

MUNI | RECETOX

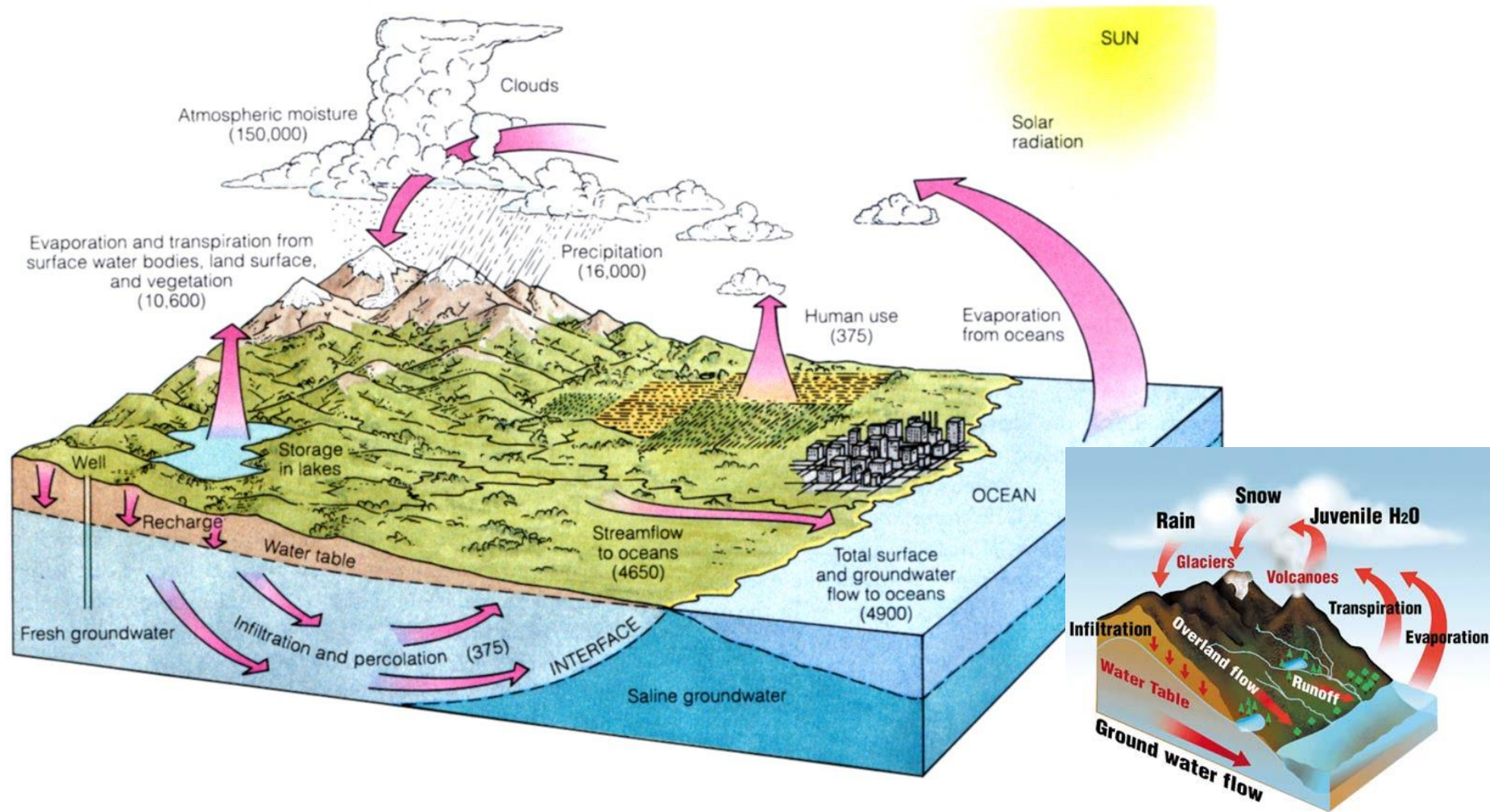
# Hydrosféra – chemické složení vod

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

RECETOX  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita  
Brno, Česká republika



# Hydrologický cyklus



# Antropogenní ovlivnění hydrologického cyklu

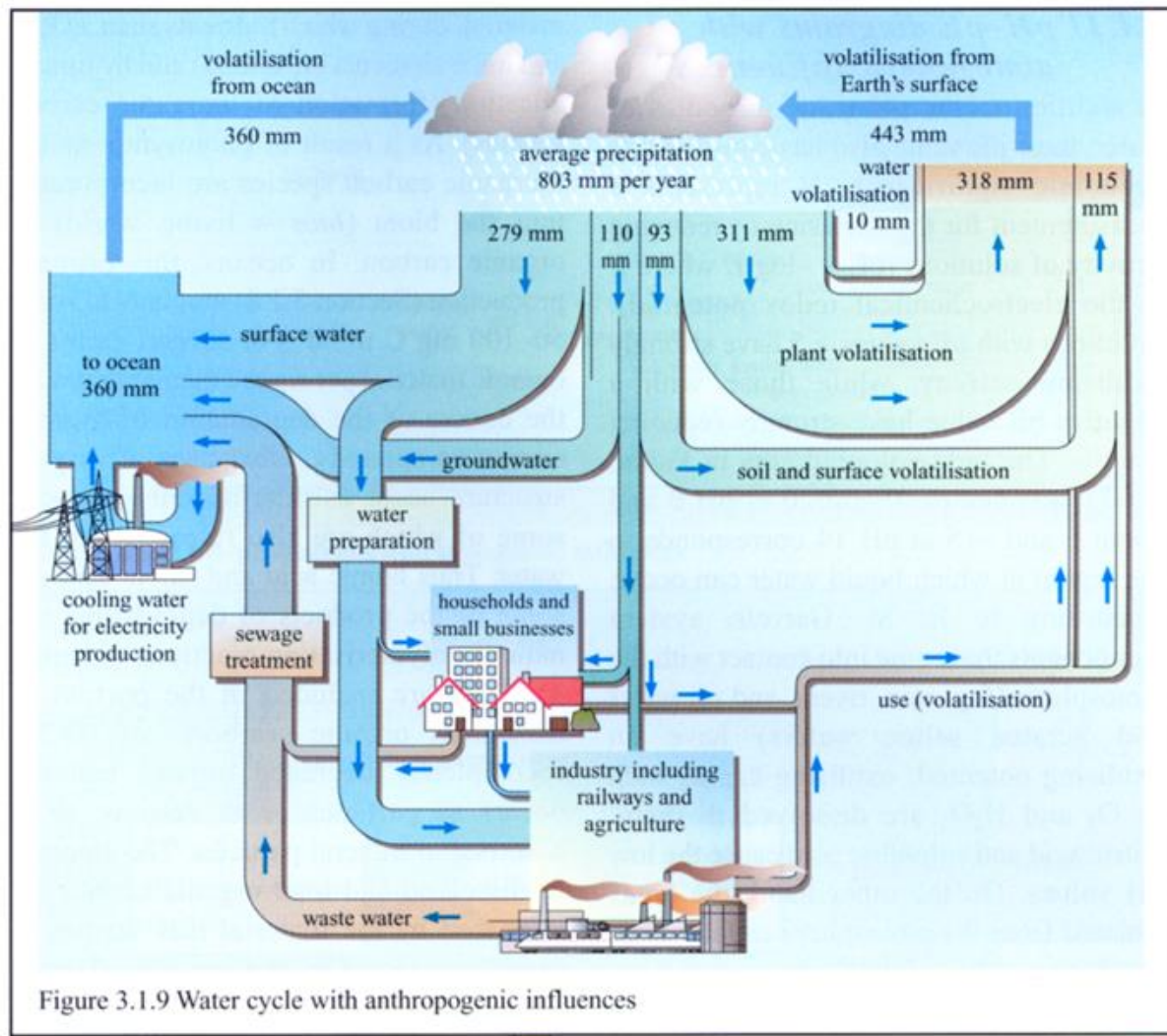
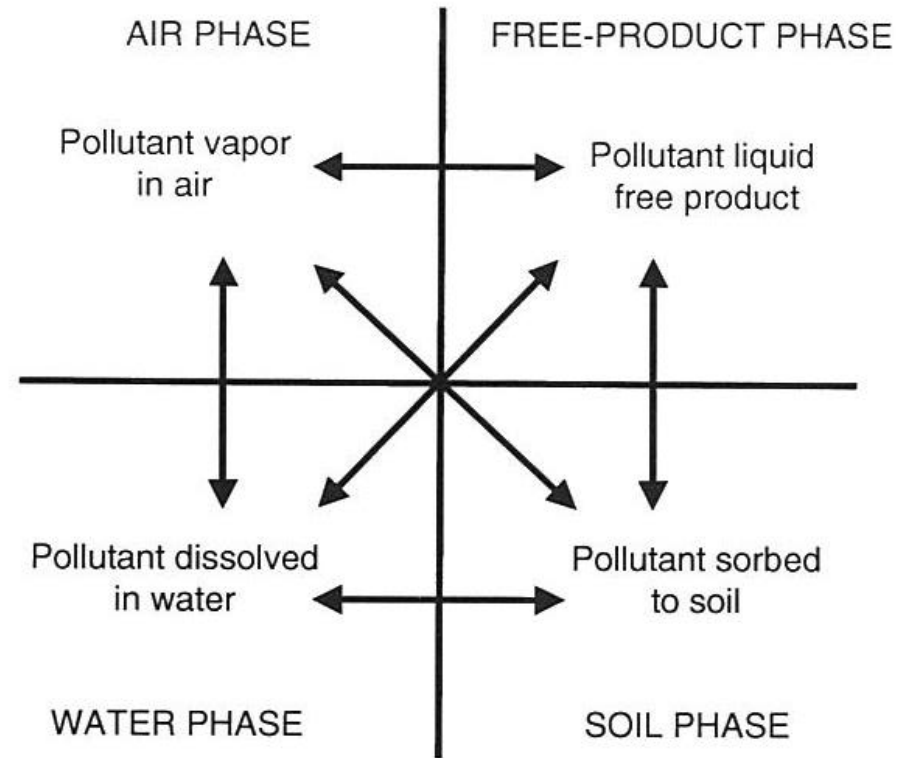


Figure 3.1.9 Water cycle with anthropogenic influences

# Hydrosféra



**FIGURE 2.1** Partitioning of a pollutant among air, water, soil, and free-product phases. Arrows indicate all possible phase change pathways.

# Plyny ve vodě



# Henryho zákon

Při přestupu plynu ze vzduchu do vody platí Henryho zákon (rozpuštění plynu nereagujícího s vodou).

Rozpustnost za stálé teploty je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad rozpouštědlem a jeho koncentrace je dána výrazem:

$$X = K * p_i$$

**Kde:**

$K$  = konstanta úměrnosti, Henryho konstanta, při dané teplotě

$X$  = koncentrace plynu rozpuštěného ve vodě

$P_i$  = parciální tlak plynu v plynné fázi



# Parciální tlak plynu – Daltonův zákon

Celkový tlak plyné směsi  $P$  je roven součtu parciálních tlaků jednotlivých složek  $P_i$ .

## Objemové zastoupení složek vzduchu

DUSÍK (78%) a KYSLÍK (21%) tvoří 99% objemu všech plynů v atmosféře. Oxid uhličitý tvoří pouze asi 0,036% objemu.

Dusík jako inertní plyn nás víceméně (v plyném stavu) nezajímá. Ve vodě ho však rozpuštěný máme!

