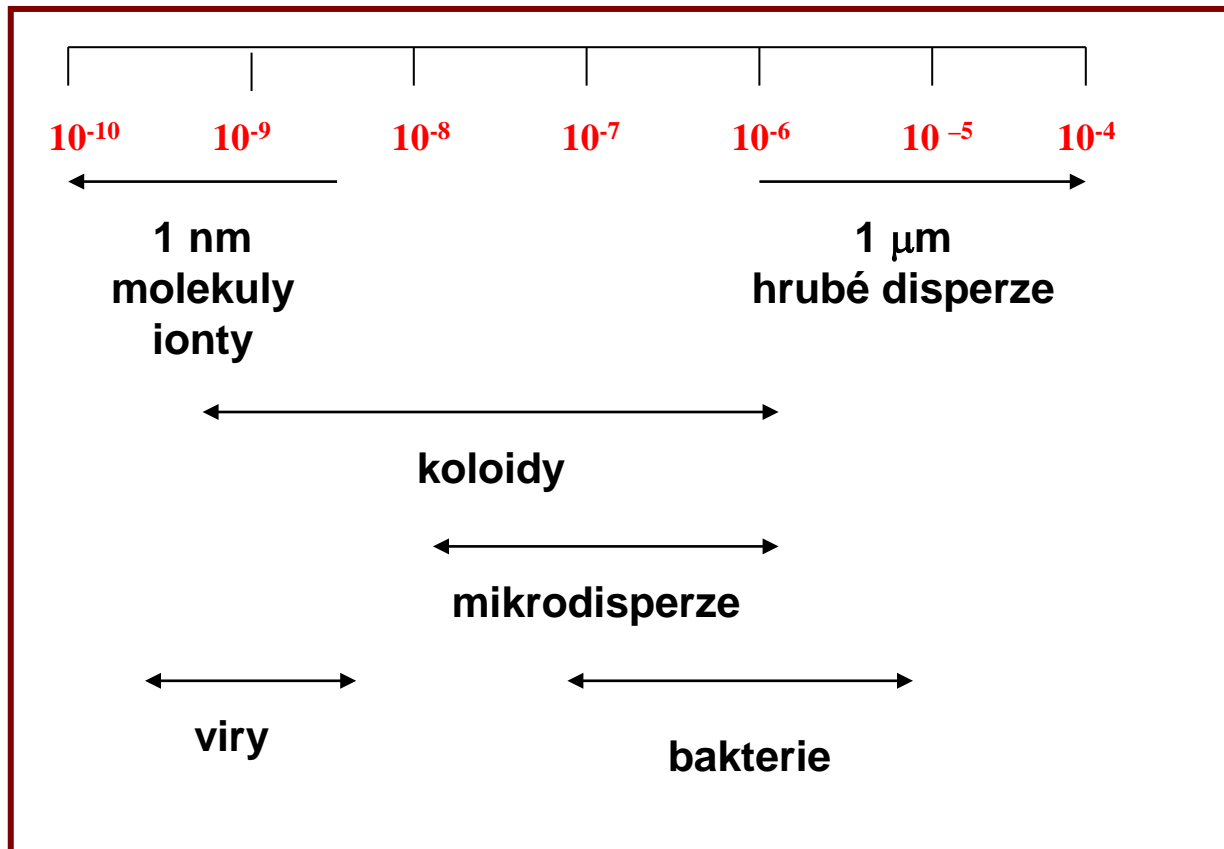
↪ **emulze** (disperzní podíl – tekutina)

↪ **pěny** (disperzní podíl – plyn)

Typická vlastnost – opalescence

Koloidní látky ve vodách

Koloidní disperze – i když každá má určité specifické fyzikálně-chemické vlastnosti, je přechod mezi jednotlivými disperzními soustavami plynulý:



Koloidní látky ve vodách

Koloidní disperze se dělí dle afinity k vodě:

- ↪ **hydrofilní (koloidní roztoky)**
- ↪ **hydrofobní (hydrosoly)**

Hydrofilní koloidní roztoky (homogenní disperzní soustavy):

- ↪ **disperzní částice:**
 - makromolekuly (vysokomolekulární koloidní roztok)
 - asociáty – micely (micelární, asociativní koloidy)

Koloidní látky ve vodách

Vysokomolekulární koloidní roztok – bílkoviny, polysacharidy, huminové látky, polyfosforečnany, třísloviny – lineární polymery se silně polárními skupinami (OH, COOH, NH₂)

Micelární, asociativní koloidy – micely vznikají asociací malých molekul

Hydrofobní koloidy (hydrosoly) – heterogenní koloidní soustavy

Koloidní látky ve vodách

- ↪ Nevznikají samovolně, je nutná umělá dispergace nebo srážení, nejsou v termodynamické rovnováze, jsou **agregátně nestálé**.
- ↪ **Koagulace** – děj agregace koloidně dispergovaných částic ve větší celky – amorfní SiO_2 , hydratované oxidy kovů, hlinitokřemičitany.
- ↪ **Povrch koloidních částic** je obvykle elektricky nabit, náboj povrchu koloidních částic chrání koloidní disperzi před koagulací, stabilita koloidů klesá s rostoucí iontovou silou (koncentrací elektrolytu).
- ↪ Ve vodách s velkou mineralizací je většina koloidů málo stabilních, málo mineralizované vody jsou často zakalené a obsahují ve větších koncentracích Fe, Mn, huminové látky.

Koloidní látky ve vodách

- ↪ **Stopové koloidy** – stopové kovy ($< 10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) – nekoagulují za vzniku sraženiny, jejich optické vlastnosti jsou zanedbatelné, vznikají adsorpcí iontových a molekulárních forem výskytu stopových prvků na cizích koloidních částicích (jílové minerály, huminové látky, mikroorganismy, organický detrit), spolusrážením na právě vznikajících cizích koloidních částicích.
- ↪ **Tvorba „pravých“ koloidů** vyžaduje překročení hodnoty podmíněného součinu rozpustnosti.
- ↪ Při jejich vzniku přichází v úvahu především **heterogenní nukleace** (homogenní – nebývají splněny koncentrační předpoklady).

Koloidní látky ve vodách

↪ **Tvorba „pravých“ koloidů hydratovaných oxidů:**

**Jednoduché ionty – hydroxokomplexy – polynukleární
hydroxokomplexy – pravé koloidy**

↪ **Malé rozměry** (dáno nízkými koncentracemi stopových látek) – jsou přítomny v podzemních i povrchových vodách – ovlivňují migraci těchto prvků v prostředí.

Analytické disperze – pravé roztoky

Látky rozpuštěné:

- 1) Iontové – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^-
- 2) Neiontové – sloučeniny Si, B, plyny – O_2 , CO_2

Dělení podle kvantitativního zastoupení:

- 1) Makrokomponenty
- 2) Mikrokomponenty – $c < 1 \text{ mg l}^{-1}$, resp. $< 0,02 \text{ mmol l}^{-1}$
- 3) Stopové látky - $c < 1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, resp. $< 0,02 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$

Vlastnosti mikrokomponent:

- 1) Sorpce na tuhých fázích – hlinitokřemičitany, sedimenty, kaly, hydratované oxidy kovů atd.
- 2) Tvoří koloidní disperze, netvoří sraženiny
- 3) Pomalé ustavování reakční rovnováhy

Koncentrace celkových, rozpuštěných a nerozpuštěných látek

Skupinové stanovení:

- sušiny celkových, rozpuštěných a nerozpuštěných látek [mg l⁻¹]
- ztráty sušiny žiháním – T = 550 °C [mg l⁻¹]

Koncentrace celkových látek (CL)

Součet koncentrací netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných a nerozpuštěných látek za uvedené teploty

Stanovení: odpaření vzorku vody na vodní lázni a vysušení odparku při T = 105 °C (CL105)

Koncentrace rozpuštěných látek (RL)

Součet koncentrací netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných látek za uvedené teploty

Stanovení: odpařením filtrovaného (0,45 μm) vzorku vody na vodní lázni a vysušením odparku při T = 105 °C (RL105)

Stanovení rozpuštěných látek

Stanovení RL \approx obsah veškerých anorganických látek

Zdroje chyb:

- Při odpařování a sušení vzorku se některé anorganické látky mohou hydrolyzovat, případně rozkládat,
- Hydratační nebo okludovanou vodu nelze vždy kvantitativně odstranit

Rozklad hydrogenuhličitanů – ztráta hmotnosti uvolněním CO_2



Vznik hydroxid chloridu rozkladem chloridu hořečnatého – ztráta cca 145 mg Mg na 100 mg chloridů



Celková mineralizace

1) Součet hmotnostních koncentrací všech rozpuštěných anorganických tuhých látek

$$\Sigma \rho \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$$

2) Součet látkových koncentrací všech rozpuštěných anorganických tuhých látek

$$\Sigma c \text{ (mmol l}^{-1}\text{)}$$

- Vystihuje počet iontů či molekul bez ohledu na jejich hmotnost
- Není závislý na formě výskytu dané složky (Si – SiO₂, P – PO₄³⁻)

Při stanovení celkové mineralizace se započítávají pouze **makrokomponenty**

Mineralizace přírodních vod

Kategorie vod	Σc [mmol l⁻¹]	Σp [mg l⁻¹]
S velmi malou mineralizací	do 2	do 100
S malou mineralizací	2 – 4	100 – 200
Se střední mineralizací	4 – 10	200 – 500
Se zvýšenou mineralizací	10 – 20	500 – 1 000
S velkou mineralizací	nad 20	nad 1 000

Stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS)

Stanovuje se obvykle u vod s vysokým organickým znečištěním (odpadní vody) – rozpuštěné látky žíhané (RL550)

Dojde ke spálení organického uhlíku – zbytek anorganické látky

Zdroje chyb – podhodnocení v důsledku:

- Sublimace amonných solí
- Ztráty hydratační vody
- Rozkladu dusičnanů
- Rozkladu MgCO_3

Nerostpuštěné látky (NL)

V přírodních vodách nejčastěji:

- Hlinitokřemičitany
- Hydratované oxidy kovů (Fe, Mn, Al)
- Fytoplankton
- Zooplankton
- Organický detrit

NL:

- Usaditelné (suspenze – suspendované látky)
- Neusaditelné (koloidní látky)
- „Vzplývavé“

Suspended solids (particulate matter) – všechny nerostpuštěné látky větší než $2 \mu\text{m}$, tj. látky usaditelné

Formy výskytu látek ve vodách

Různé formy látek (speciace) \Rightarrow různé vlastnosti

Vliv na toxicitu, bioakumulaci, sorpci, migraci atd.

Formy výskytu prvků ve vodách jsou výsledkem protolytických, komplexotvorných, redoxních a polymeračních reakcí.

Distribuci forem lze zjistit:

- 1) Řešením chemických rovnováh (chemická termodynamika)
- 2) Experimentálně tzv. speciální analýzou
 - iontově selektivní elektrody (ISE)
 - Anodická rozpouštěcí voltametrie
 - Dělicí metody (extrakce, sorpce, kapalinová chromatografie, elektroforéza, atd.)