# Rozpustnost plynů ve vodě

<b>K - KOEFICIENTY ABSORPCE O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, VE VODĚ:</b>				
<b>(čistý plyn nad hladinou)</b>				
<b>[Tlak = 100 kPa]</b>	<b>TEPLOTA [°C]</b>			
<b>koeficient absorpce: K [mg/l]</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>KYSLÍK</b>	<b>70</b>	<b>54</b>	<b>43</b>	<b>36</b>
<b>OXID UHLIČITÝ</b>	<b>3380</b>	<b>2360</b>	<b>1730</b>	<b>1310</b>



# Rozpustnost plynů ve vodě ze vzduchu

ROZPUSTNOST O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , VE VODĚ ZE VZDUCHU:					
(vzduch nasycený vodní parou)					
[Tlak = 100 kPa]	TEPLOTA [°C]				
Množství plynu [mg/l]	0	10	20	30	
KYSLÍK	14,7	11,3	9,0	7,6	
OXID UHLIČITÝ	1,22	0,85	0,62	0,47	

# Kyslík ve vodě



# Kyslík, O<sub>2</sub>

**Kyslík se dostává do vody jednak:**

- Difuzí z atmosféry
- Při fotosyntetické asimilaci vodních rostlin a řas



Atmosféra obsahuje ca 21 obj. % O<sub>2</sub>, jeho parciální tlak je tedy asi 21 kPa

**Rozpustnost kyslíku ve vodě,**  
která je ve styku s  
atmosférou, závisí na T,  
koncentraci rozpuštěných  
látek, tlaku

Teplota [°C]	Rozpustnost O <sub>2</sub> [mg l <sup>-1</sup> ]
0	14,63
10	11,28
20	9,08
30	7,57
40	6,47

# Výskyt kyslíku ve vodách

Kyslíkové poměry se kromě koncentrace rozpuštěného kyslíku, vyjadřují také procentem nasycení.

Pokud voda není kyslíkem nasycena, vyjadřuje se někdy toto nenасыcení tzv. **kyslíkovým deficitem** vyjádřeným buďto v  $\text{mg l}^{-1}$  nebo v % (méně častý způsob).

**Podzemní vody** jsou na kyslík poměrně **chudé** – kyslík rozpuštěný v infiltrujících vodách je při průchodu půdou a horninami **spotřebováván chemickými a biochemickými pochody**.

Kyslík se výrazně podílí na **oxidačně-redukční zonálnosti** podzemních vod :

- Povrchová oxidační zóna – ORP - +0,4 V
- Hlubší vrstvy, anoxické podmínky - ~ 0 V
- Nejhlubší vrstvy, anaerobní podmínky - - 0,2 až – 0,4 V

Po vývěru na povrch dochází ke snadnému nasycení kyslíkem.

# Výskyt kyslíku v povrchových vodách

**Koncentrace kyslíku kolísá podle toho, zda jde o tok nebo nádrž či jezero a dále závisí na organickém znečištění vody, vzhledem k tomu, že při biochemických rozkladných procesech se z vody odčerpává kyslík.**

**Toky – neustálé promíchávání vrstev – vertikální zonace rozpuštěného kyslíku není výrazná – nasycení se pohybuje mezi 85 a 95 %.**

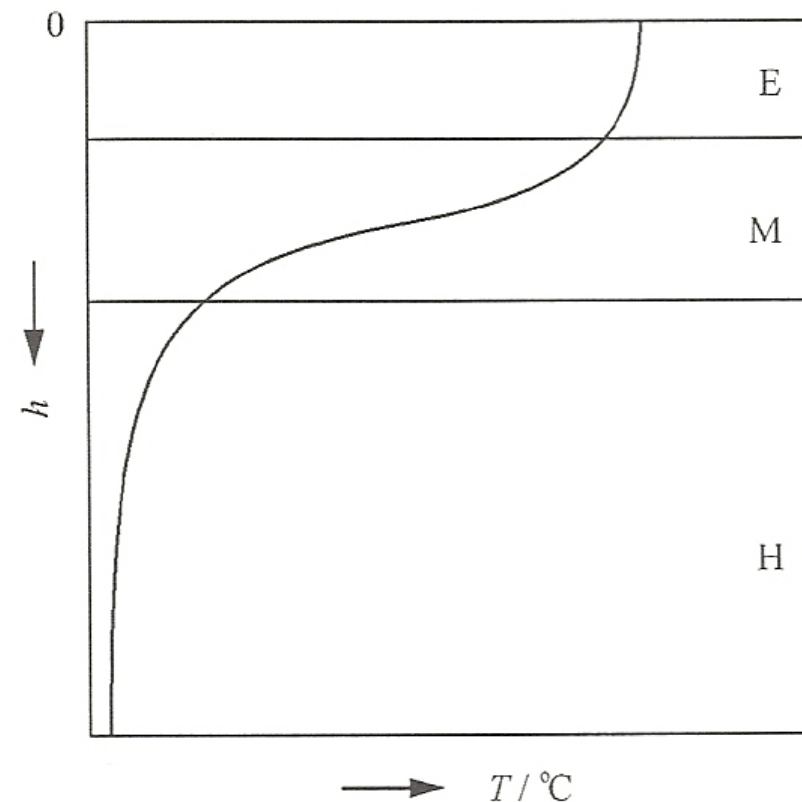
**Za určitých podmínek může dojít k přesycení kyslíkem (v desítkách % až trojnásobku nasycení:**

- Při mimořádné turbulenci vody (peřeje, jezy, vodopády)
- Intenzivní fotosyntetické asimilaci zelených organismů

# Výskyt kyslíku v povrchových vodách

**Nádrže a jezera** – voda v epilimniu je kyslíkem téměř nasycena a eutrofizované vody s nadměrnou produkcí řas mohou být v letním období při intenzivním slunečním svitu kyslíkem i **přesyceny**.

V období letní stagnace dochází pod skočnou vrstvou (metalimniem) k **rychlému poklesu** koncentrace kyslíku, v hypolimniu – koncentrace v desetinách  $\text{mg l}^{-1}$ , **nad dnem hlubokých nádrží** se mohou vyskytovat až **anoxické podmínky**.

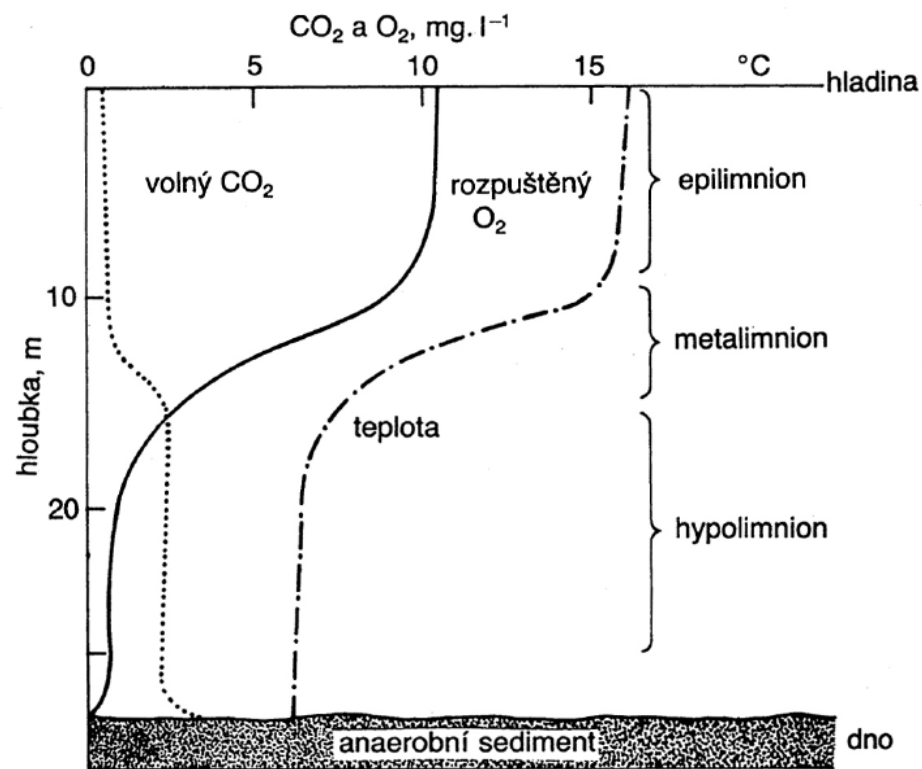


Teplotní stratifikace v jezerech a nádržích

# Výskyt kyslíku v povrchových vodách

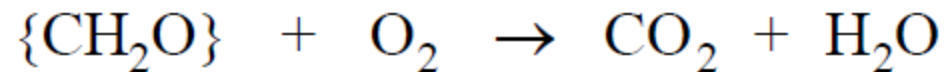
**Nádrže a jezera** – voda v epilimniu je kyslíkem téměř nasycena a eutrofizované vody s nadměrnou produkcí řas mohou být v letním období při intenzivním slunečním svitu kyslíkem i **přesyceny**.

V období letní stagnace dochází pod skočnou vrstvou (metalimniem) k **rychlému poklesu** koncentrace kyslíku, v hypolimniu – koncentrace v desetinách  $\text{mg l}^{-1}$ , nad dnem hlubokých nádrží se mohou vyskytovat až **anoxické podmínky**.



# Spotřeba kyslíku ve vodách

Pokud je organická hmota biologického původu reprezentována vzorcem {CH<sub>2</sub>O}, lze spotřebu kyslíku ve vodě degradací organické hmoty vyjádřit biochemickou reakcí:



Hmotnost organického materiálu potřebného ke spotřebě 8,3 mg O<sub>2</sub> v litru vody v rovnováze s atmosférou při 25 ° C je poskytuje hodnotu 7,8 mg {CH<sub>2</sub>O}.



# Spotřeba kyslíku ve vodách

## **Kyslík se vodě spotřebovává při:**

- Anaerobním biologickým rozkladu organických látek, disimilaci zelených organismů (vodních rostlin a fytoplanktonu) a při respiraci zooplanktonu
- Nitrifikaci
- Oxidaci Fe, Mn, sulfidů

**Přítomnost kyslíku ve vodách** – indikace stavu jakosti vody, určuje zda budou probíhat aerobní či anaerobní procesy.

**Kyslík je nezbytný pro zajištění aerobních pochodů při samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod.**

**Je-li ve vodě vyčerpán** – mikroorganismy jej získávají nejprve **redukcí některých anorganických látek** (dusičnany) a po jejich vyčerpání redukcí síranů na organolepticky závadný a toxický sulfan a organických látek na methan.

**Kyslík je nezbytný pro život ryb.**

# Význam kyslíku

## Význam koncentrace kyslíku:

- je důležitým indikátorem čistoty povrchových vod – jeden z prvních příznaků organického znečištění vod – pokles koncentrace kyslíku – třídy čistoty povrchových vod.;
- hodnocení agresivity vody vůči kovům – kyslíková koroze
- posouzení stavu provozu biologických čistíren OV

## Nárok ryb na koncentraci kyslíku – podle druhů ryb a podle podmínek

- Studenomilné ryby (např. losos, pstruh) vyžadují přes 8 mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>
- Teplomilné ryby (např. karas, lín, piskoř) stačí jim 4,5-8 mg O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>.
- Podobně to platí i pro ostatní vodní živočichy

**Přesycení vody kyslíkem** – v letním období v důsledku intenzivní asimilační činnosti, současně se zvyšuje pH.

# **Samočistící schopnost vody**

**Schopnost povrchových vod znovu získat svou čistotu po vstupu znečišťujících látek - přírodní - jarní tání, antropogenní - vypouštění odpadních vod**

**Samovolné čištění - usazování tuhých částic, oxidace**

**Samoznečištění vod - odumírání živé hmoty, rozkladné procesy**

# Samočistící schopnost vody

## Samočištění:

- ↪ **fyzikální procesy:** sedimentace, koagulace, rozpouštění kyslíku ze vzduchu, unikání plynných produktů z biochemických reakcí, rozptýlení a zředění znečišťujících látek ve vodách
- ↪ **chemické procesy:** oxidace, redukce, neutralizace, srážení, fotochemický rozklad, komplexace
- ↪ **biologické procesy:** mineralizace biologicky rozložitelných látek působením mikroorganismů

# Samočistící schopnost vody

## Biologické procesy:

- ↪ **Aerobní děje** – proudící voda, letní období (rozklad fenolu – v zimě po více než 100 km, v létě kolem 10 km)
- ↪ **Anaerobní děje** – vznik nežádoucích produktů ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ )

# Samočistící schopnost vody

## Kyslíkové poměry v tocích

### Kyslík ve vodách:

↪ Reaerace – výměna plynů

↪ Fotosyntetická asimilace

Kyslík rozpuštěný ve vodách se spotřebovává aerobními procesy při biochemickém rozkladu organických látek

<b>Klidná hladina přijímá</b>	<b>1,4 mg O<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.den<sup>-1</sup></b>
<b>Zčeřená hladina přijímá</b>	<b>5.5 mg O<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.den<sup>-1</sup></b>
<b>Prudce zčeřená hladina přijímá</b>	<b>50 mg O<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.den<sup>-1</sup></b>
<b>1 m<sup>3</sup> řas (světlo, teplo) vyprodukuje</b>	<b>23 g O<sub>2</sub>.m<sup>-3</sup>.den<sup>-1</sup></b>

**Denní/sezonní variace**

# Samočistící schopnost vody

**Kyslíkové poměry:**

$$G = \beta * \Delta c - F \text{ [g.h}^{-1}\text{]}$$

**Kde:**

**G** = množství kyslíku prostupující za časovou jednotku  
fázovým rozhraním plochy **F** [m<sup>2</sup>]

**β** = součinitel přestupu hmoty [m.h<sup>-1</sup>]

**Δ c** = hnací potenciál přestupu kyslíku [g.m<sup>-3</sup>]

# Samočistící schopnost vody

**Koncentrace kyslíku v čase t je  $c_t$  – hnací potenciál se v tomto okamžiku rovná deficitu:**

$$\Delta c = D_t = c_r - c_t$$

**Kde:**

**$c_r$  = rovnovážná koncentrace kyslíku**

**$c_t$  = koncentrace kyslíku c čase t**



# Samočistící schopnost vody

Trvalý pohyb vody – neustálé obnovování  
koncentračního spádu – kyslík se neustále rozpouští.