Formy výskytu látek ve vodách

Příklady rozdílných vlastností jednotlivých forem:

- $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$; $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ - vyšší toxicita nedisociovaných forem
- CN^- /kyanokomplexy; F^- /fluorokomplexy – vyšší toxicita jednoduchých iontů (čím stabilnější komplex, tím méně toxický)
- Organokovové sloučeniny Hg (alkyderiváty/anorganické sloučeniny Hg – vyšší toxicita organokovových sloučenin

Vyjadřování kvalitativního složení vod

Nejednotnost – například se běžně uvádí sulfidická síra jako koncentrace H_2S – síra v oxidačním stupni II jako H_2S , HS^- , S^{2-}

Optimální stav – vyjadřování prvků (kovů i nekovů) v elementární formě s rozlišeným oxidačním stupněm, například jako S^{VI} , S^{II} , železo jako Fe^{II} , Fe^{III}

Celková koncentrace – C_T (T- total)

Například při bilanci N, P

$$P_T = P_{\text{org}} + P_{\text{anorg}} = P_{\text{org}} + P(\text{PO}_4^{3-}) + P_{(\text{poly})}$$

$$N_T = N_{\text{org}} + N_{\text{anorg}} = N_{\text{org}} + N(\text{NH}_4^+) + N(\text{NO}_2^-) + N(\text{NO}_3^-)$$

Vyjádřování kvantitativního složení vod

- 1) Hmotnostní koncentrace – r [mg l⁻¹]
- 2) Látková koncentrace – c [mmol l⁻¹]

Výhody látkové koncentrace:

- Nezávisí na formě výskytu
- Je úměrná počtu reagujících částic (chemická reaktivita je závislá na počtu částic dané látky nikoliv na jejich hmotnosti)
- Stejně látkové koncentrace znamenají stejný počet částic daných látek (počet částic na 1 mol je dán Avogadrovou konstantou – $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Látková /hmotnostní koncentrace:

1 mg l⁻¹ fenolu ($M = 94 \text{ g mol}^{-1}$) = 10,6 μmol l⁻¹

Anorganické látky ve vodách

Většina prvků je přítomna jako kationty, anionty i neelektrolyty:

- Převážně jako kationty – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+
- Převážně jako anionty – HCO_3^- , SO_4^{2-} ; Cl^-
- Převážně v neiontové podobě – Si, B

Členění podle elektronové konfigurace:

- Kovy
- Polokovy
- Nekovy

Kov – počet elektronů nejvyšších zaplňovaných orbitalů \leq číslu periody do níž prvek patří

Kovy

Těžké:

- $\rho > 5\,000\text{ kg m}^{-3}$, jejich soli se srážejí sulfidem sodným

Toxické – není synonymum pro těžké

- Be – toxický kov, ale není kov těžký
- Fe, Mn – těžké kovy, ale nejsou toxické
- Toxické – Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni, Be, Ag, Sb

Esenciální:

- Mají biologické funkce, jsou běžnou součástí živých organismů – Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Mo, Ni, W, Se
- Některé jsou ve větším množství toxické

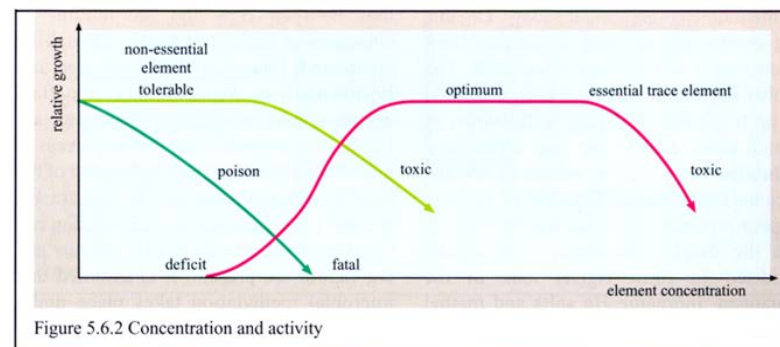


Figure 5.6.2 Concentration and activity

Toxicita kovů

Dělení kovů a polokovů podle hygienické závadnosti

- 1) Toxické
- 2) S karcinogenními nebo teratogenními účinky (As, Cd, Cr^{VI}, Ni, Be)
- 3) Chronicky toxické (Hg, Cd, Pb, As)
- 4) Ovlivňující organoleptické vlastnosti vody (chuť, barvu) (Mn, Fe, Cu)

Příčiny toxicity:

- 1) Afinity k reaktivním skupinám enzymů (amino-, imino, thio- skupiny)
- 2) Tvorba chelátů s organickými látkami v buňkách – pravděpodobně hlavní příčina bioakumulace kovů (Hg, Pb, Se, Cu)
- 3) Katalyzují rozklad koenzymů (lanthanoidy rozkládají ADP)
- 4) Inkorporace do látek tvořících buněčné stěny (Au, Cd, Cu, Hg, Pb)

Další vlastnosti kovů

Tvorba komplexních sloučenin – odlišné vlastnosti od jednoduchých iontů například s organickými látkami přírodního původu (NOM)

Katalyzují chemické reakce ve vodách. Například oxidačně-redukční reakce:

- Cu, Co, Ni – značně urychlují oxidaci Fe^{II} a Mn^{II}
- Cu – katalýza chemické redukce NO_3^-

Mnohé podléhají biochemickým transformacím – biomethylacím

- Bakteriální přeměna Hg^{II} na methylrtuť CH_3Hg^+ a dále až na těkavou dimethylrtuť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
- Bakteriální oxidace Fe^{II} a Mn^{II} na hydratované oxidy Fe a Mn

Výskyt kovů ve vodách

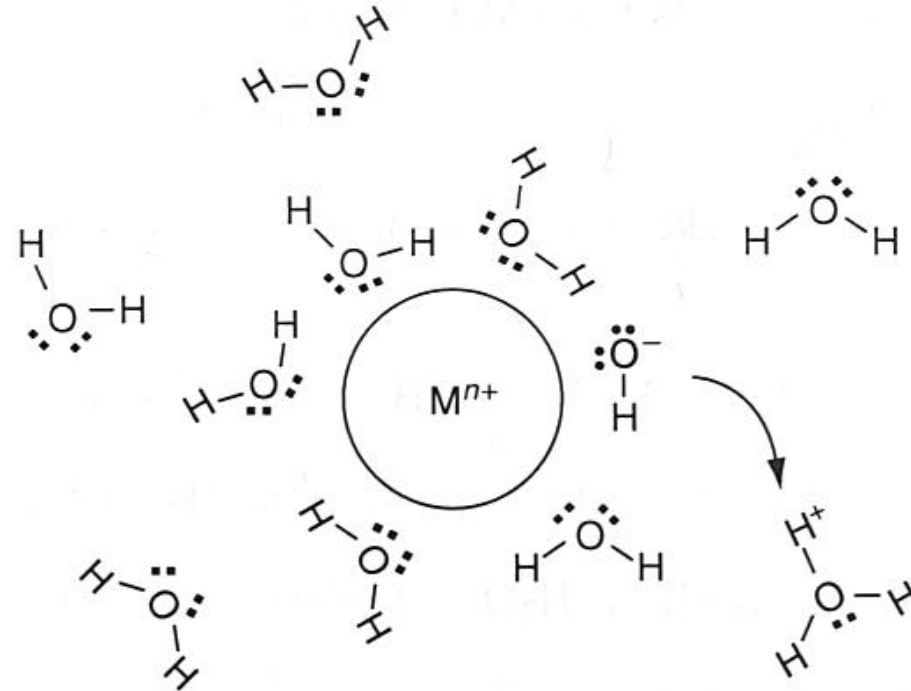


FIGURE 4.1 Water molecules form a hydration shell around dissolved metal cations. Molecules in the hydration shell can lose a proton to bulk water molecules, as indicated by the arrow, leaving a hydroxide group bonded to the metal. In this way, the hydrated metal behaves as an acid. Eventually, the metal may precipitate as a hydroxide compound of low solubility.