Množství kyslíku přecházejícího za časovou jednotku do  
vody způsobí zvýšení jeho obsahu o hodnotu  $\Delta c_t$ ,  
které se rovná snížení deficitu za stejný čas o  $\Delta D_t$ .

Pro každou vrstvu vody musí platit:

$$d c_t / d t = - d D_t / d t$$

# Samočistící schopnost vody

Množství kyslíku, který prošel za jednotku času do jednotky objemu vzduchu, je úměrný deficitu:

$$- dD_t / dt = K_r * D_t$$

Po integraci dostaneme:

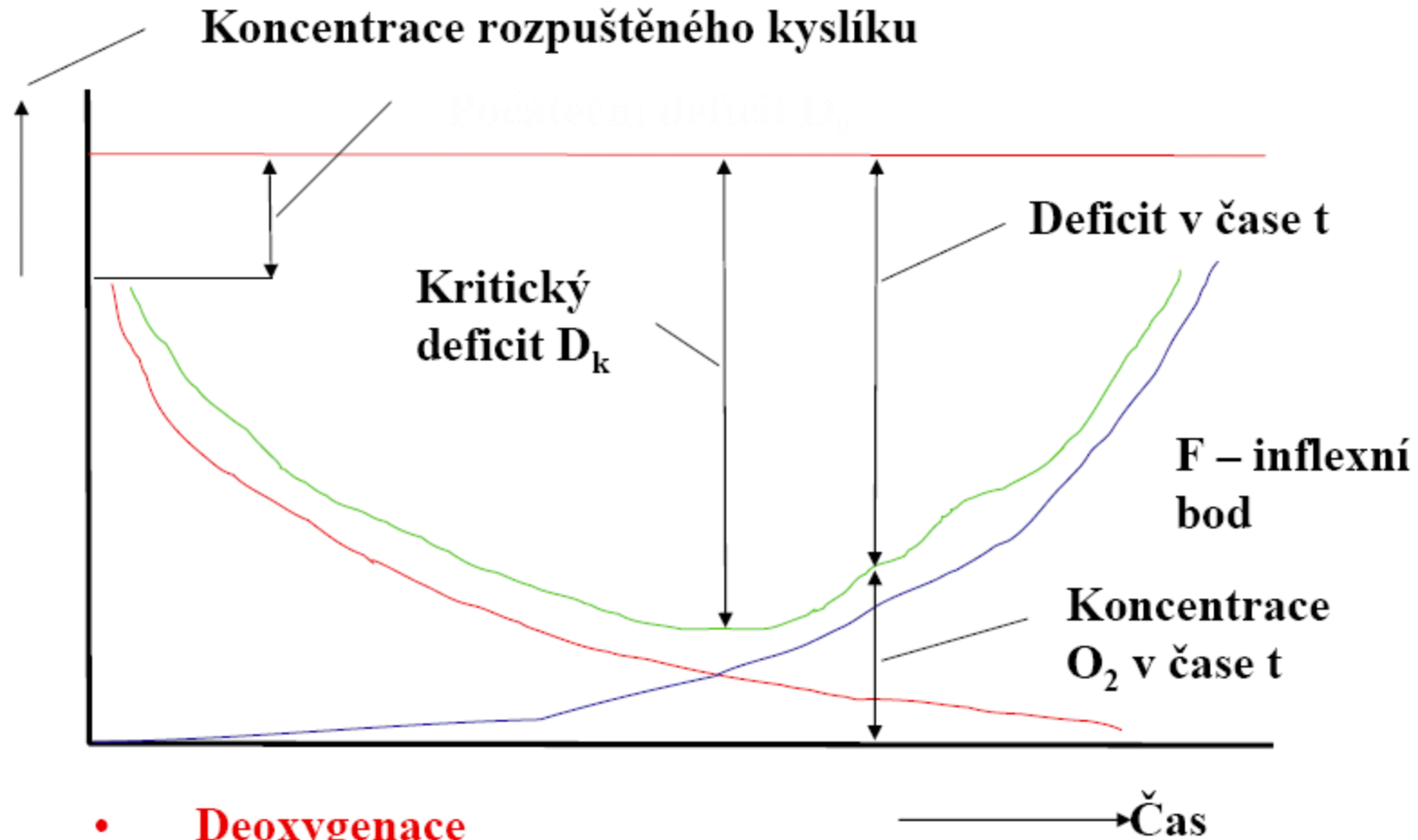
$$D_t = D_0 * e^{-K_r * t}$$

Kde:

$K_r$  = koeficient reaerace [ $d^{-1}$ ], obvykle = 0,2 – závisí na druhu recipientu

$D_0$  = počáteční deficit v čase  $t = 0$  [ $mg.l^{-1}$ ]

# Nerovnovážná dynamika rozpouštění plynů: kyslíková křivka



- Deoxygenace
- Reaerace
- Kyslíková křivka

# Samočistící schopnost vody

Spotřeba rozpuštěného kyslíku aerobními procesy při biochemickém rozkladu organických látek – **deoxygenace**.

**Kyslíková rovnováha:**

**Poměr mezi spotřebou a dodávkou kyslíku – v rozhodující míře ovlivňuje samočistící schopnost toku – je dána deoxygenací a reaerací vody.**

**Deoxygenace (způsobená znečištěním) a reaerace (vyvolaná vznikem kyslíkového deficitu) – vede k ustálenému stavu mezi zdrojem a spotřebou kyslíku v recipientu.**

# Obsah kyslíku ve vodách v závislosti na výtoku odpadních vod

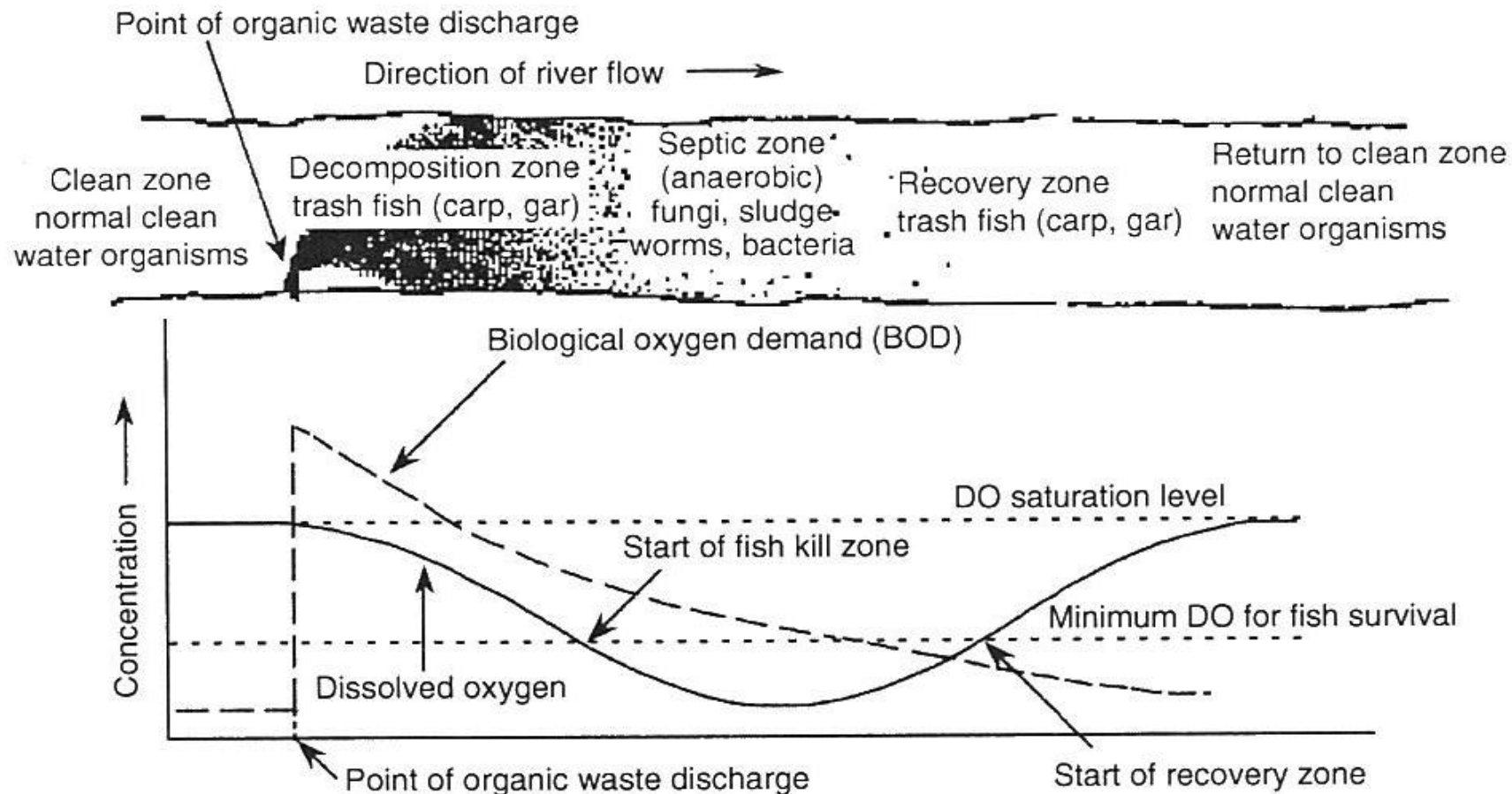


FIGURE 3.6 Dissolved oxygen sag curve caused by discharge of organic wastes into a river.

# Samočistící schopnost vody

**Obsah rozpuštěného kyslíku [mg.l<sup>-1</sup>] nebo míra nasycení vody kyslíkem (N) (zavisí na T):**

$$N = c / c_r^* \cdot 100$$

**Kde:**

**c = koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l<sup>-1</sup>]**

**c<sub>r</sub> = rovnovážná koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l<sup>-1</sup>]**

Zvýšení teploty vede ke zvýšení kyslíkového deficitu –  
zpomalení nebo až zastavení biochemických aerobních procesů  
– zákaz vypouštění OV s T > 30 °C.

# **Samočistící schopnost vody**

**Znečišťující látky ovlivňující kyslíkovou bilanci:**

- ↪ **Látky rozpuštěné a nerozpuštěné (nesedimentující) ovlivňující kyslíkovou bilanci vody**
- ↪ **Nerozpustné látky sedimentující**
- ↪ **Toxické látky**

**Znečišťující látky mohou spotřebovávat kyslík chemickou nebo biologickou cestou.**

# **Samočistící schopnost vody**

**Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)** – množství kyslíku, které se spotřebuje na oxidaci oxidujících se látek přítomných ve vodách – oxidovatelnost organických látek dvojchromanem draselným v silně kyselém prostředí za katalýzy  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

**Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)** – množství kyslíku potřebné na biochemickou stabilizaci organických látek;



# Samočistící schopnost vody

**BSK<sub>5</sub>** – pětidenní biochemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy během 5 dnů na rozklad (mineralizaci) organických látek za aerobních podmínek (BSK<sub>20</sub>).

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

**Asimilace** – spotřebovává se kyslík, produkce CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.

**BSK** – množství kyslíku je úměrné množství přítomných rozložitelných organických látek – odhad stupně znečištění OV.

# Samočistící schopnost vody

**Organická látka** - spotřebována při dostatečném přísunu kyslíku asi za 20 dnů - sleduje se z praktických důvodů **BSK<sub>5</sub>**.

**Přepočet BSK<sub>5</sub> na BSK<sub>20</sub>:**

- ↪ pomocí tabulek,
- ↪ ČOV - BSK<sub>5</sub> při 20 °C  $\cong$  68 % BSK<sub>20</sub>,
- ↪ přepočet podle vztahu:

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

**kde:**

L = původní BSK odpadní vody

L<sub>t</sub> = výsledná BSK po dokončení rozkladného procesu

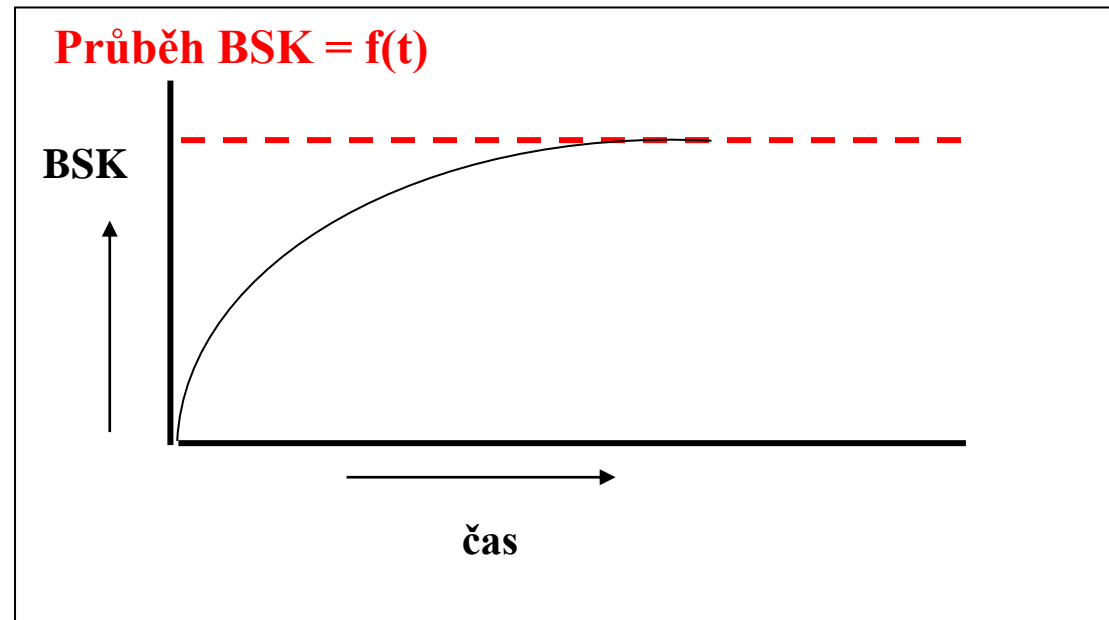
k = součinitel závislý na druhu OV - splaškové OV = 0,1

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.



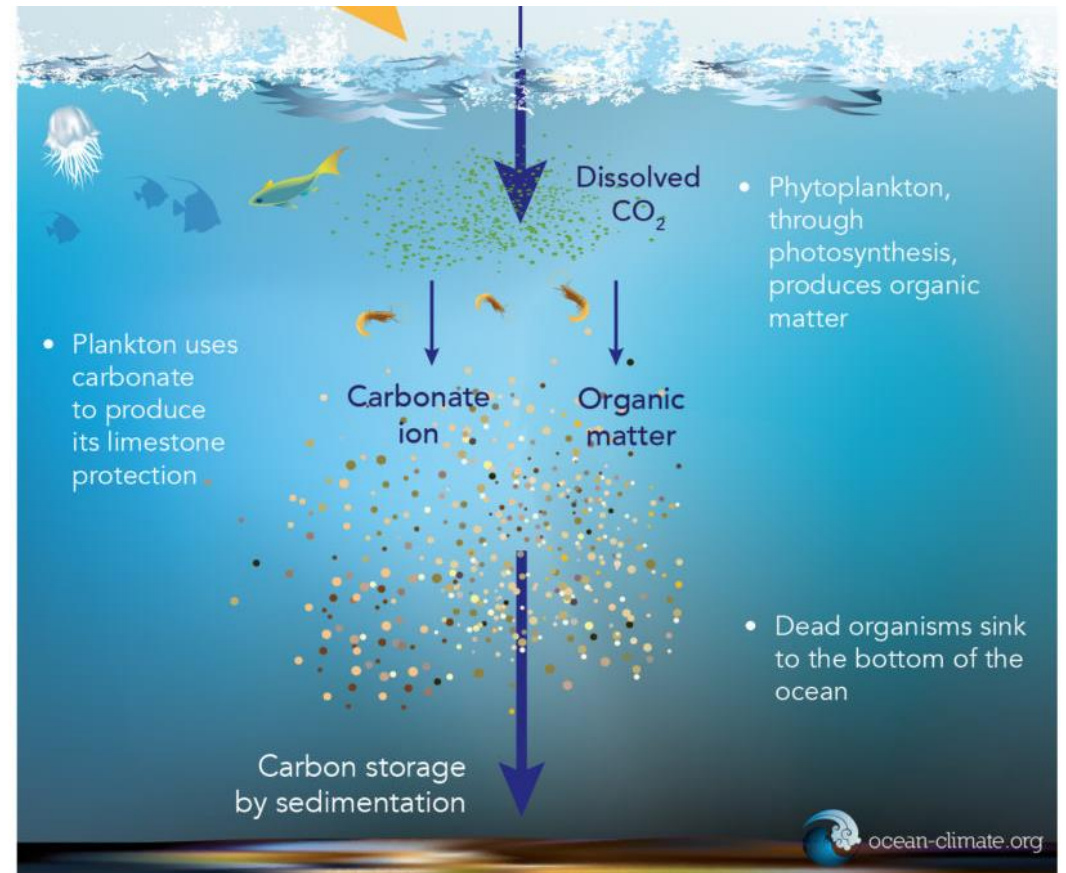
# Samočistící schopnost vody

**BSK : CHSK** - odhad zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě ⇒ čím je hodnota vyšší, tím jsou přítomné organické látky biologicky snáze rozložitelné  
⇒ **vyhodné biologické čištění - hranice použitelnosti**  
**BKS : CHSK = 0,5.**

**Saprobita** - 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.

## Oxid uhličitý ve vodě a acidita vody



# Rozpustnost CO<sub>2</sub> ve vodě ze vzduchu

## ROZPUSTNOST O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, VE VODĚ ZE VZDUCHU:

(vzduch nasycený vodní parou)

[Tlak =  
100 kPa]

TEPLOTA [°C]

Množství plynu  
[mg/l]

0      10      20      30

KYSLÍK      14,7      11,3      9,0      7,6

OXID UHLIČITÝ      1,22      0,85      0,62      0,47

- plynný oxid uhličitý je ve vodě snadno rozpustný (cca 200x lépe než kyslík) :
- proto je ho ve vodě relativně více než v ovzduší
- v atmosféře 0,033 % CO<sub>2</sub>
- ve vodě za (norm.) tlaku 101 kPa a 0,033 % nad vodou je 100 % nasycení vody oxidem uhličitým v závislosti na teplotě (Henryho zákon)

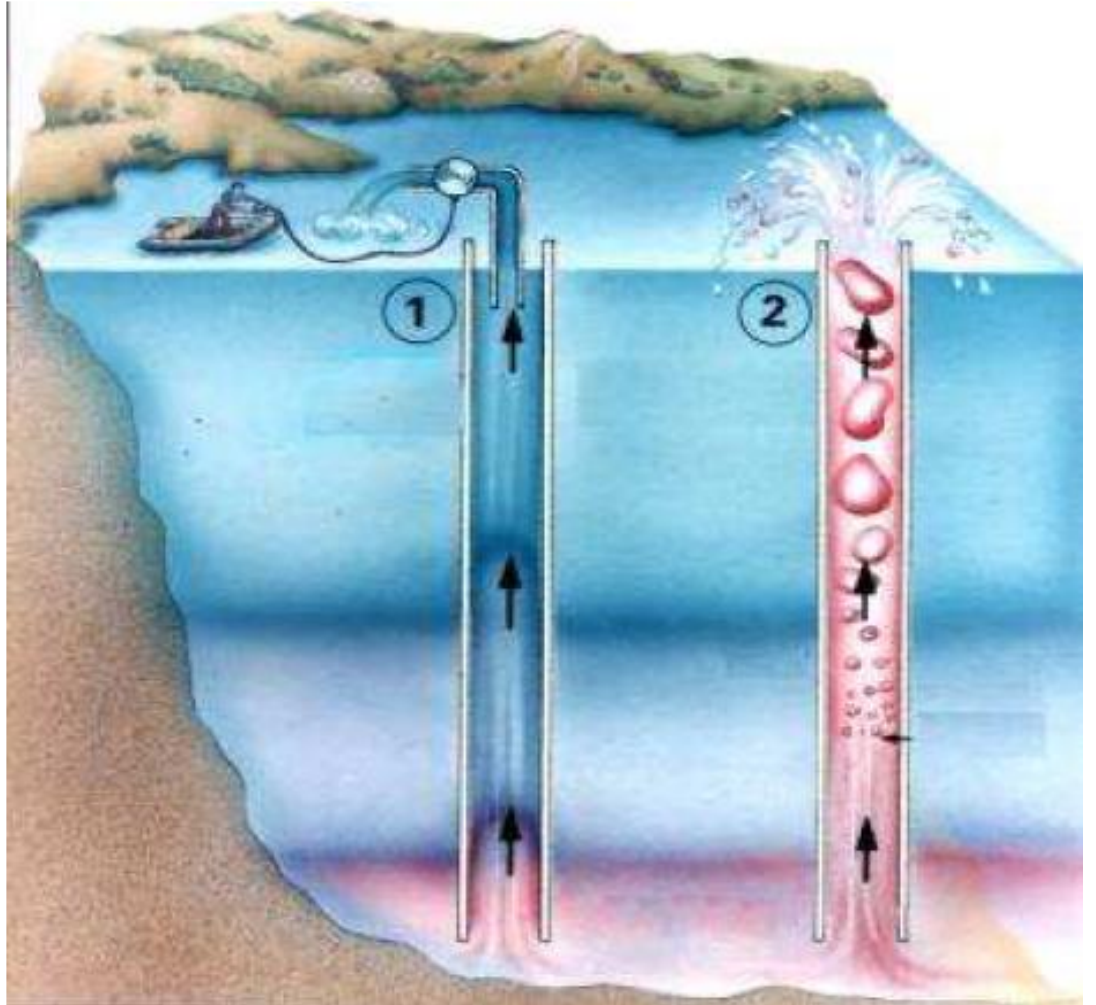
- kromě rozpouštění  $\text{CO}_2$  z atmosféry dodávají další  $\text{CO}_2$  do vody dýchající organismy, rozklad organických látek a též srážková voda prošlá půdními horizonty s vyšším obsahem  $\text{CO}_2$  než je v atmosféře
- malá část rozpuštěného  $\text{CO}_2$  reaguje s vodou na kyselinu uhličitou – jen částečně disociovanou –uhličitanová rovnováha
- ve vodě jsou nejvíce přítomny rozpustné ionty hydrogenuhličitanové