Cykly a reakce kovů ve vodním tělese

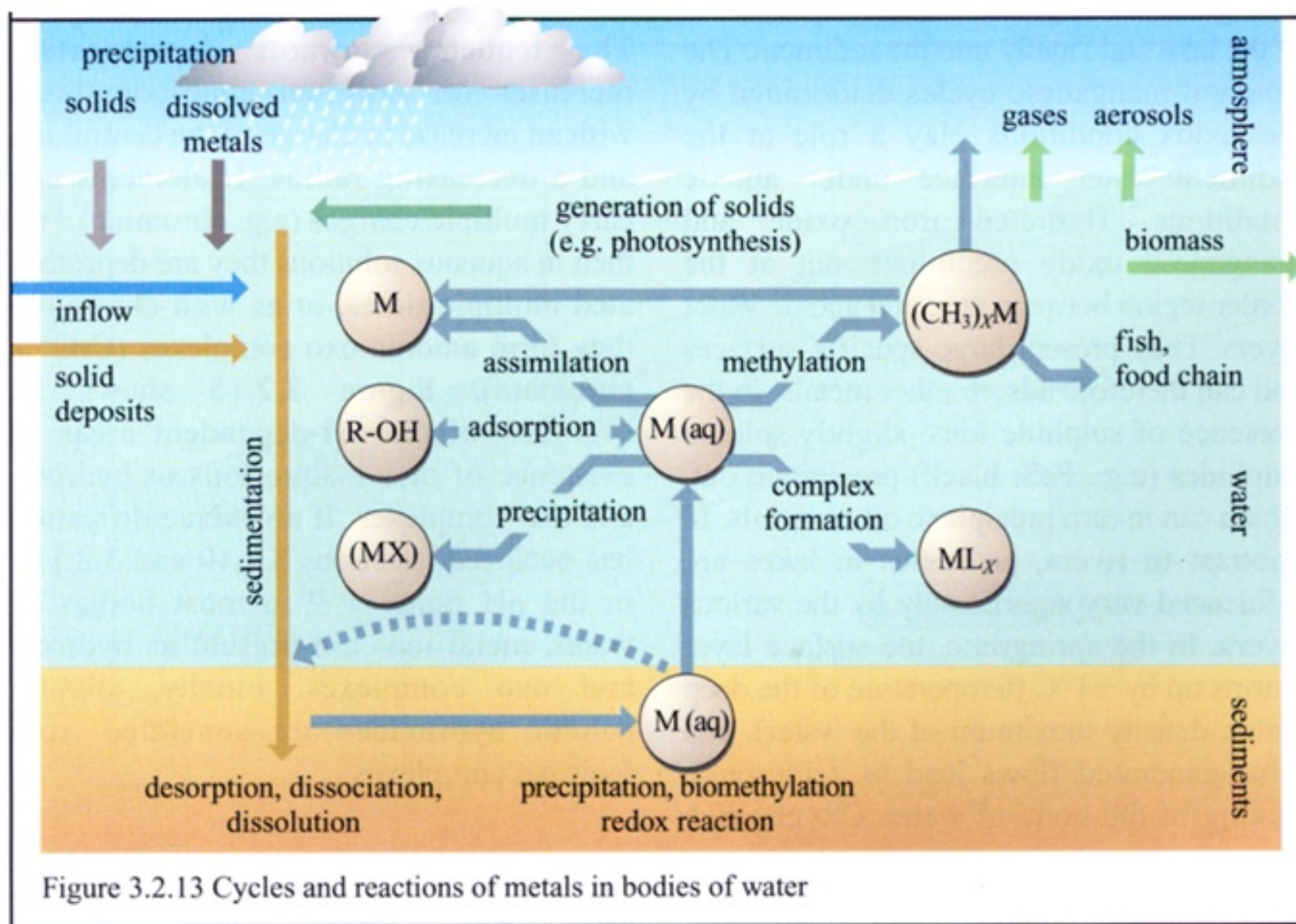


Figure 3.2.13 Cycles and reactions of metals in bodies of water

Reakce kovových iontů v jezeře

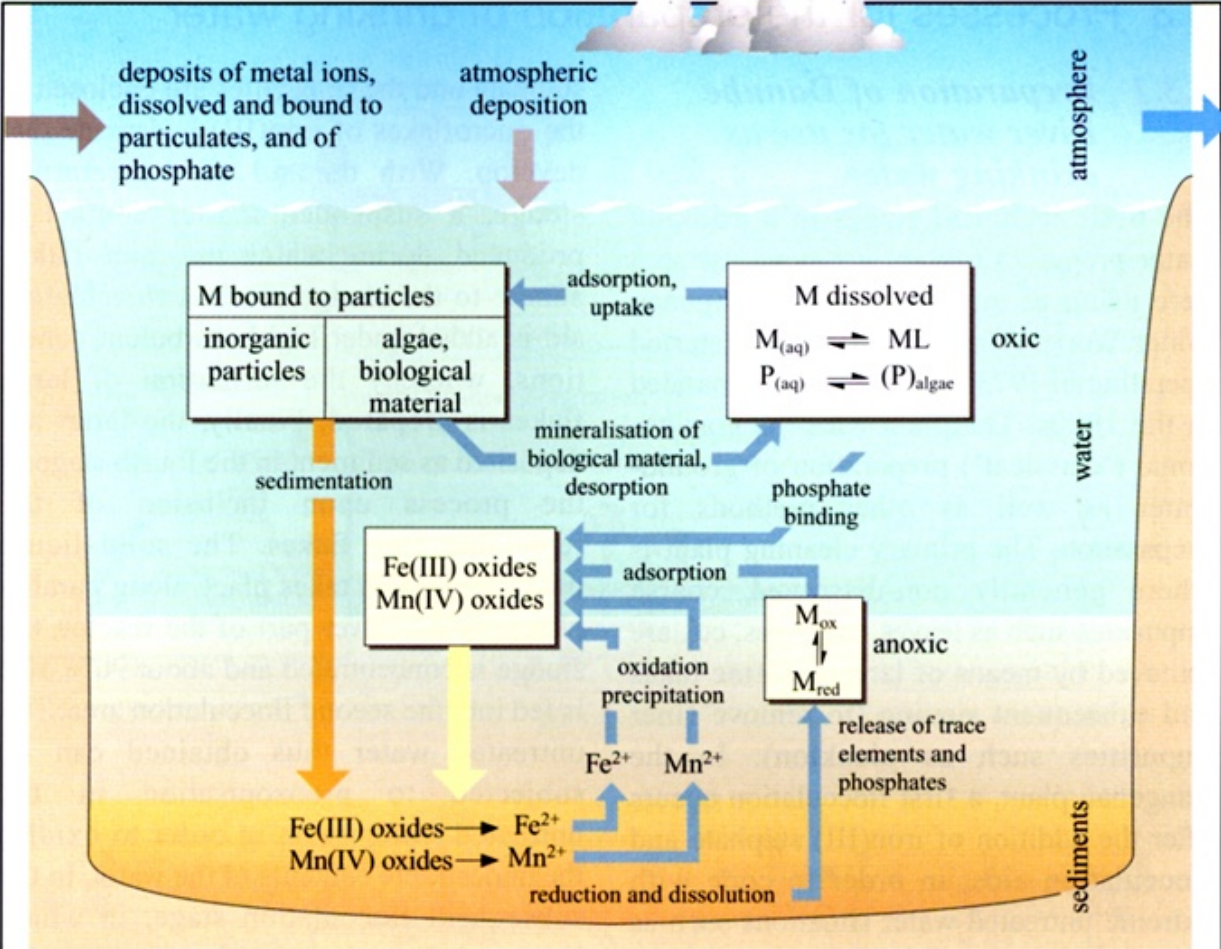


Figure 3.2.14 Reactions of metal ions in a lake

Akumulace v tuhých fázích (sedimentech)

Imobilizační procesy

- 1) **Alkalizace vody** – srážení kovů ve formě hydratovaných oxidů, uhličitánů nebo sulfidů
- 2) **Oxidace** – kovy ve vyšších oxidačních stavech se snáze hydrolyzují a vylučují jako sraženina – například hydratovaný oxid železitý
- 3) **Adsorpce na tuhých fázích** – adsorpce kovů na hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech atd.
- 4) **Inkorporace do biomasy** – aktivní transport kovů do buňky

Uvolňování z tuhých fází

Remobilizační procesy:

- 1) **Pokles pH** – rozpouštění málo rozpustných sloučenin kovů
- 2) **Redukce** – sloučeniny kovů jsou zpravidla rozpustnější v redukované formě
- 3) **Komplexace** – komplexní sloučeniny s organickými látkami jsou v rozpuštěné formě
- 4) **Desorpce** – souvisí s redukcí, kdy dochází k uvolňování dříve sorbovaných kovů
- 5) **Uvolňování z odumřelé biomasy**

Dnové sedimenty

- ↪ **Nerozpuštěné látky ve vodě** - část je unášena, část sedimentuje
- ↪ **Dnový kal (sediment)** - kal usazený na dně nádrží a toků - anorganické i organické látky, odumřelé organismy - směs jílu, bahna, písku, organické hmoty, různých minerálů
- ↪ **Oligotrofní jezera** - hluboká, málo živin, nízká biologická aktivita - roční vrstva kolem 1 mm
- ↪ **Eutrofní jezera a nádrže** - podstatně vyšší

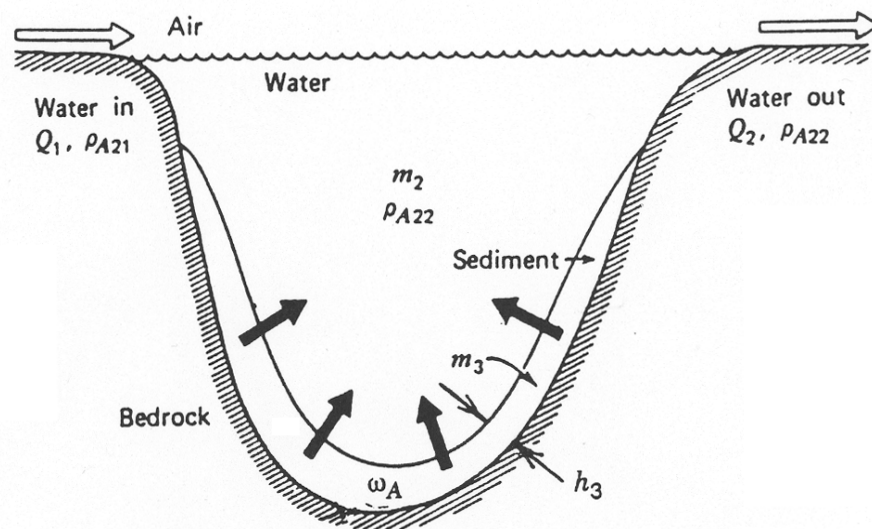


Figure 5.2-8. Lake-water and sediment system.

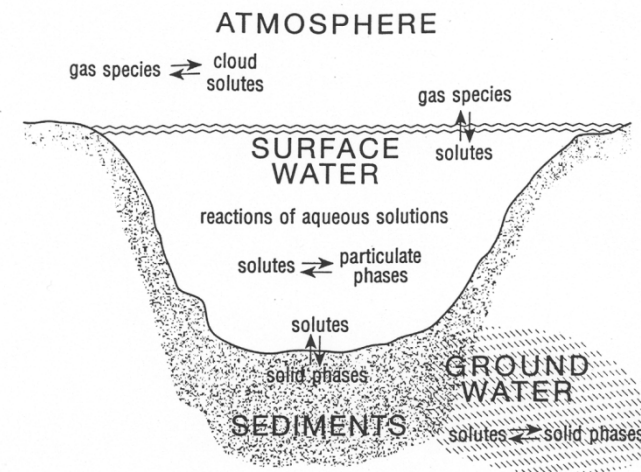


Figure 1.1. Natural water environments of interest in aquatic chemistry. Water links elemental cycles of the atmosphere with those of the sediments. Atmospheric chemistry, water chemistry, sediment geochemistry, soil chemistry, and groundwater chemistry of the elements are needed.

Dnové sedimenty

Zdroje tuhých částic:

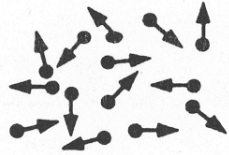
- ↪ ze splachů z okolní půdy (jílové minerály, erodované horniny..),
- ↪ z antropogenních činností (MČOV, PČOV),
- ↪ tuhé částice ze sekundárních chemických reakcí (hydratované oxidy Fe, Mn, Al, málo rozpustné fosforečnany, uhličitany, sulfidy..),
- ↪ organický detritus - zbytky odumřelých organismů živočišných a rostlinných usazujících se na dně jako jemný kal

Rovnováha voda - sedimenty

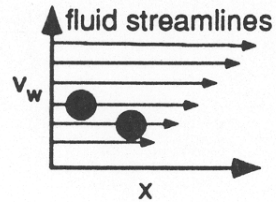
Ovlivněna obsahem organického C, N, huminových látek, anorganickým složením, výměnnou kapacitou

Sedimentace / resuspendace

A. Brownian diffusion



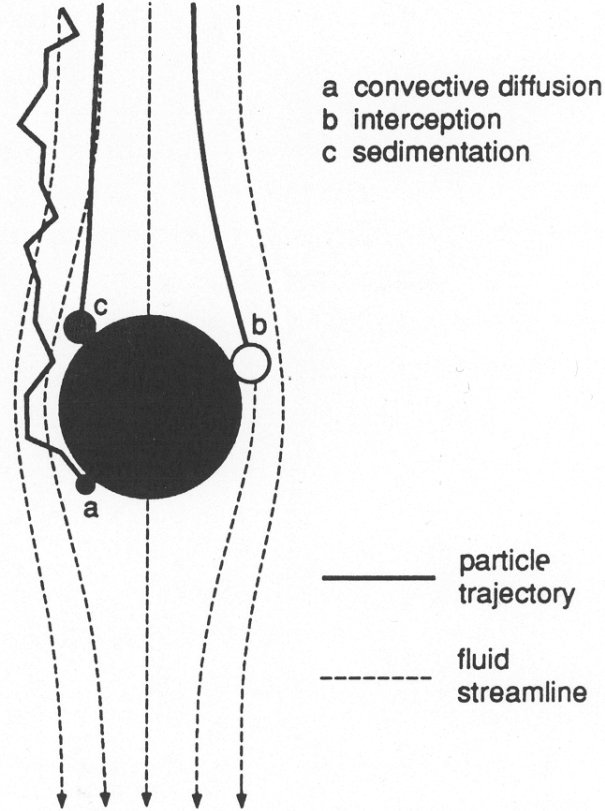
B. Velocity gradients



C. Differential sedimentation



(a)



(b)

Sedimentace částic
jako transportní
mechanismus
pohybu
chemických látek
ve vodním tělese

Figure 14.21. Transport mechanisms. (Adapted from O'Melia and Tiller, 1993.)

Sedimentace / resuspendance

Cesty pohybu chemických látek po desorpci/resuspendaci

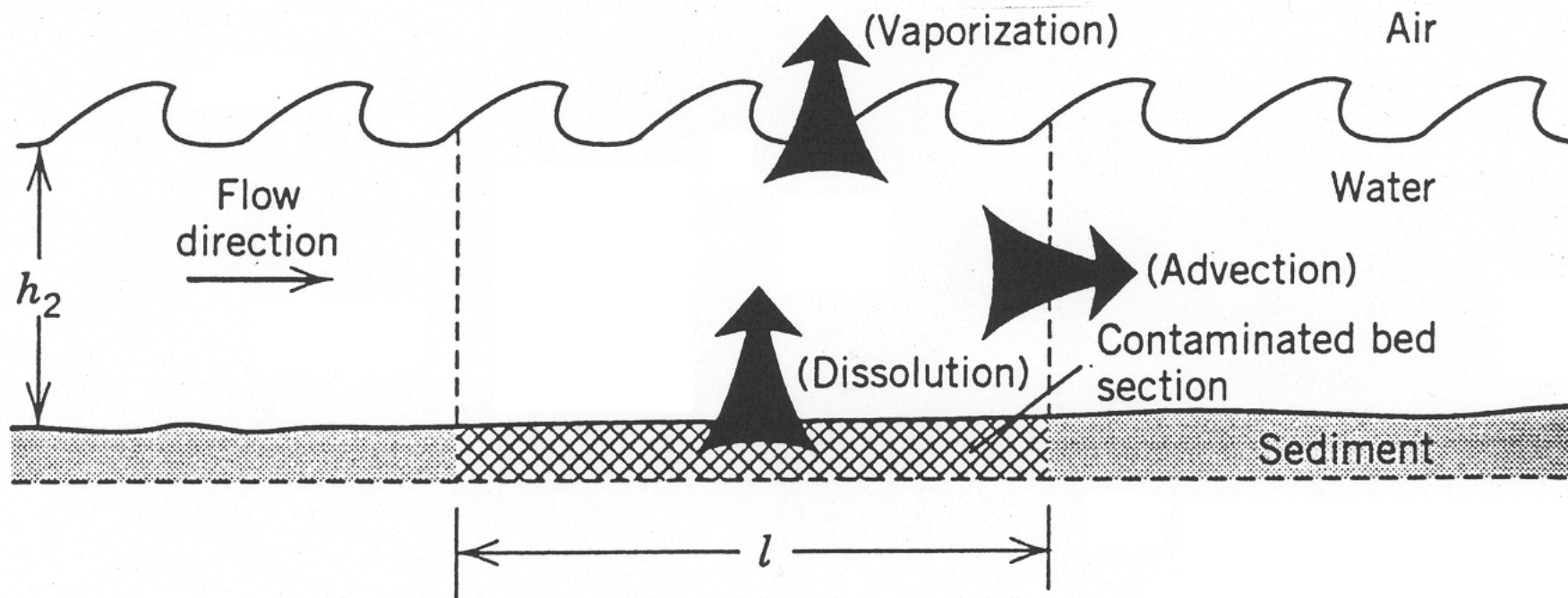


Figure 5.1K. Chemical pathways from the bed.

Dnové sedimenty

Děje v sedimentech:

- ↪ **chemické** - srážení, rozpouštění kovů a dalších složek, oxidace, redukce, komplexace
- ↪ **fyzikálně-chemické** - adsorpce, desorpce, difuze
- ↪ **biochemické** - **aerobní** (svrchní vrstvy, pokud jsou ve styku s vodou obsahující rozpuštěný kyslík) a **anaerobní** (bakterie, vyšší organismy)

Dnové sedimenty

Bentální rozklad - děje za aerobních a anaerobních podmínek vedoucí k postupné stabilizaci sedimentů; z hlediska kyslíkového režimu:

- 1. procesy spotřebovávající kyslík z vody** - biochemická oxidace svrchních vrstev sedimentu a biochemická a chemická oxidace produktů anaerobního rozkladu spodních vrstev sedimentu
- 2. procesy nespotebovávající kyslík** - anaerobní rozklad spodních vrstev sedimentu

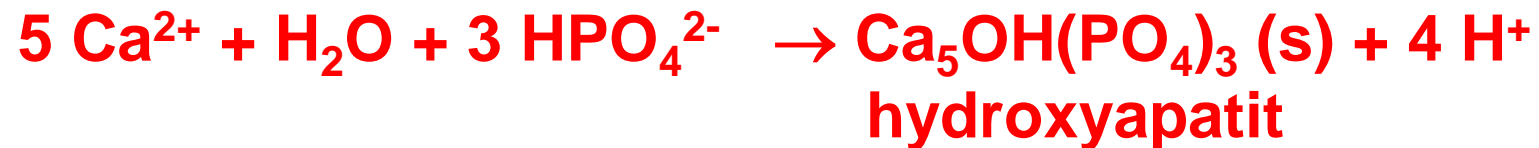
Významnější 1)

Sedimentace – proces samočištění vod

Sedimenty - zdroje druhotné kontaminace vod - nepříznivý vliv na kvalitu vod - remobilizační procesy vedoucí k eutrofizaci (PO_4^{3-}), uvolňování iontů kovů, POPs..

Sedimenty - srážecí reakce vedoucí ke vzniku sedimentů:

↪ fosforečnany z OV - vod s vysokým obsahem Ca:



Sedimentace – proces samočištění vod

↪ vody bohaté na CO_2 s vysokým obsahem Ca^{2+} - ztrátami CO_2 do atmosféry:



↪ když dochází ke zvýšení pH v důsledku fotosyntézy:



Sedimentace – proces samočištění vod

↪ **oxidací redukováných forem prvků - převod na nerozpustné formy:**



↪ **snížení pH může vést ke vzniku nerozpustných huminových kyselin a v roztoku přítomných v bazích rozpustných huminových sloučenin**

Sedimentace – proces samočištění vod

Biologická aktivita:

- ↪ bakterie produkující Fe_2O_3 při oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+}
- ↪ v anaerobních dnových sedimentech některé bakterie využívající síranové anionty jako příjemce elektronů:



- ↪ bakterie redukující Fe (III) na Fe (II):



Výsledkem je srážecí reakce za vzniku černé vrstvy sedimentu FeS:



Sorpce na povrchu sedimentů

Rozhraní voda - sediment

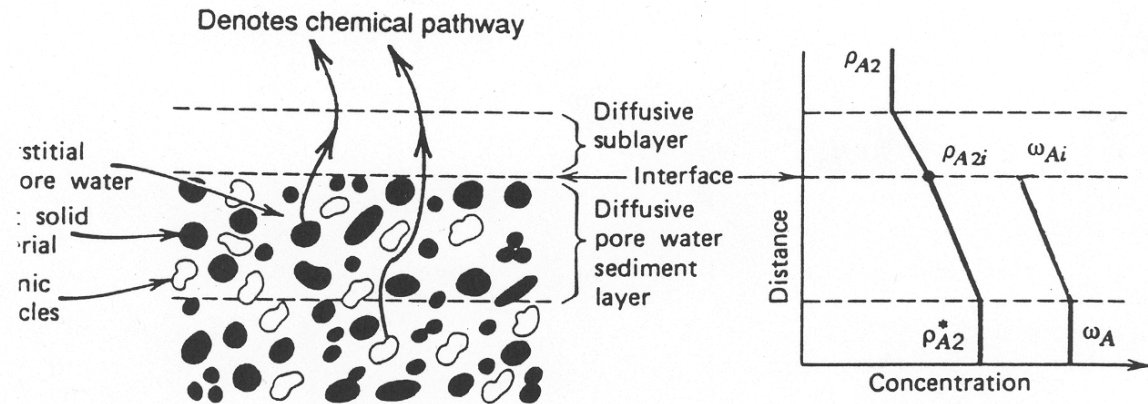


Figure 5.1-9. Sediment-water interface.

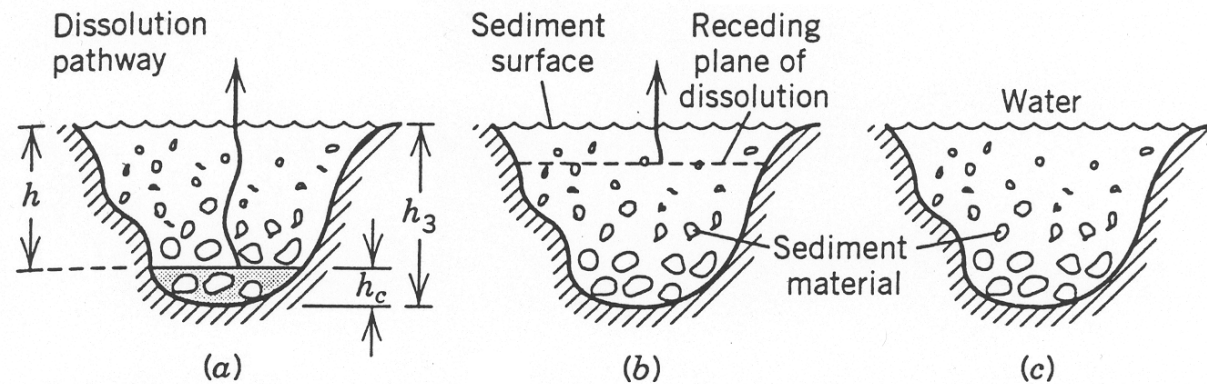


Figure 5.1-10. Dissolution of pure and sorbed chemical from within beds: (a) pure and sorbed; (b) sorbed; (c) clean.

Sorpce na povrchu sedimentů

Difuze v pórech tuhých matic

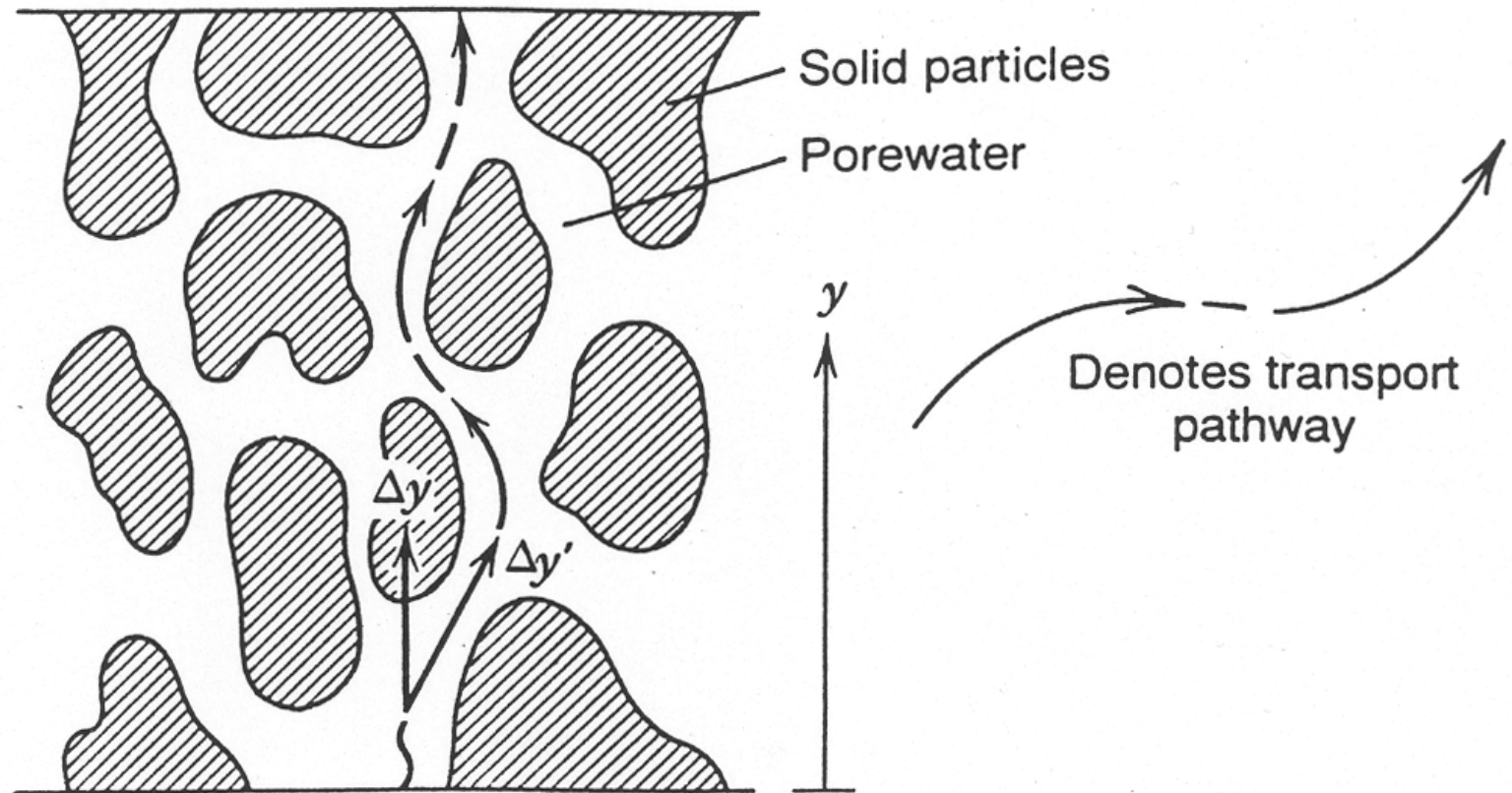


Figure 5.1-8. Pore diffusion in porous media.

Sorpce na povrchu sedimentů

Řada vlastností a vlivů (s) v kontaktu s vodou závisí a je dána sorpcí solutu na povrchu tuhé fáze.

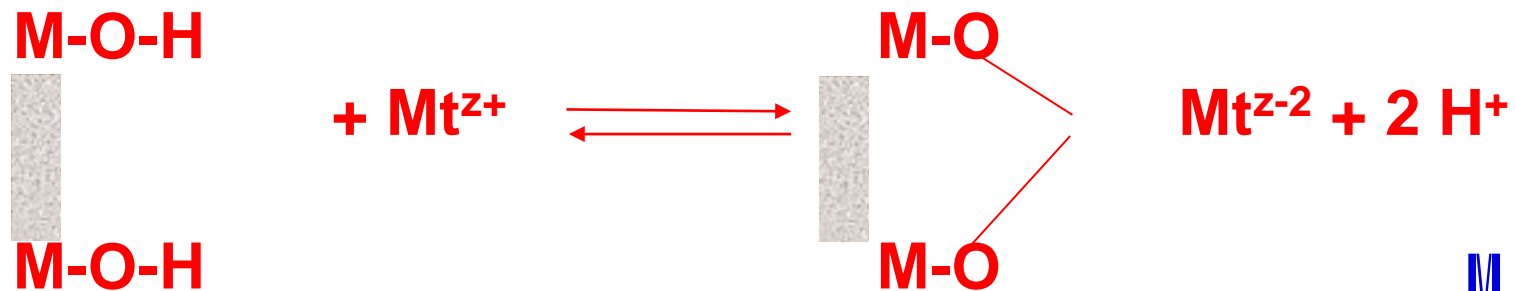
Množství povrchové E závisí na chemických silách mezi povrchovými atomy, ionty a molekulami, může být snižována redukcí povrchu danou agregací částic nebo sorpcí solutu.