# Volný oxid uhličitý ve vodách

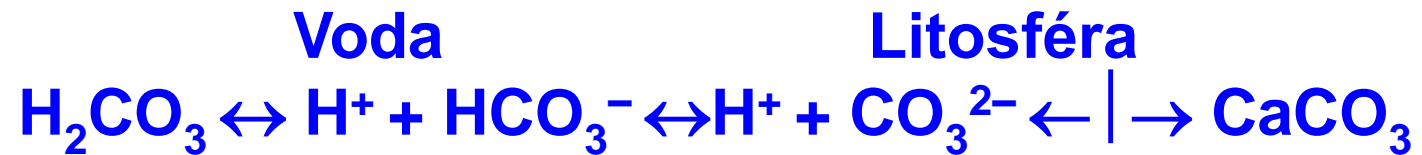
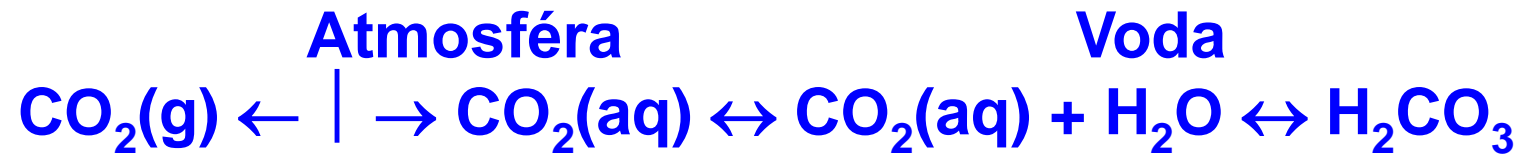
- plynný oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě (podle její teploty) se označuje jako volný čili agresivní oxid uhličitý
- vyskytuje se ve vodách s vysokou uhličitánovou tvrdostí, též u dna mělkých a v hypolimniu stratifikovaných vod (z rozkladu organ. látek)
- v sopečných oblastech může unikat z hornin pod jezerem a zdola sytit vody jezera
- tak vznikají t.zv. „killer lakes“



K odstranění oxidu uhličitého z monimolimnia stačí do hloubky ponořit trubici a odčerpat z ní horní vrstvu vody odpovídající mixolimniu - pak už tlak plynů žene vodu potrubím nahoru bez čerpání



# Oxid uhličitý, CO<sub>2</sub>



# Oxid uhličitý, CO<sub>2</sub>

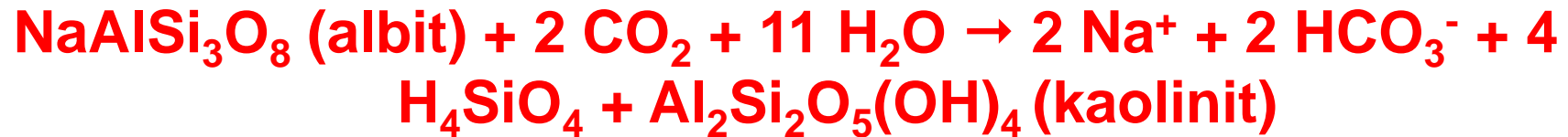
## Původ:

- ↪ **Atmosférický** – neznečištěný vzduch – 0,03 obj. % CO<sub>2</sub>
- ↪ **Biogenní** – aerobní a anaerobní rozklad organických látek
- ↪ **Hlubinný** – magma, termický rozklad uhličitanových minerálů, rozklad uhličitanových minerálů kyselými vodami

# Hydrogenuhlíčitany, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**Vznik:**

**Chemické zvětrávání hlinitokřemičitanů:**



**Reakcí uhličitánových minerálů (kalcit) a CO<sub>2</sub>:**



# Uhličitaný, $\text{CO}_3^{2-}$

- ↪ **Nízké koncentrace v přirozených vodách** – srážení málo rozpustných uhličitanů kovů –  $\text{CaCO}_3$
- ↪ **Vyšší koncentrace pouze při  $\text{pH} > 8,3$**  – například při intenzivní fotosyntetické asimilaci  $\text{CO}_2$  fytoplanktonem, v OV z textilního průmyslu, cukrovarů atd.

## Formy výskytu $\text{CO}_2$

**Volný oxid uhličitý ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ )** – oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě

- ↪ **Volně hydratované molekuly  $\text{CO}_2$  (aq)**
- ↪ **Nedisociovaná  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (< 1 % rozpuštěného  $\text{CO}_2$ )**
  - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \quad \log K_0 = -1,47$
  - $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- \quad \log K_1 = -6,35$
  - $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad \log K_2 = -10,33$

# Formy výskytu CO<sub>2</sub>

Vázaný oxid uhličitý =  $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$

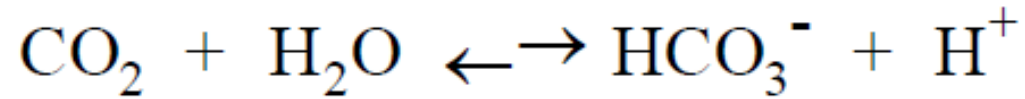
Celkový oxid uhličitý –  $c(\text{CO}_2)_T$

$$c(\text{CO}_2)_T = c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{C}_{\text{anorg}}) = c(\text{TIC})$$

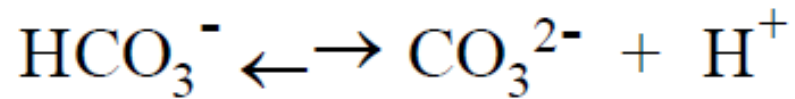
$$1 \text{ mol CO}_2 = 1 \text{ mol HCO}_3^- = 1 \text{ mol CO}_3^{2-} = 1 \text{ mol C}$$

$$1 \text{ mg C} = 3,66 \text{ mg CO}_2 = 5,08 \text{ mg HCO}_3^- = 5,00 \text{ mg CO}_3^{2-} = 83,26 \text{ } \mu\text{mol C}$$

# Uhličitanový systém



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad \text{p}K_{a1} = 6.35$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad \text{p}K_{a2} = 10.33$$

# Uhličitanový systém ( $\text{CO}_2$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ )

Nejvýznamnější protolytický  
systém přírodních vod.

Ovlivňuje hodnotu pH,  
neutralizační a tlumivou  
kapacitu, agresivitu a  
inkrustační účinky vody.

## Distribuční diagram uhličitanového systému

pH 6,35 – rovnovážná koncentrace

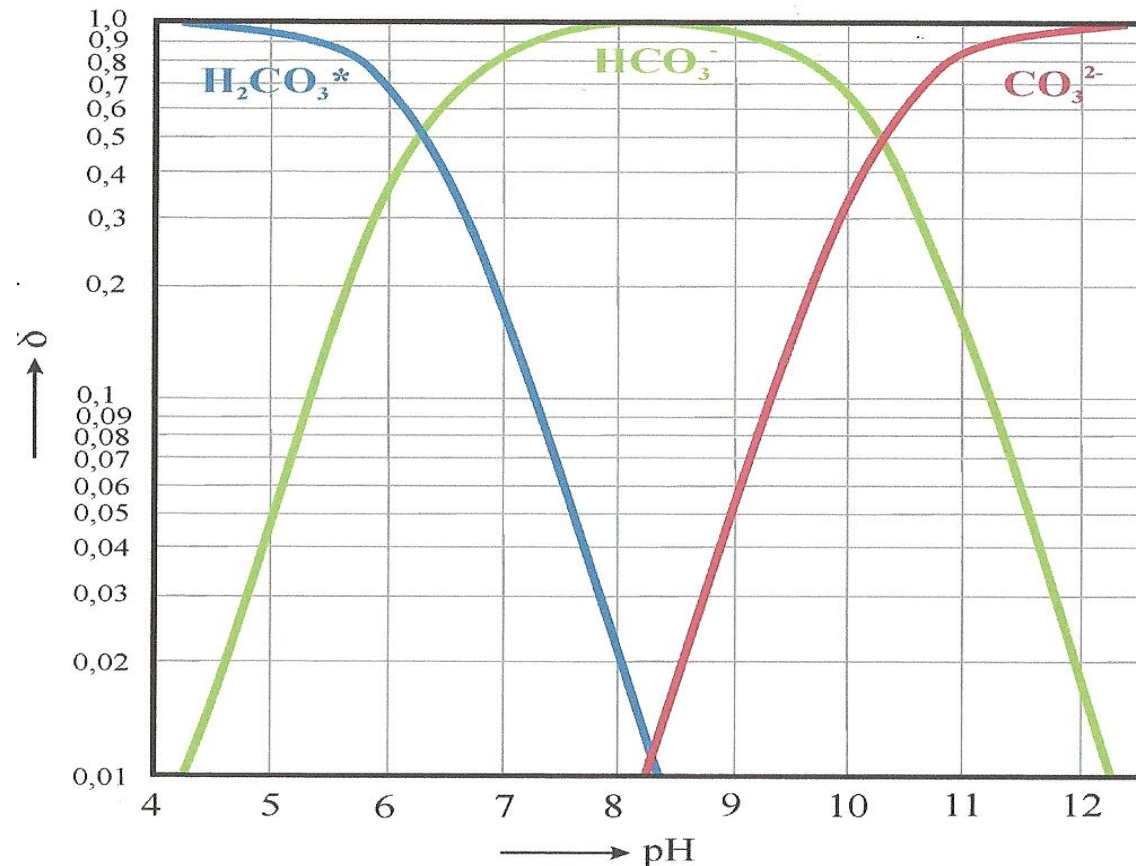
$\text{H}_2\text{CO}_3^*$  a  $\text{HCO}_3^-$

pH 10,33 – rovnovážná koncentrace

$\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$

pH 8,3 – maximální koncentrace

$\text{HCO}_3^-$





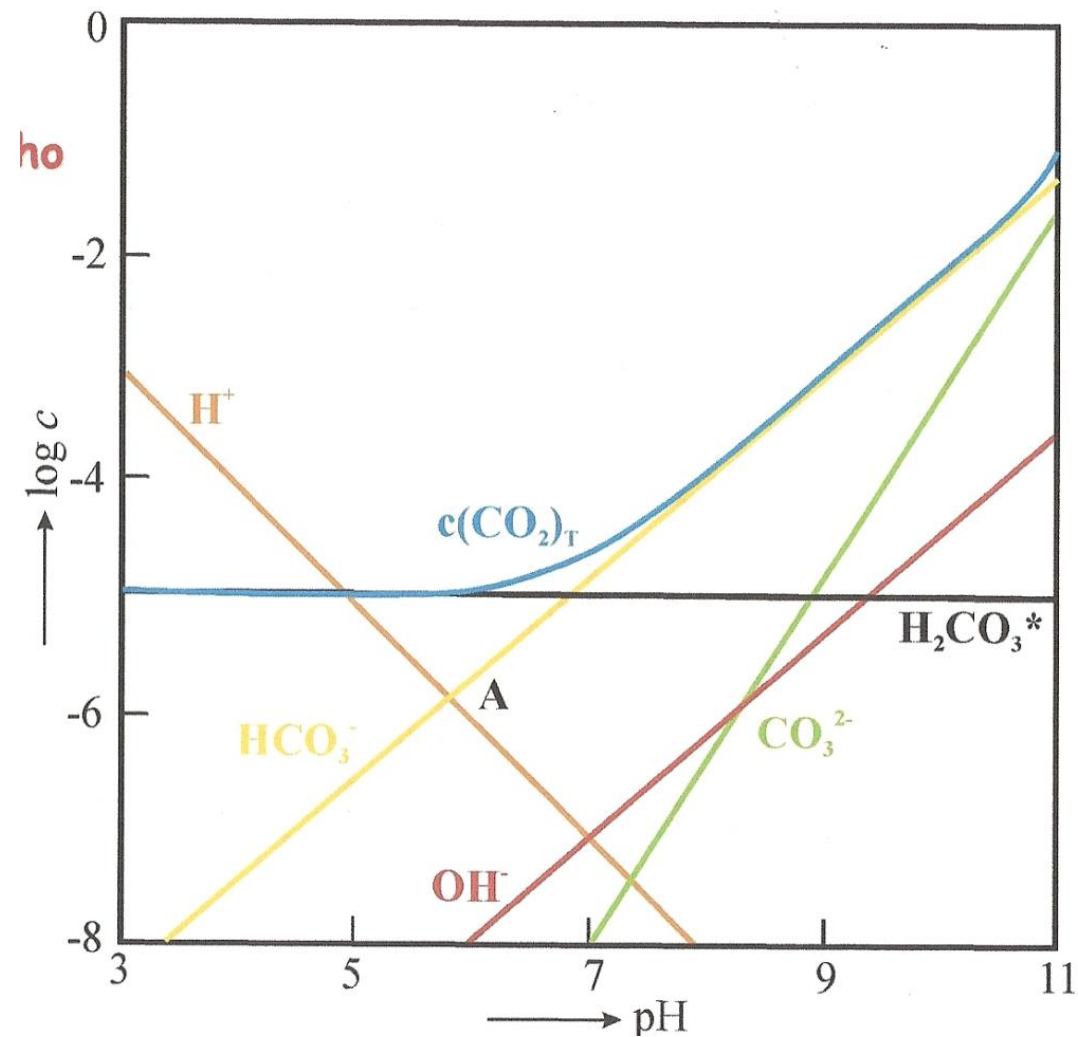
# Uhličitanový systém ( $\text{CO}_2$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ )

## Distribuční diagram otevřeného uhličitanového systému

$P(\text{CO}_2) = 30 \text{ Pa}$   
 $T = 25 \text{ °C}$

### Otevřený uhličitanový systém

- ↪ Výměna  $\text{CO}_2$  mezi kapalnou a plynnou fází
- ↪ Konstantní koncentrace  $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$



# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách

**Volný CO<sub>2</sub>**

**Ve vodách s pH < 8,3**

**Vertikální stratifikace volného CO<sub>2</sub> ve stojatých vodách je dána vlivem fotosyntetické asimilace a disimilace planktonních mikroorganismů.**

↳ **Epilimnion** – nízké koncentrace až celkové vyčerpání, nárůst pH do alkalické oblasti – při celkovém vyčerpání až nad pH 8,3

↳ **Hypolimnion** – vyšší koncentrace – 20 mg l<sup>-1</sup> i více

**Při intenzivním výskytu fytoplanktonu se objevují výkyvy koncentrace volného CO<sub>2</sub> a pH v průběhu dne:**

**Světelná fáze dne** – fotosyntetická asimilace – vyčerpání volného CO<sub>2</sub>, nárůst hodnoty pH

**Tmavá fáze dne** – disimilace – uvolnění CO<sub>2</sub> – pokles hodnoty pH

# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách

## Hydrogenuhlíčitany

- ↪ Společně se sírany a chloridy jsou **nejčastějšími ionty** přírodních vod
- ↪ Vyskytují se jako **jednoduché ionty HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** nebo **iontové asociáty**, například [CaHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [MgHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [NaHCO<sub>3</sub>]<sup>0</sup>
- ↪ **Zahříváním vody** dochází k jejich postupnému rozkladu:



# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách

## Uhličitany

- ↪ **Velmi nízké koncentrace** (analyticky nezjistitelné) – při rozkladu hydrogenuhličitanů **okamžitě reagují s kovy** – nejčastěji jako CaCO<sub>3</sub>
- ↪ **Vyšší výskyt pouze v eutrofizovaných vodách** – vyčerpání volného CO<sub>2</sub> – posun uhličitanové rovnováhy ke tvorbě uhličitanů – zvýšení pH nad 8,3 – srážení CaCO<sub>3</sub>
- ↪ **Výskyt jako jednoduché ionty CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> nebo iontové asociáty** jako jsou například [CaCO<sub>3</sub>(aq)]<sup>0</sup>, [MgCO<sub>3</sub>(aq)]<sup>0</sup>

# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách – vliv pH

## Hodnota pH

Hodnota pH, neutralizační a tlumivá kapacita vody je ovlivňována chemickými a biochemickými pochody

**Přímý vliv** – uvolňování nebo spotřeba H<sup>+</sup> nebo OH<sup>-</sup>

**Nepřímý vliv** – uvolňování nebo spotřeba H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*

**pH < 4,5** – přítomnost volných anorganických nebo organických kyselin

**pH 4,4 – 9,5** – dáno především uhličitanovou rovnováhou, dále také obsahem organických látek a kationtů podléhajících hydrolýze (Al, Fe, Mn...)

**pH > 8,3** – vedle HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> také CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

**pH > 10,00** – významný vliv OH<sup>-</sup>

# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK<sub>4,5</sub>

1) Hydrolýza iontů kovů



2) Oxidace Fe a Mn



3) Oxidace sulfidů a sulfidických rud



4) Nitrifikace



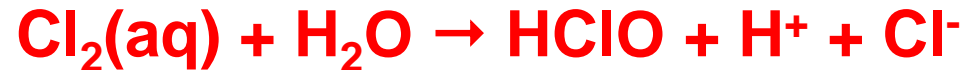
# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK<sub>4,5</sub> /II

5) Vylučování uhličitanů



6) Chlorace vody



7) Respirace (disimilace, aerobní biologický rozklad)



8) Methanogeneze (anaerobní biologický rozklad)



9) Adsorpce kationtů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech

# Výskyt CO<sub>2</sub> ve vodách – vliv pH

Procesy zvyšující hodnotu pH a KNK<sub>4,5</sub> /II

1) Redukce Fe a Mn



2) Redukce síranů



3) Zvětrávání (hydrolýza) hlinitokřemičitanů



4) Denitrifikace



5) Fotosyntéza (asimilace)



6) Adsorpce aniontů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech



# Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

- ↪ **Schopnost vody vázat** vodíkové nebo hydroxidové ionty
- ↪ **Obecná vlastnost** všech vod způsobená různými protolytickými systémy
- ↪ **V přírodních vodách dominuje uhličitanový systém**

**NK (mmol l<sup>-1</sup>)** – množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH

**KNK** – kyselinová neutralizační kapacita – titrace kyselinou

**ZNK** – zásadová neutralizační kapacita – titrace zásadou

$$NK = \int_{pH_1}^{pH_2} \beta d(pH)$$

$\beta$  – tlumivá kapacita

$pH_1$  – počáteční hodnota pH

$pH_2$  – konečná hodnota pH na konci titrace

# Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

## Stanovení NK

**KNK** – titrace jednosytnou kyselinou (HCl) do bodu ekvivalence

**ZNK** - titrace jednosytnou zásadou (NaOH) do bodu ekvivalence

**Bod ekvivalence** – hodnota pH, do které se titrace provádí

Tento bod je volen na základě **analytického** nebo **technologického** hlediska



**Analytické hledisko**

**Bod ekvivalence pH = 4,5 a 8,3**

**Technologické hledisko**

**Bod ekvivalence například  
pH = 7 – neutralizace OV**

# Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

Titrační křivka uhličitánového systému

**X** –  $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) \approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$ ,  $\text{pH} = 4,5$

**A** -  $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{HCO}_3^-)$

$\text{pH} = -\log K_1 = 6,35$

Maximální  $\beta$

0,5 mol  $\text{OH}^-$  na 1 mol  $c(\text{CO}_2)_\text{T}$

**Y** -  $c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$ ,  $\text{pH} = 8,3$

1,0 mol  $\text{OH}^-$  na 1 mol  $\approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$

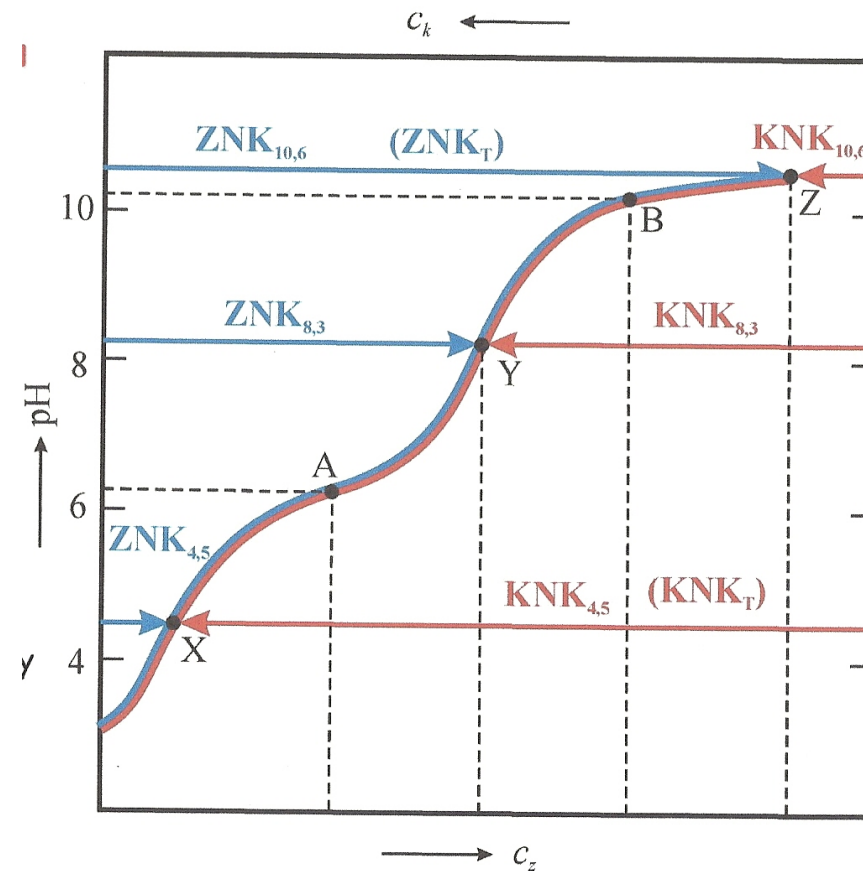
**B** -  $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$

$\text{pH} = -\log K_2 = 10,33$

1,5 mol  $\text{OH}^-$  na 1 mol  $\approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$

**Z** –  $c(\text{CO}_3^{2-}) \approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$ ,  $\text{pH} = 10,6$

2,0 mol  $\text{OH}^-$  na 1 mol  $\approx c(\text{CO}_2)_\text{T}$



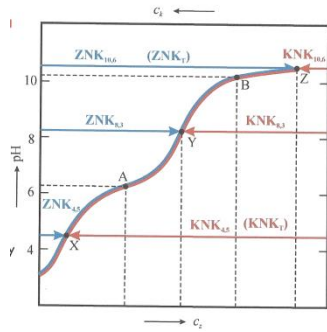
$C_k$  – přídavek silné jednosytné kyseliny

$C_z$  – přídavek silné jednosytné zásady

KNK<sub>T</sub> – celková kyselinová NK

ZNK<sub>T</sub> – celková zásadová NK

# Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK



pH bodů ekvivalence je **závislé** na koncentraci celkového  $\text{CO}_2 - c(\text{CO}_2)_T$

Se snižující se koncentrací celkového  $\text{CO}_2$  se hodnota pH bodu ekvivalence zvyšuje cca o 0,5 na každé 10-ti násobné snížení  $\text{CO}_2$

**Bod ekvivalence X**

**KNK – donor protonů / ZNK – akceptor protonů**

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{4,5} = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{ZNK}_{4,5} = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) - c(\text{HCO}_3^-) - 2c(\text{CO}_3^{2-}) \approx c(\text{H}^+)$$

**Bod ekvivalence Y**

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{8,3} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) - c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$$

$$\text{ZNK}_{8,3} = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) - c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{OH}^-)$$

**Bod ekvivalence Z – není inflexní bod – uplatňuje se již tlumivá kapacita čisté**

**vody**

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{10,6} = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) - 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) - c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{OH}^-)$$

$$\text{ZNK}_{10,6} = c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{OH}^-)$$

**KNK<sub>4,5</sub>** = celková kyselinová neutralizační kapacita ( $\text{KNK}_T$ )

**ZNK<sub>10,6</sub>** = celková zásadová neutralizační kapacita ( $\text{ZNK}_T$ )

Vody s pH < 4,5 také  $\text{ZNK}_{4,5}$   
Vody s pH > 8,3 také  $\text{NK}_{8,3}$

# Karbonátový systém

**TABLE 3.1**  
**pH Dependence of Carbonate Fractions**

pH	Fraction as $\text{CO}_2$	Fraction as $\text{HCO}_3^-$	Fraction as $\text{CO}_3^{2-}$
$\ll 6.35$	Essentially 1.00	Essentially 0	Essentially 0
6.35	0.50	0.50	Essentially 0
$\frac{1}{2}(6.35 + 10.33) = 8.34$	0.01	0.98	0.01
10.33	Essentially 0	0.50	0.50
$\gg 10.33$	Essentially 0	Essentially 0	Essentially 1.00

*Note:* Data from Figure 3.2.