Jako povrch může být:

↪ sorbovaný kovový iont, komplexovaný na povrchu:



↪ nebo chelatovaný s kovovým iontem:



Sorpce na povrchu sedimentů

↪ kovový iont komplexovaný s ligandem L, může být vázán uvolněním H⁺ nebo OH⁻:



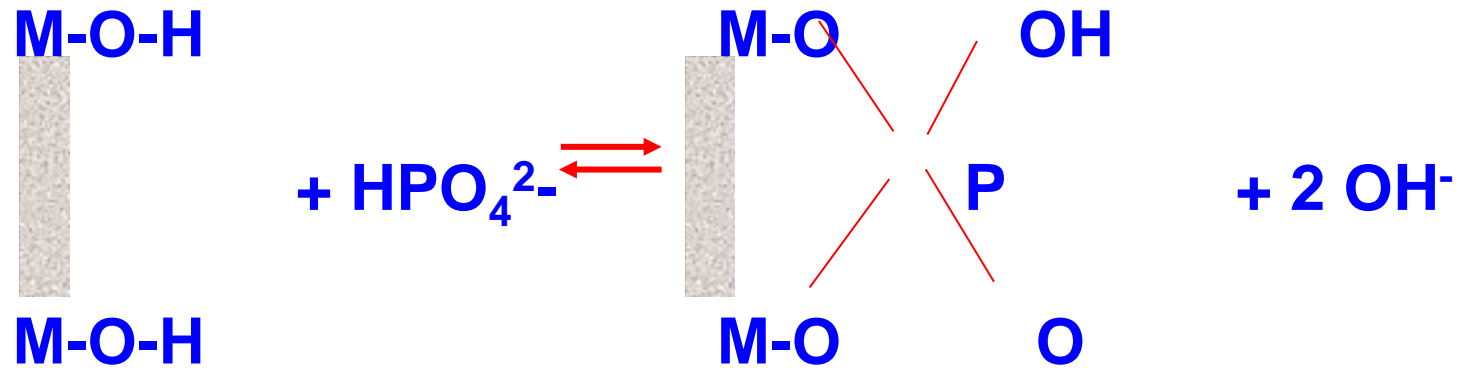
↪ přítomnost ligandu, disociace komplexu a sorpce kovového komplexu a ligandu může být vyjádřena:



Vysoce efektivní sorpce - oxidy Mn(IV), Fe(III)

Sorpce na povrchu sedimentů

↪ sorpce aniontů tuhými povrchy je obtížnější než sorpce kationtů:



PO_4^{3-} , SO_4^{2-} - chemické vazby, $\text{pH} < 7$

Cl^- , NO_3^- - elektrostatické interakce s pozitivně nabitými koloidními částicemi, nízké pH

ostatní - specifické mechanismy

Sorpce na povrchu sedimentů

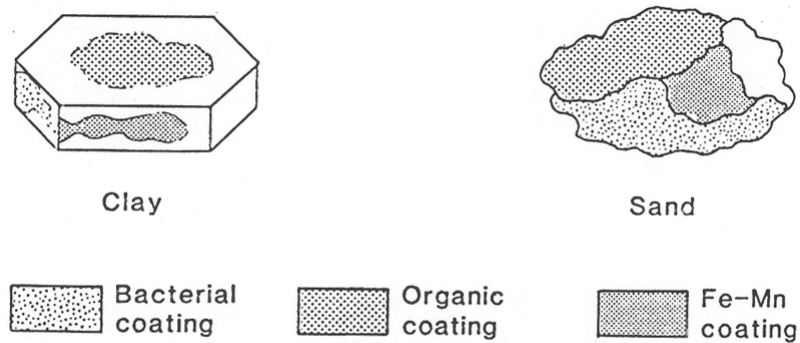


Figure 11.1 The organic coatings on suspended sediment from rivers and streams.

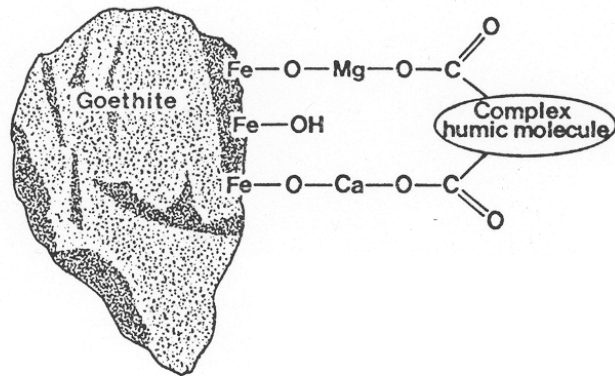


Figure 11.14 Proposed model of sorption of dissolved organic matter onto goethite (based on a concept in Tipping and Cooke, 1982, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 75-80).

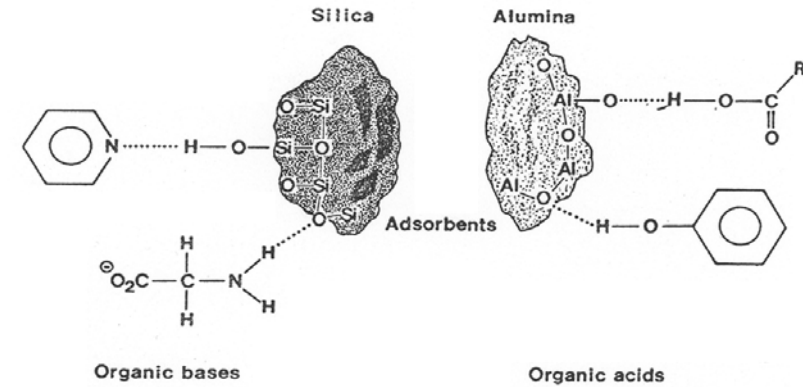


Figure 11.10. Two important types of hydrogen bonding involving natural organic matter and mineral surfaces in sediment.

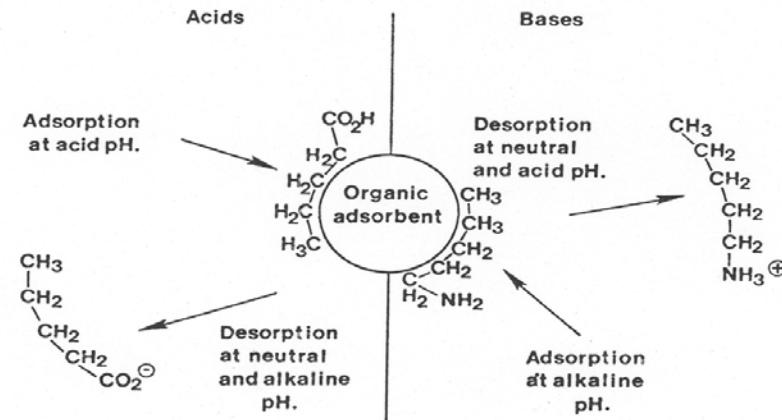


Figure 11.5 The effect of pH on the ionization and solubility of organic acids and bases.

Sorpce na částice dnových a suspendovaných sedimentů

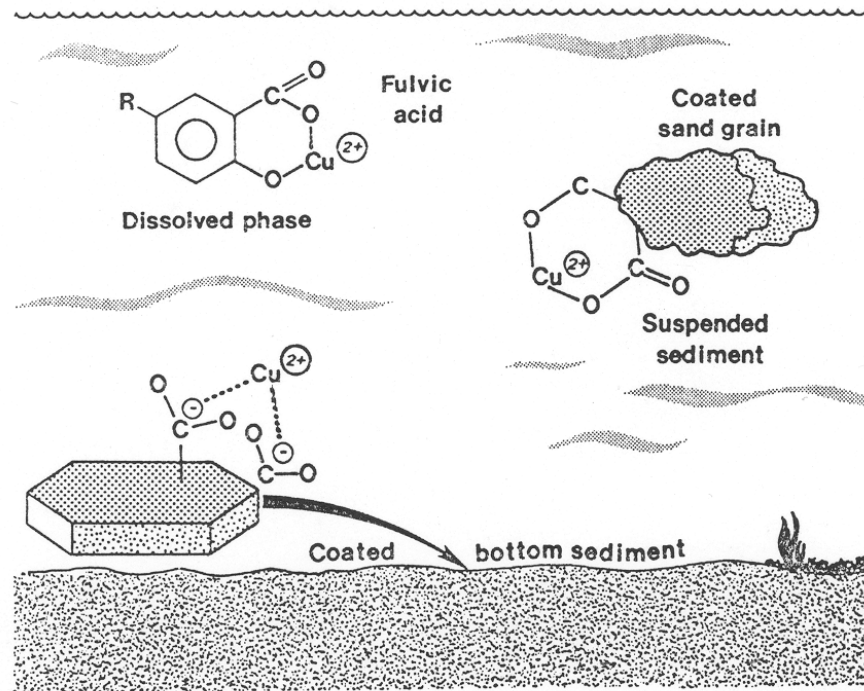


Figure 11.25 Complexation of metal ions by organic matter in suspended sediment, bottom sediment, colloidal and dissolved phases.

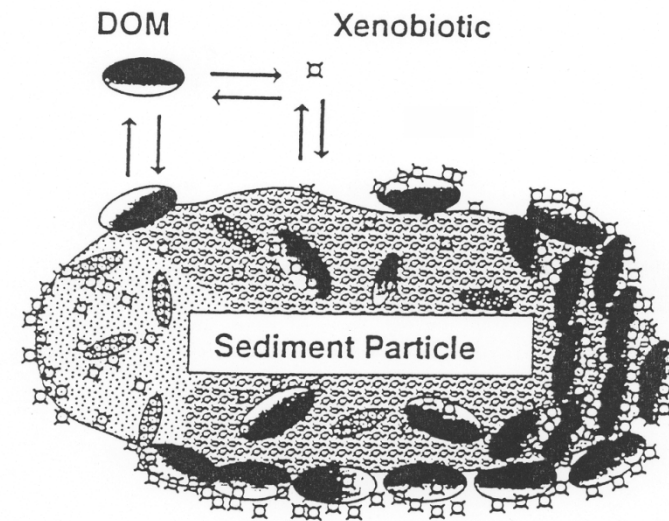


Fig. 8. A conceptual model of sediment particles where dissolved organic matter (DOM) forms a coating on the inorganic base particle with the subsequent binding of an organic xenobiotic, mainly to the organic coating.

Povrchové vody – znečištění – organické látky

Rozmanitý původ:

- **Přírodní** - výluhy z půd a sedimentů, produkty životní činnosti rostlin a živočichů, antropogenní vstupy – huminové látky, sacharidy, proteiny, peptidy, uronové kyseliny, polyfenoly atd.
- **Antropogenní** – splaškové a průmyslové OV, zemědělství, skládky