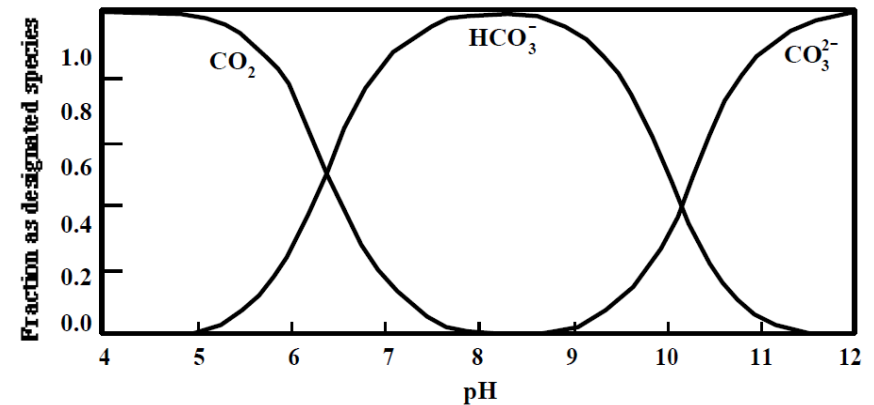


Figure 3.8. Distribution of species diagram for the  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$  system in water.

# Tlumivá kapacita vody - $\beta$

Schopnost vody tlumit změny hodnoty pH po přidavku kyselin nebo zásad

$$\beta = dc_z / dpH = - dc_k / dpH$$

$C_z$  – přidavek silné jednosytné zásady [mol l<sup>-1</sup>]

$C_k$  – přidavek silné jednosytné kyseliny [mol l<sup>-1</sup>]

$\beta_T$  – celková tlumivá kapacita vody = součet dílčích tlumivých kapacit jednotlivých systémů – nejčastěji uhličitanový tlumivý systém a tlumivá kapacita vody (silně kyselá a silně alkalická pH)

$$\beta_T = \beta_{H_2O} + \beta_{H_2CO_3} + \beta_{HCO_3^-}$$

Další tlumivé systémy – křemičitany, fosforečnany, boritany, sulfidy,  $NH_3 - NH_4^+$ , organické kyseliny, proteiny

# Tlumivá kapacita vody - $\beta$

## Průběh tlumivé kapacity čisté vody a uhličitanového systému

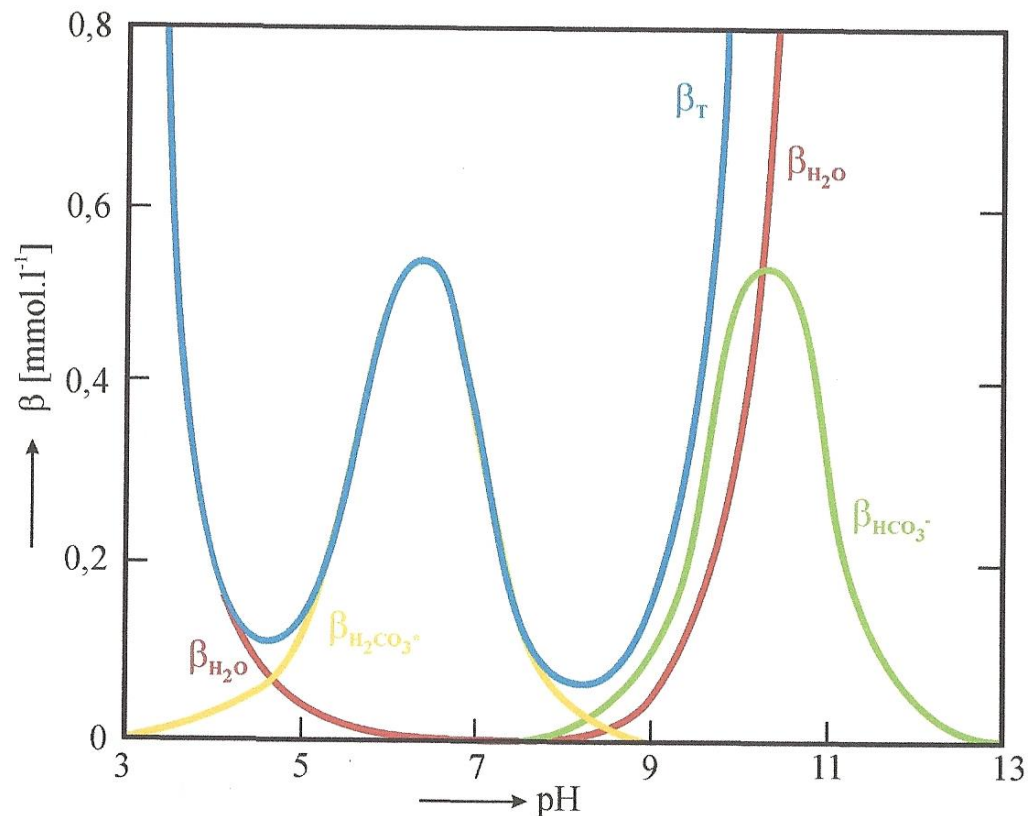
Maximální  $\beta$ :

1)  $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{HCO}_3^-)$   
 $\text{pH} = -\log K_1 = 6,35$

2)  $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$   
 $\text{pH} - \log K_2 = 10,33$  –  
neprojeví se – zcela  
překryto velkou tlumivou  
kapacitou čisté vody

Minimální  $\beta$ :

$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{CO}_3^{2-})$   
 $\text{pH} = -0,5 \log K_1 * K_2 = 8,30$



# Vápenato-uhličitanová rovnováha

Využívá se při **hodnocení** agresivních a inkrustujících účinků, řízení odkyselování a rekarbonizace atd.

**Je dána koncentracemi**  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$

**K řešení je možné využít rovnice:**

1) Disociačních konstant  $K_1$  a  $K_2$  kyseliny uhličitě

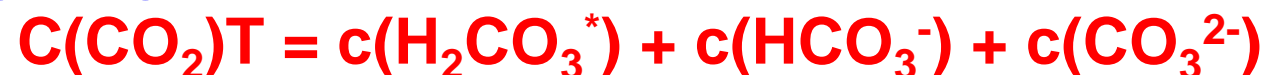
2) Součinu rozpustnosti  $\text{CaCO}_3(\text{s}) - K_S$

3) Iontového součinu vody –  $K_w$

4) Elektroneutrality



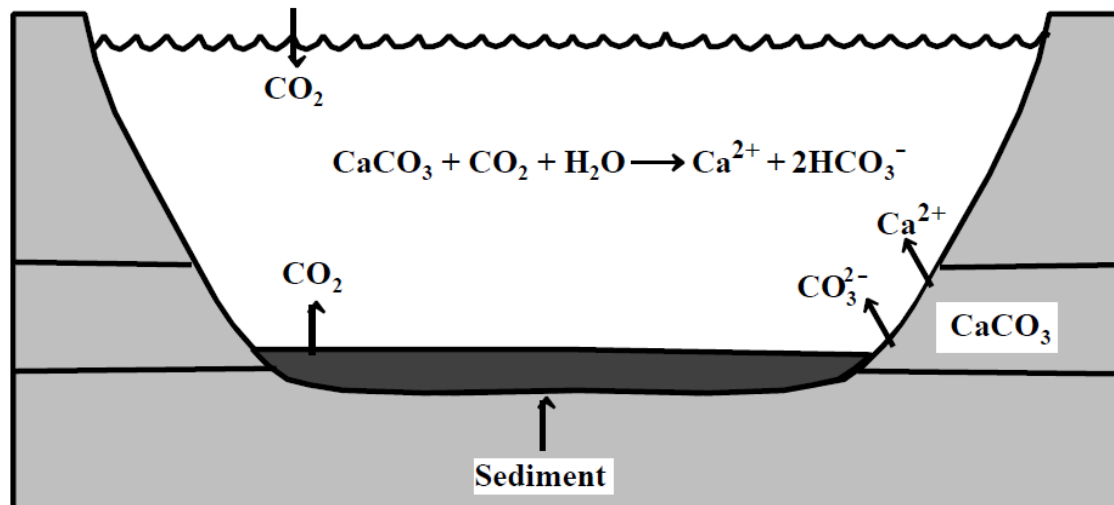
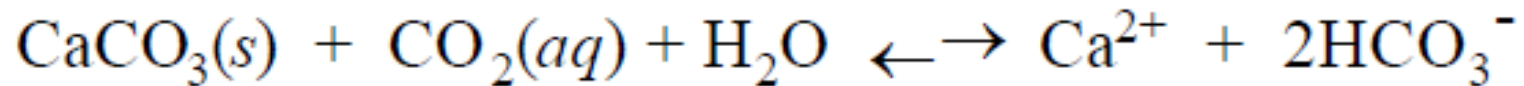
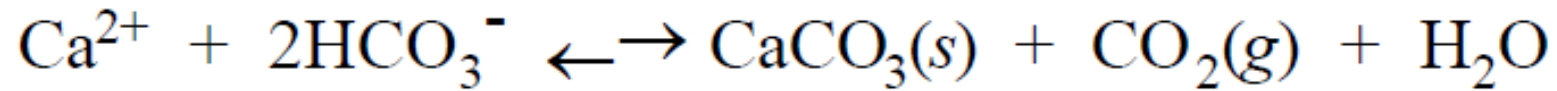
5) Analytických koncentrací



Dále závisí na teplotě a iontové síle vody.



# Vápenato-uhličitanová rovnováha



# Vápenato-uhličitanová rovnováha

Rovnice vápenato-uhličitanové rovnováhy:



$$K_A = K_1 * K_S / K_2 = 10^{-4,345} \text{ (T = 25 °C)}$$



$$K_B = K_S / K_2 = 10^{2,01} \text{ (T = 25 °C)}$$

**Rovnovážný oxid uhličitý** –  $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$  – volný oxid uhličitý, který je v rovnováze s  $c(\text{Ca}^{2+})$  a  $c(\text{HCO}_3^-)$

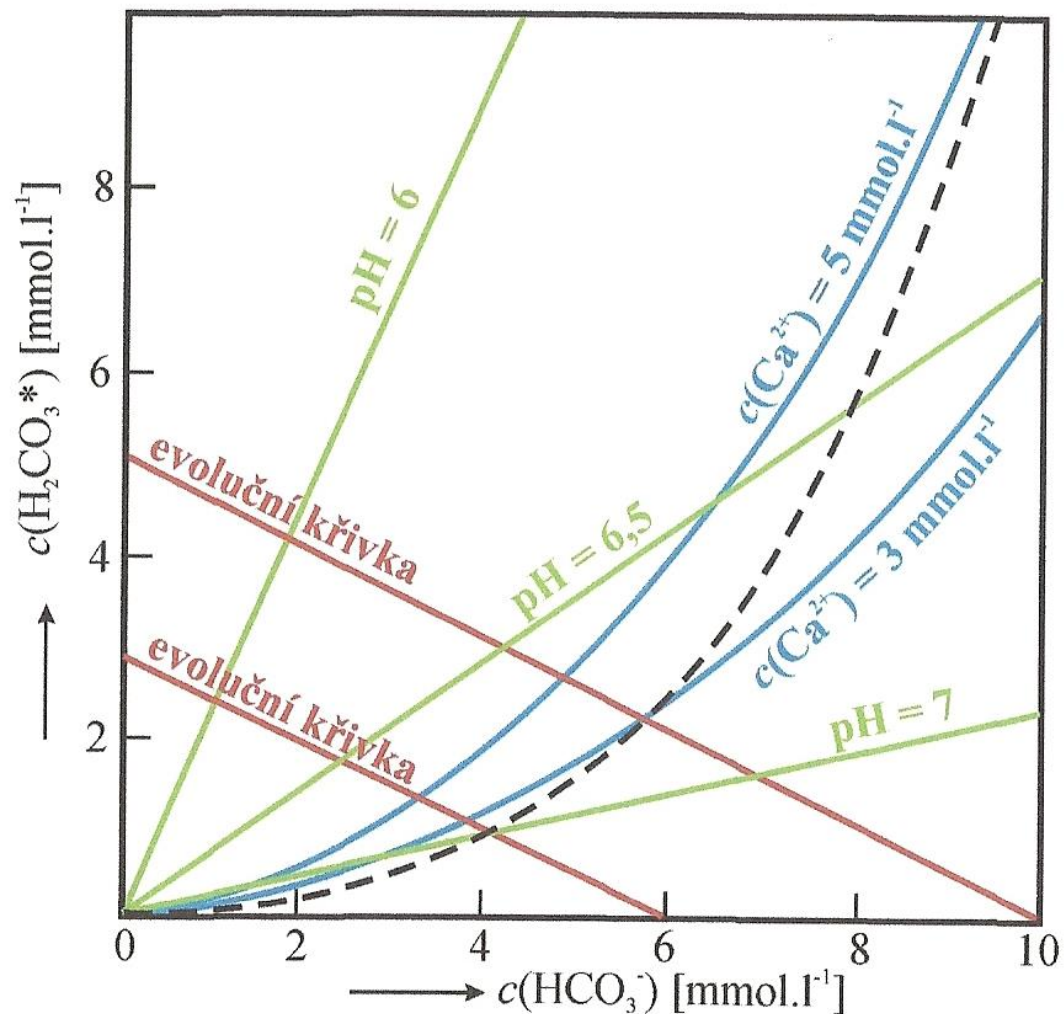
$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) < c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$  - vylučování  $\text{CaCO}_3$  z vody - **inkrustace**