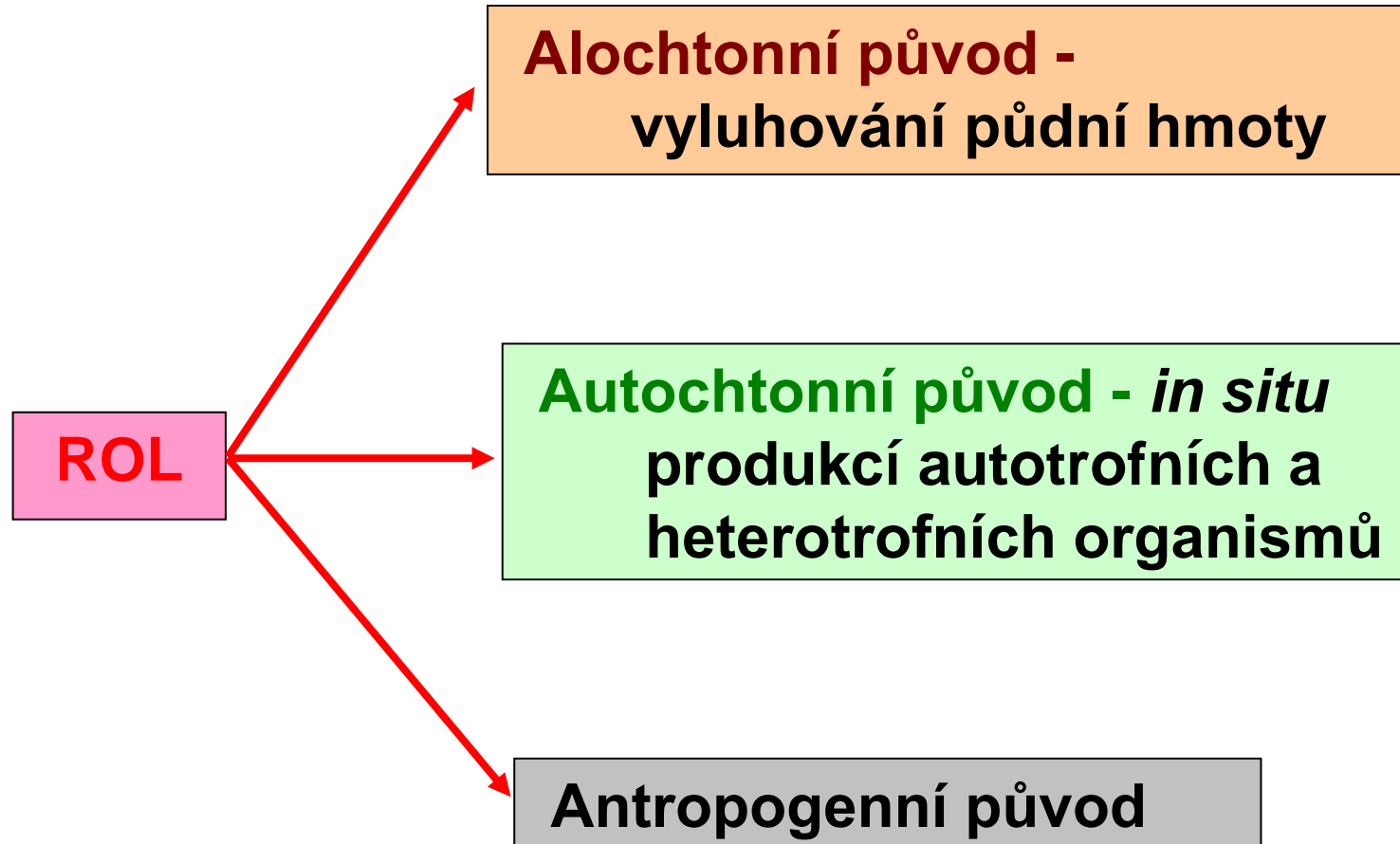
Různá persistence, toxicita.

Rozpuštěné OL (ROL):

- ↪ podzemní vody - jednotky mg.l^{-1}
- ↪ povrchové toky znečištěné OV - desítky mg l^{-1}

Přirozené vody - ROL biologicky nerozložitelné nebo obtížně rozložitelné ($\text{BSK}_5 / \text{CHSK} = 0,1$) - důsledek samočisticích procesů.

Povrchové vody – znečištění – organické látky



Vliv organických látek na vlastnosti vody

- ↪ **Barva** – huminové látky, barviva, ligninsulfonany
- ↪ **Pach a chuť** – uhlovodíky, fenoly
- ↪ **Pěnivost** – tenzidy, ligninsulfonany
- ↪ **Povrchový film na hladině** – brání přestupu kyslíku do vody – ropné látky, oleje
- ↪ **Genotoxické účinky** (mutagenní, karcinogenní, teratogenní) – PCBs, PAHs, OCPs
- ↪ **Komplexační kapacita vody** – desorpce toxických kovů ze sedimentů

Stanovení OL – skupinová stanovení

Stanovení veškerých organických látek

- ↪ CHSK – chemická spotřeba kyslíku
- ↪ BSK – biochemická spotřeba kyslíku
- ↪ Organický uhlík (TOC – total organic carbon, DOC – dissolved organic carbon)

Skupinová stanovení

- ↪ Absorbance v UV oblasti
- ↪ Organicky vázané halogeny
- ↪ Nepochlívající extrahovatelné látky (NEL)
- ↪ Fenoly
- ↪ Huminové látky
- ↪ Organicky vázaný dusík atd.

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

COD – chemical oxygen demand

CHSK - množství kyslíku, které se za přesně vymezených podmínek spotřebuje na oxidaci oxidujících se organických látek přítomných ve vodách ve vodě za použití silného oxidačního činidla – oxidovatelnost organických látek dvojchromanem draselným v silně kyselém prostředí za katalýzy Ag_2SO_4 .

Jako oxidační činidlo se také používal KMnO_4 .

Výsledek se udává v **kyslíkových ekvivalentech v mg l^{-1} = mg kyslíku odpovídající podle stechiometrie spotřebě oxidačního činidla na 1 l vody.**

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Organické látky jsou za daných podmínek oxidovány do
různého stupně – stupeň a rychlost oxidace závisí na:

↪ struktury OL

↪ použité metodě – CHSK získaná různými metodami nejsou
srovnatelné

↪ čase

Metoda	CHSK _{Cr} – oxidace K ₂ Cr ₂ O ₇	CHSK _{Mn} – oxidace KMnO ₄
Výhody	Vysoký stupeň oxidace OL – CHSK _{Cr} dává vždy vyšší hodnoty než CHSK _{Mn} – důvodem je vyšší koncentrace oxidačního činidla, vyšší použitá T a použití katalyzátoru Ag ⁺	Jednoduchost Malá spotřeba činidel a energie, menší časová náročnost, stanovuje hodnoty pod 1 mg l ⁻¹
Nevýhody	Větší spotřeba činidel a E, časová náročnost, u čistých vod špatná reprodukovatelnost stanovení	Nízký stupeň oxidace OL – není skutečnou mírou obsahu OL – pouze ukazatel jakosti vody
Použití	Všechny typy vod včetně OV, posuzování samočištění povrchových vod a biologického čištění OV	Neznečištěné přírodní vody, pitná voda s nízkými koncentracemi OL

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr})

Princip – oxidace OL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v prostředí 50% kyseliny sírové při $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin za katalytického působení Ag_2SO_4 . Nezreagovaný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se stanovuje titrací $(\text{FeNH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ na indikátor feroin nebo spektrofotometricky.

Stanovení zkreslují chloridy – oxidují se na chlor – ten reaguje s OL – chlorace, oxidace, chloraminace – pozitivní chyba – je možné ji eliminovat přidavkem HgSO_4 .

Většina OL se oxiduje **z více než 90 %**.

Špatně jsou oxidovány nižší alifatické aminy, N-methylderiváty ethylendiaminu, deriváty pyridinu, betainy atd.

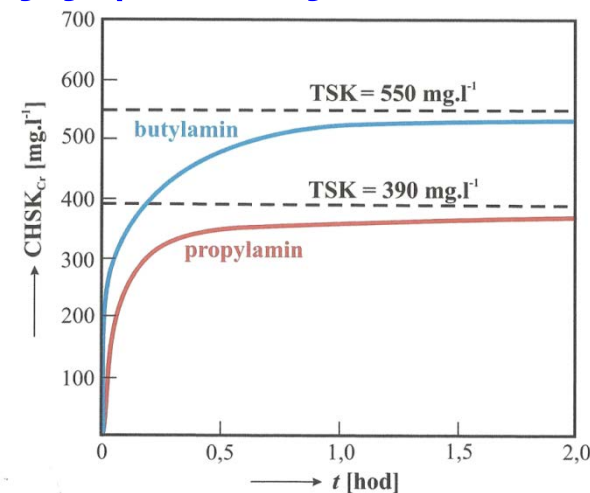
Stupeň a rychlost oxidace OL

Při standardním stanovení CHSK_{Cr} se většina OL oxiduje z více než 90 %.

U některých typů látek je rychlost oxidace poměrně malá, za daných podmínek je jejich oxidace jen částečná:

- Nižší alifatické aminy (mono, di- trimethyl- a ethylaminy)
- N-methylderiváty a N,N'-polymethylderiváty ethylendiamu
- Deriváty pyridinu (pyridin, methylpyridiny, nikotinová kyselina)
- Dusíkaté kvarterní sloučeniny s krátkými alkyly (trimethyl- a triethylamoniumhalogenidy, betainy)

Průběh oxidace propylaminu a butylaminu při stanovení CHSK_{Cr}



Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr})

Oxidace OL dichromanem:



Titrace dichromanu síranem diamonno-železnatým



Hodnoty CHSK_{Cr}:

↪ Pitné vody – průměrně 6 mg l⁻¹

↪ Splaškové vody – stovky mg l⁻¹

↪ OV z potravinářského průmyslu – tisíce mg l⁻¹

Limity pro vypouštěné průmyslové OV (dle druhu průmyslu)

a vody z městských ČOV – dle počtu EO (1 EO =
produkce 60 g BSK₅ za den)

Příklad: ČOV s EO > 100 000 – přípustná hodnota 75 mg l⁻¹,
maximální hodnota 125 mg l⁻¹

Teoretická spotřeba kyslíku (TSK)

Udává se v gramech (molech) kyslíku potřebného pro úplnou oxidaci 1 g (mol) OL až na CO_2 a H_2O .

Stupeň oxidace – poměr hodnot CHSK a TSK se vyjadřuje v % TSK

$\text{TSK}_{\text{sp}} = \{(4a + b + 2c) * 8\} / M_r$ – specifická TSK pro látku o složení $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ a molekulové hmotnosti M_r ; pro obsah S, P, N a halogenů v molekule je nutná modifikace výpočtu.

TSK i CHSK vykazují jen organické sloučeniny, kde atom C není v nejvyšším oxidačním stavu C^{4+} - například v močovíně ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), v triazinovém kruhu, CCl_4 – tyto sloučeniny se ve vodě nerozkládají biologickou oxidací, **ale hydrolýzou:**



Teoretická spotřeba kyslíku (TSK)

Vysoké hodnoty TSK – sloučeniny, které neobsahují kyslík

Nízké hodnoty TSK – sloučeniny s velkým počtem atomů kyslíku

Přepočet CHSK a TSK na obsah OL – přepočítávací koeficienty – závisí na elementárním složení OL.

Biologické, případně i chemické čištění OV – směs OL v přítoku do ČOV má jiné elementární složení než v odtoku – látky se při biochemické oxidaci obohacují kyslíkem – $CHSK_{sp}$ ve vyčištěné vodě je menší než v surové – účinek čištění vyjádřený v % CHSK (TSK) je nadhodnocený.

Celkový organický uhlík, TOC

TOC – total organic carbon

Celkový organický uhlík = nepřímé stanovení veškerých OL, v mg l⁻¹

Princip: oxidace všech organických látek na CO₂ – termická oxidace při teplotách 900 až 1 000 °C za přítomnosti katalyzátoru nebo foto/chemická oxidace (některé OL oxiduje jen obtížně). CO₂ je stanovován nejčastěji IR spektroskopií. Anorganické formy C (TIC) jsou před stanovením odstraněny jako CO₂.



MUNI | RECETOX

Celkový organický uhlík, TOC

TOC_{sp} = 12 a / M_r – specifické TOC pro látku o složení $C_aH_bO_cN_d$ a molekulové hmotnosti M_r .

Zpravidla se pohybuje v rozmezí 0,2-0,8 g g⁻¹.

Přepočítávací koeficient TOC na hmotnostní koncentraci OL:
1,08 – 6,8 – například ve splaškových OV 1 g TOC odpovídá 2 – 2,5 g OL – je vždy > 1 a závisí na elementárním složení OL.

Poměr TSK (CHSK) : TOC = míra stupně, do kterého je organická látka oxidována – čím je poměr menší, tím je stupeň oxidace větší.

Využití:

- ↪ Hodnocení účinku čištění OV
- ↪ Hodnocení míry stabilizace kalů
- ↪ Kvalitativní posouzení organického znečištění vod – konstantní poměr CHSK : TOC - charakter znečištění se nemění.

Srovnání výsledků stanovení CHSK_{Cr} a TOC

Metoda	CHSK_{Cr}	TOC
Výhody	Vhodné pro provádění kyslíkových bilancí při samočištění v tocích a biologickém čištění OV – výsledky jsou porovnatelné s BSK, instrumentálně méně náročné	Oxidovány jsou všechny OL, mez stanovitelnosti je menší než u CHSK, automatické analyzátory, nepoužívají se toxické látky, hmotnostní koncentrace OL je vždy větší než hodnota TOC
Nevýhody	Některé OL se oxidují obtížně nebo vůbec (látky s CIV1), větší nahodnocení čistícího účinku biologických ČOV než u TOC	Nelze provádět kyslíkové bilance, nesrovnatelné s BSK

Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

BOD – biochemical oxygen demand

= **hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku** (v mg l^{-1})

spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém prostředí biochemickou oxidací OL ve vodě – míra koncentrace přítomnosti biologicky rozložitelných látek – CSK a TOC postihují i biologicky nerozložitelné OL.

Využívá se pro:

- ↪ Posuzování účinnosti biologického čištění OV
- ↪ Hodnocení biologické rozložitelnosti OL
- ↪ Hodnocení samočisticích procesů v povrchových vodách

Organické látky – potrava pro heterotrofní bakterie – část aerobní asimilace – zisk E, část syntéza biomasy.

Asimilace – spotřebovává se kyslík, produkce CO_2 a H_2O .

Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

Princip:

standardní zřed'ovací metoda – **měří se úbytek rozpuštěného kyslíku** – začátek vs. konec inkubace – v uzavřené lahvi jodometricky Winklerovou metodou nebo kyslíkovou elektrodou.

Inkubace probíhá při teplotě 20 °C bez přístupu vzduchu a světla – pro zamezení fotosyntézy.

Vzorky je většinou nutné zředit, aby nedošlo k vyčerpání kyslíku.

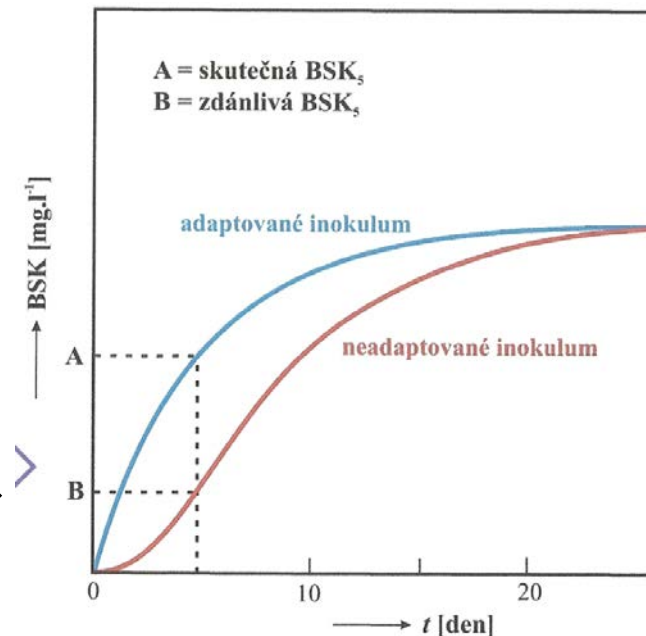
(respirometrická metoda – plynoměrná analýza – výsledky metod nejsou srovnatelné)

Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

BSK závisí na:

- ↪ Době inkubace – nejčastěji BSK₅ – pětidenní BSK - pětidenní biochemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy během 5 dnů na rozklad (mineralizaci) organických látek za aerobních podmínek. Ve Skandinávii BSK₇
- ↪ Teplotě
- ↪ Druhu, koncentraci a stupni adaptace mikroorganismů – pokud je jich nedostatek, je nutná dodatečná inokulace – případ průmyslových OV
- ↪ Koncentraci biogenních prvků
- ↪ Přítomnosti toxických a inhibičních látek
- ↪ Koncentraci kyslíku
- ↪ pH atd.

Pokud není inokulum dostatečně adaptováno, na průběhu BSK se projeví **lag fáze** – zejména u průmyslových OV



Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

Organická látka - spotřebována při dostatečném přísunu kyslíku asi za 20 dnů - sleduje se z praktických důvodů **BSK₅**.

Přepoččet BSK₅ na BSK₂₀:

- ↪ pomocí tabulek,
- ↪ ČOV - BSK₅ při 20 °C \cong 68 % BSK₂₀,
- ↪ přepoččet podle vztahu:

$$L_t / L = 10^{-k * t}$$

kde:

L = původní BSK odpadní vody

L_t = výsledná BSK po dokončení rozkladného procesu

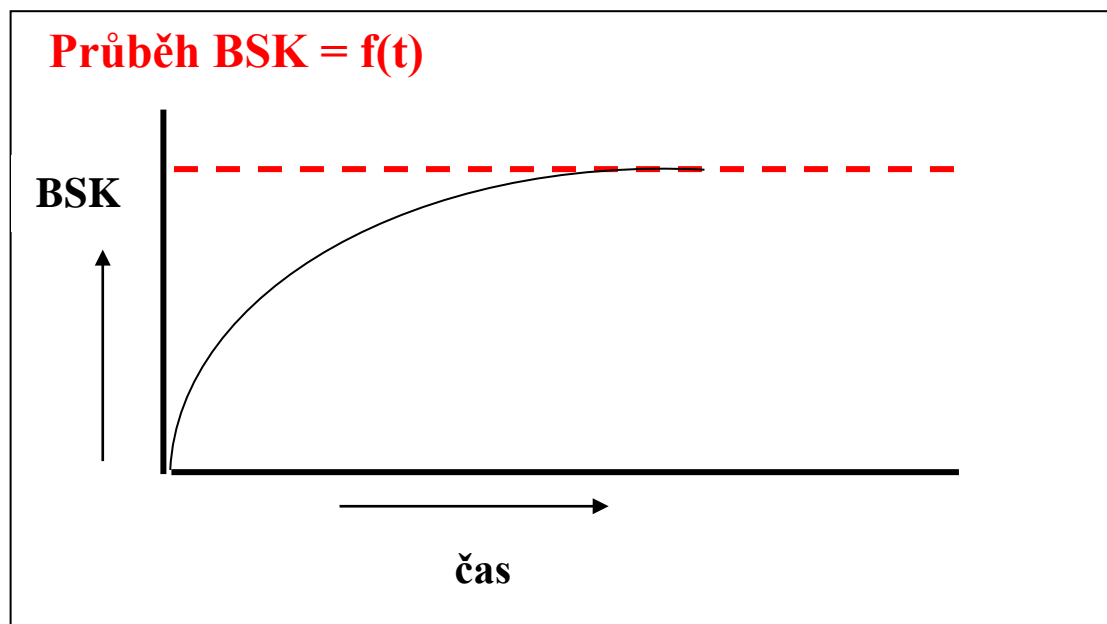
k = součinitel závislý na druhu OV - splaškové OV = 0,1

t = počet dnů

Samočistící schopnost vody

Lagové stádium - buňka má ve své struktuře konstitutivní enzymatický systém, který je schopen organickou látku rozložit.

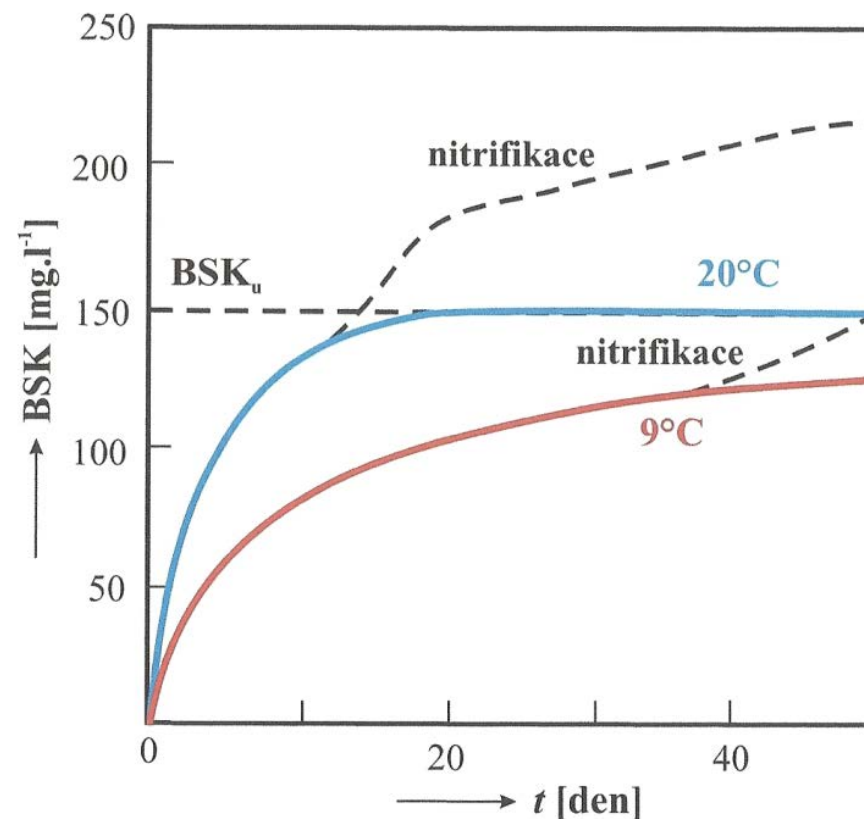
Některé mikroorganismy jej nemají, ale buňka je schopna si tento systém vybudovat (adaptivní enzymy) \Rightarrow počáteční fáze zpomaleného růstu.



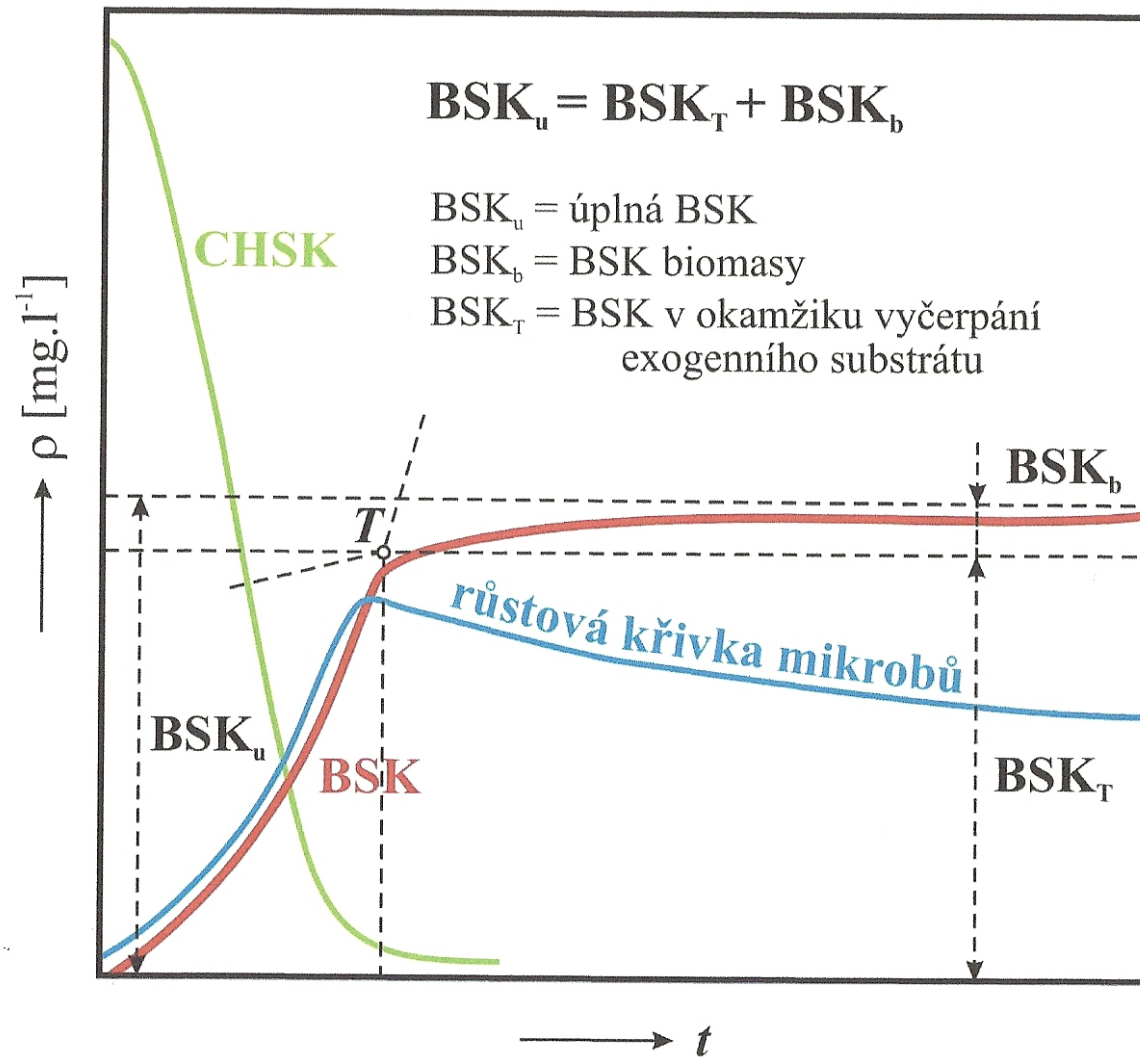
Biochemická spotřeba kyslíku, BSK – vliv nitrifikace

Výsledky BSK zvyšuje nitrifikace – může být inhibována přidavkem allylthiomočoviny

Potenciální spotřeba kyslíku na nitrifikaci se pak spočítá z koncentrací forem anorganického N



Biochemická spotřeba kyslíku, BSK – kinetika



Vztah TSK, CHSK, BSK

$$\text{TSK} \geq \text{CHSK} \geq \text{BSK}_u \geq \text{BSK}_5$$

Vždy zůstává určitý biologicky nerozložitelný podíl (cca 10%).

TSK a CSK musí být vždy větší než BSK_u , protože biochemicky nelze oxidovat veškerou biomasu až na CO_2 a H_2O .

Z poměru **BSK_5 : CSK** lze odhadnout **zastoupení biologicky rozložitelných látek** – například při odhadu účinnosti biologického čištění OV. Podobně lze využít poměr **BSK_5 : TOC**.

Při **hodnocení tohoto poměru** se musí přihlížet ke všem faktorům, které mohou mít vliv na hodnotu BSK_5 – toxicitě, adaptaci inokula, nitrifikaci.

Vztah TSK, CHSK, BSK

Čím je hodnota poměru $BSK_5 : CSK$ vyšší, tím více biologicky snadno rozložitelných látek voda obsahuje \Rightarrow výhodné biologické čištění - hranice použitelnosti $BSK_5 : CHSK = 0,5$.

- Biologicky snadno rozložitelné látky - $BSK_5 : CSK - 0,5 - 0,75$
- Biologicky vyčištěné OV - $0,1 - 0,2$
- Čisté povrchové vody - $< 0,1$

$BSK_5 : TOC$:

- Surové splaškové vody - $1,4 - 2,0$
- Vyčištěné vody - ca $0,6$

Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

BSK má vztah k dalším ukazatelům kvality vod – například saprobnímu indexu.

Saprobity - souhrn vlastností vodního prostředí - biologický stav - vyvolaný znečištěním vody (přírodním, antropogenním) biochemicky rozložitelnými látkami.

Stanovuje se analýzou společenstev - určení druhů žijících (nebo chybějících) na dané lokalitě.

Organicky vázané halogeny

Toxicita **halogenovaných OL**, z nichž řada patří k prioritním polutantům, jejich častý výskyt ve vodách vedl k vývoji **sumárních stanovení** těchto látek.

Nejprve jsou **izolovány** extrakcí nebo adsorpcí, podle potřeby mohou být rozděleny na těkavé a netěkavé podíly.

Princip: spalování v proudu kyslíku (nebo směsi kyslíku a inertního plynu) při teplotě kolem 1 000 °C, jako koncová metoda se využívá nejčastěji mikrocoulometrická argentometrická titrace uvolněných halogenvodíků (HCl, HBr, HI – F sloučeniny takto nelze stanovit vzhledem k rozpustnosti AgF).

Výsledky se vyjadřují **v ekvivalentní hmotnostní koncentraci chloridů.**

Organicky vázané halogeny

Existují následující základní skupiny organicky vázaných halogenů (X = halogen):

TOX – total organic halogens – celkové organicky vázané halogeny

DOX – dissolved organic halogens – celkové rozpuštěné organicky vázané halogeny

AOX – adsorbable organic halogens – adsorbovatelné organicky vázané halogeny

EOX – extractable organic halogens – extrahovatelné organicky vázané halogeny

POX – purgeable organic halogens – těkavé organicky vázané halogeny

Organicky vázané halogeny

Jedná se o **indikační, screeningové metody**, umožňující rozhodnutí, zda je nutné použít podrobnější, instrumentálně náročnou techniku – GC/MS.

Podhodnocují skutečné koncentrace organicky vázaných halogenů – účinnost separace extrakcí nebo adsorpcí závisí na polaritě látek – silně polární látky nejsou extrahovány.

Hodnoty EOX jsou obvykle nižší než AOX.

Ke ztrátám může také docházet díky těkavosti halogenderivátů.

Nepolární extrahovatelné látky (NEL)

Využívá se pro stanovení uhlovodíků ropného i přírodního původu a další nepolární látky (organické halogenderiváty, nitroderiváty).

Princip: extrakce vytřepáním z vody do trifluotríchlorethanu, odstranění koextrahovaných slabě polárních látek adsorpcí na silikagelu nebo florisilu a následné stanovení spektrometricky v IR nebo UV oblasti.

Jedná se o nescifickou, screeningovou metodu, dnes na ústupu, využívají se hlavně chromatografické metody.

Osud polutantů v akvatickém prostředí



Compounds: inorganic - organic
naturally occurring - man-made
persistent/conservative - degradable
toxic - non-toxic (nutrients)

Conditions: physical, chemical, biological processes
aerobic - anaerobic
biological and/or chemical (photo-) oxidation
accumulation in sediment - biota

AQUATIC ECOSYSTEM

Compartments: dissolved (water column)
particulate matter (sediment)
biota

Povrchové vody – znečištění – organické látky

- ↪ **Uhlovodíky – přírodního i antropogenního původu**
- ↪ **Fenoly a polyfenoly**
- ↪ **Huminové látky**
- ↪ **Organické halogenderiváty – přírodní a antropogenní**
- ↪ **Tenzidy a detergenty**
- ↪ **Pesticidy**
- ↪ **Komplexotvorné látky**

Fenoly a polyfenoly – vlastnosti a význam

Chemická oxidace fenolů, zejména vícesytných s OH skupinami v polohách o- a p-, je poměrně snadná – probíhá v alkalickém prostředí, v přírodních vodách kyslíkem a alkalické reakci - vede k přes chinony k žlutě až hnědě zbarveným produktům.

Vysokomolekulární fenoly – barevné látky – dávají vodě žluté až hnědé zbarvení - jsou chemicky i biochemicky resistantní.

Mohou být **přírodního původu**, ale také vznikají při **biologickém čištění fenolových OV** – barví odtok z biologického stupně ČOV.

Chlorderiváty – chlorace vody, OV z výroby buničiny a papíru.

Přírodní organické látky

NOM – Natural Organic Matter – významná součást povrchových vod.

Dělení dle velikosti částic:

↪ **Rozpuštěné – DOM – Dissolved Organic Matter** < 0,45 μm

↪ **Nerozpuštěné – POP/SOM – Particulate/Suspended Organic Matter** > 0,45 μm

DOM – Dissolved Organic Matter

↪ Různorodá směs aromatických a alifatických uhlovodíků

↪ Deriváty uhlovodíků substituované – amidy, karboxyly, karbonyly, hydroxyly

↪ Různé fyzikální a chemické vlastnosti

Rozpuštěné organické látky

DOM – Dissolved Organic Matter

Původ:

- ↪ Allochtonní – látky, které se dostávají do vody z okolního prostředí – výluhy z půdy a sedimentů – půdní a rašelinový humus, výluhy z listí a tlejícího dřeva
- ↪ Autochtonní – látky, které ve vodě přímo vznikají
 - Produkty metabolických pochodů organismů
 - Látky vzniklé biologickými a chemickými přeměnami odumřelých buněk

DOM

- Huminové látky – huminové kyseliny a fulvokyseliny – cca 60 -75 % všech DOM
- Nehuminové látky – především proteiny a polysacharidy – vyšší koncentrace při rozvoji fytoplanktonu tzv. AOM – Algal Organic Matter

Huminové látky

Vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s relativní MH
stovky až desítky tisíc.

Výskyt:

- ↪ **Jednotlivé molekuly**
- ↪ **Supramolekulární struktury – spojené pomocí van der Waalsových sil**
- ↪ **Micelární koloidy – hydrofóbní část uvnitř a hydrofilní vně koloidu**

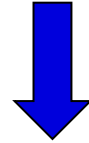
Výskyt ve vodě ovlivněn především pH, koncentrací HL a iontovou silou.

Teorie vzniku huminových látek – pravděpodobně probíhají paralelně:

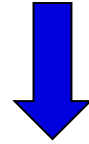
- ↪ **Degradační – ligninová**
- ↪ **Syntetická - polyfenolová**

Degradační (ligninová) teorie vzniku HL

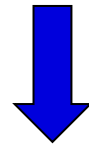
Mikrobiální rozklad odumřelého rostlinného materiálu



Transformace těžko rozložitelných látek (lignin, kutin, melanin) na vysokomolekulární huminy



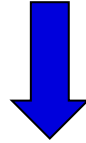
Pozvolná oxidace na huminové kyseliny a fulvokyseliny



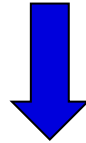
Pozvolný rozklad huminových látek na CO_2 a H_2O

Syntetická (polyfenolová) teorie vzniku HL

Degradace rostlinných tkání na karboxylové kyseliny, fenoly, atd.



Syntéza fulvokyselin



Syntéza huminových kyselin



Syntéza huminů

Oba mechanismy vzniku HL **pravděpodobně probíhají společně.**

Předpokládá se, že ve vodních ekosystémech dominuje degradace, zatímco v terestrických převažuje syntéza.

Složení huminových látek

Složení:

- ↪ Aromatická jádra spojená alifatickými řetězci nebo cykly,
- ↪ Přítomné funkční skupiny - karboxylové, karbonylové, methoxylové, hydroxylové
- ↪ Přítomnost chinoidních a alkenových struktur
- ↪ Patří do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin

Huminové látky:

- ↪ Humusové kyseliny (rozpuštěné ve vodě)
 - Huminové kyseliny
 - Fulvokyseliny
 - Hymatomelanové kyseliny
- ↪ Huminy (nerozpuštěné ve vodě)
- ↪ Humusové uhlí – nerozpuštěné ve vodě

Bude podrobněji v části věnované půdě.

Vlastnosti huminových látek

Chemicky dobře oxidovatelné, z biochemického hlediska jsou velmi resistantní.

Jejich přítomnost ve vodách se projevuje žlutým až žlutohnědým zbarvením.

Mají oxidačně redukční vlastnosti, fulvo kyseliny jsou silnějšími redukčními činidly než huminové kyseliny.

Mají výrazné komplexační vlastnosti – zejména pro kovy - dochází také k adsorpci a tvorbě humátů s kovy – komplexace kovů ve vodách HL snižuje jejich biodostupnost a toxicitu, ovlivňuje migraci v prostředí

Vlastnosti huminových látek

Negativní vlivy HL na jakost vody a její úpravu:

- ↪ Ovlivňování senzoričských vlastností
- ↪ Zvyšování intenzity barvy vody
- ↪ Zvyšování kyselosti vody
- ↪ Biochemická stabilita
- ↪ Komplexace kovů
- ↪ Tvorba trihalogenmethanů při chloraci vody
- ↪ Obtížná odstranitelnost nízkomolekulárních fulvinových kyselin koagulací
- ↪ Kompetitivní adsorpce na aktivním uhlí

AOX ve vodním prostředí

Identifikováno:

- ↪ chlorované uhlovodíky vzniklé při **spalovacích procesech** (vulkanická činnost, hoření lesů)
- ↪ 130 chlorovaných uhlovodíků izolovaných **z vyšších rostlin a kapradin** (chlorované polyacetyleny, thiofeny, sesquiterpenlaktony, fenoly, alkaloidy, aminokyseliny, mastné kyseliny aj.)
- ↪ v **mořích** bylo detekováno více než 250 halogenovaných látek, nalezeny byly halomethany, halofenoly, halované aromatické ethery - většina jsou metabolity červených řas, např. bromoform zaujímá až 3% suché váhy řasy

AOX ve srážkových vodách

- ↪ liší se od AOX povrchových vod
- ↪ **neutrální charakter, netěkavé s $M_w < 1000$ Da**
- ↪ **nízké koncentrace AOX ve srážkové vodě vylučují původ AOX z moří**
- ↪ **organické kyseliny jsou hlavní složkou AOX povrchových i srážkových vod, kde jsou zastoupeny jen v nízkých koncentracích, nejvíce zastoupena byla kyselina trichloroctová, méně pak dichloroctová**
- ↪ **ve srážkových vodách nebyly přítomny huminové AOX**
- ↪ **průměrná koncentrace AOX ve srážkových vodách byla $2-3 \mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$**