$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) > c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$  rozpouštění  $\text{CaCO}_3$  – **agresivita**

**Stabilní voda** – nevylučuje se ani se nerozpouští  $\text{CaCO}_3$

**Stabilizace vody** – úprava do vápenato-uhličitanové rovnováhy

# Proběh rovnovážných křivek vápenato-uhličitanové rovnováhy



- rovnovážná křivka  
 $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = (K_A)_e^{-1} \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HCO}_3^-)$
- - Tillmansova rovnovážná křivka  
 (předpoklad:  $2 c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-)$ )  
 $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{1}{2(K_A)_e} \cdot c^2(\text{HCO}_3^-)$
- evoluční křivka  
 (= křivka konstantních vlastností)  
 $2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) = \text{konst.}$
- křivka konstantních hodnot pH  
 $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{c(\text{H}^+)}{(K_1)_e} \cdot c(\text{HCO}_3^-)$

# Vápenato-uhličitanová rovnováha

**Index nasycení (Langelierův, saturační) –  $I_s$**

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

**pH** – naměřená hodnota pH vody

**pH<sub>s</sub>** – saturační (rovnovážná) hodnota pH, tj. pH vody, kterého by dosáhla, kdyby při daném složení byla v rovnováze

$$\text{pH} = \log K_B - \log c(\text{Ca}^{2+}) - \log c(\text{HCO}_3^-)$$

**Zdánlivá (fiktivní) hodnota  $\text{pH}_s'$**  - rozpouštění nebo vylučování  $\text{CaCO}_3$  je doprovázeno změnou koncentrací  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{HCO}_3^-$  a iontové síly roztoku, do rovnice pro výpočet hodnoty  $\text{pH}_s$  se však dosazují původní (naměřené) hodnoty těchto iontů

**Agresivní vody -  $\text{pH} < \text{pH}_s$**

# Vápenato-uhličitanová rovnováha

$I_s < 0$  – voda je agresivní, rozpouští  $\text{CaCO}_3$



$I_s = 0$  – voda se nachází ve vápenato-uhličitanové rovnováze (hodnoty od -0,05 do 0,05 se obvykle považují za rovnovážný stav)

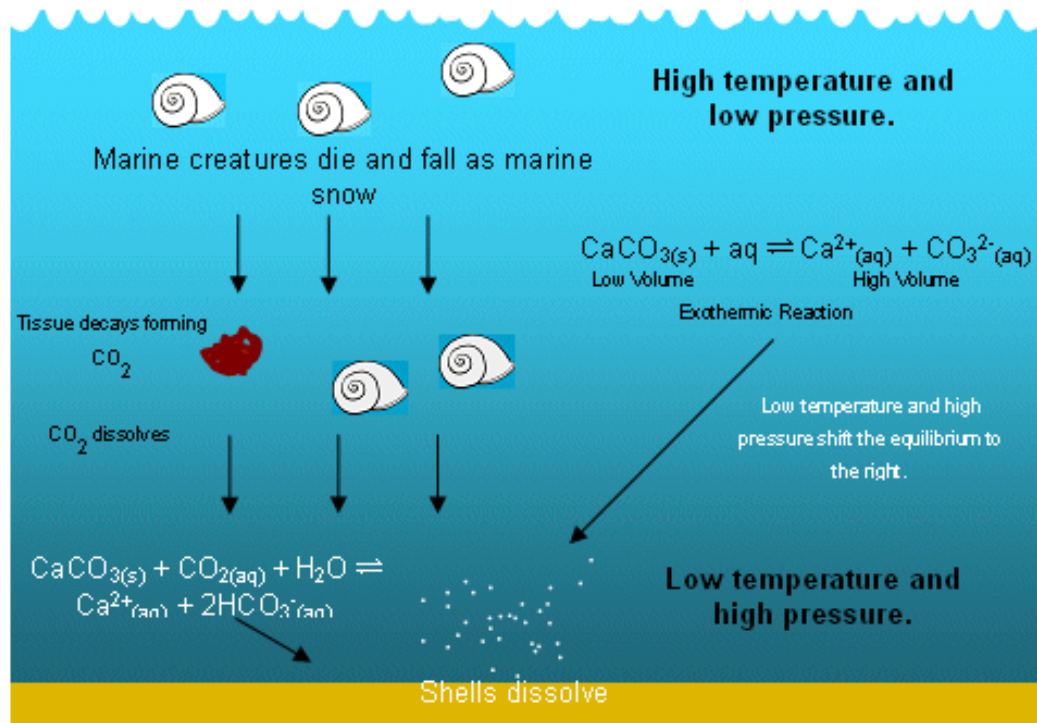
$I_s > 0$  – voda je inkrustující, vylučuje  $\text{CaCO}_3$



Ryznarův index stability –  $RI_s$

$$RI_s = 2 \text{pH}_s - \text{pH} = \text{pH} - 2 I_s$$

# Vápenato-uhličitanová rovnováha



- Na dně oceánu nejsou žádné mušle; všechny se rozpustily v době, kdy dosáhly nízkých teplot a vysokých tlaků.
- To znamená, že útesy uhličitanu vápenatého musely vzniknout v mělkých mořích; je pravděpodobné, že voda byla také teplá a tropická.

# Hlavní antropogenní hrozby ve vodách

Přímé



Nepřímé

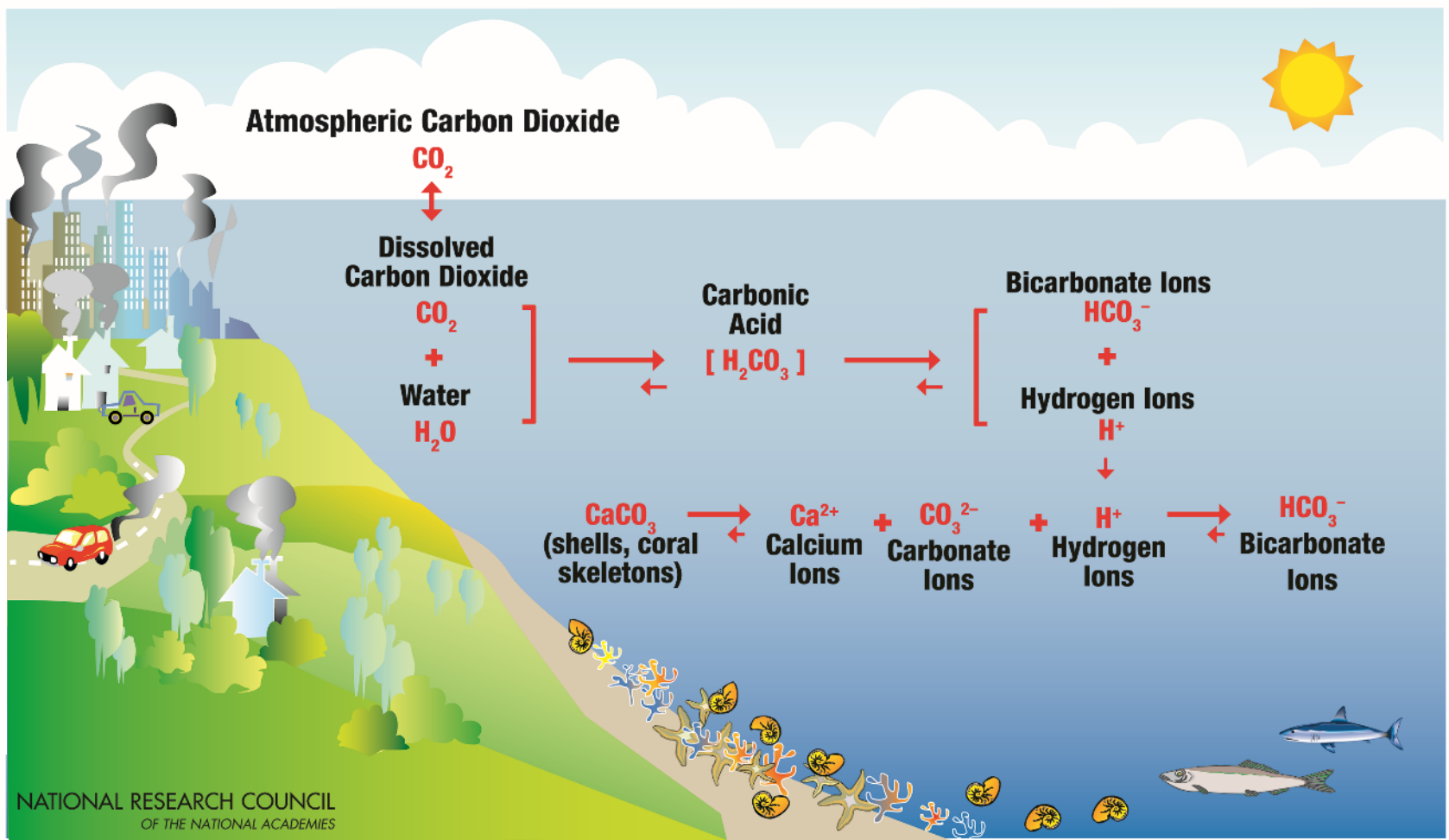
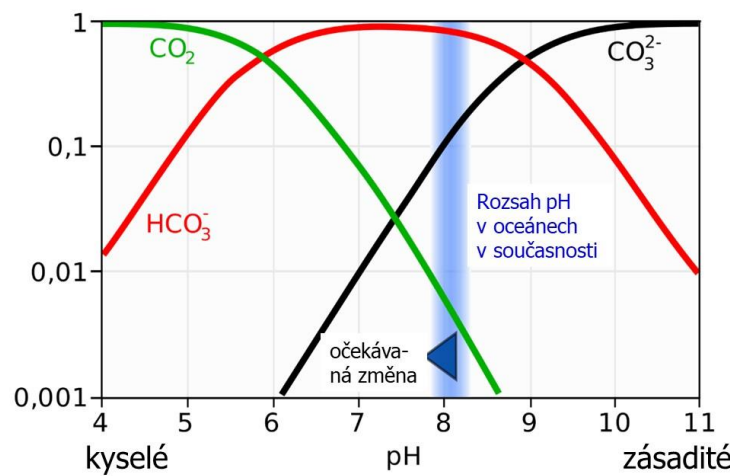


Dopady

# Globální problém: Acidifikace oceánu

Oceány pohlcují oxid uhličitý z atmosféry, a proto stoupá jejich acidita.

Podíl koncentrace



NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THE NATIONAL ACADEMIES

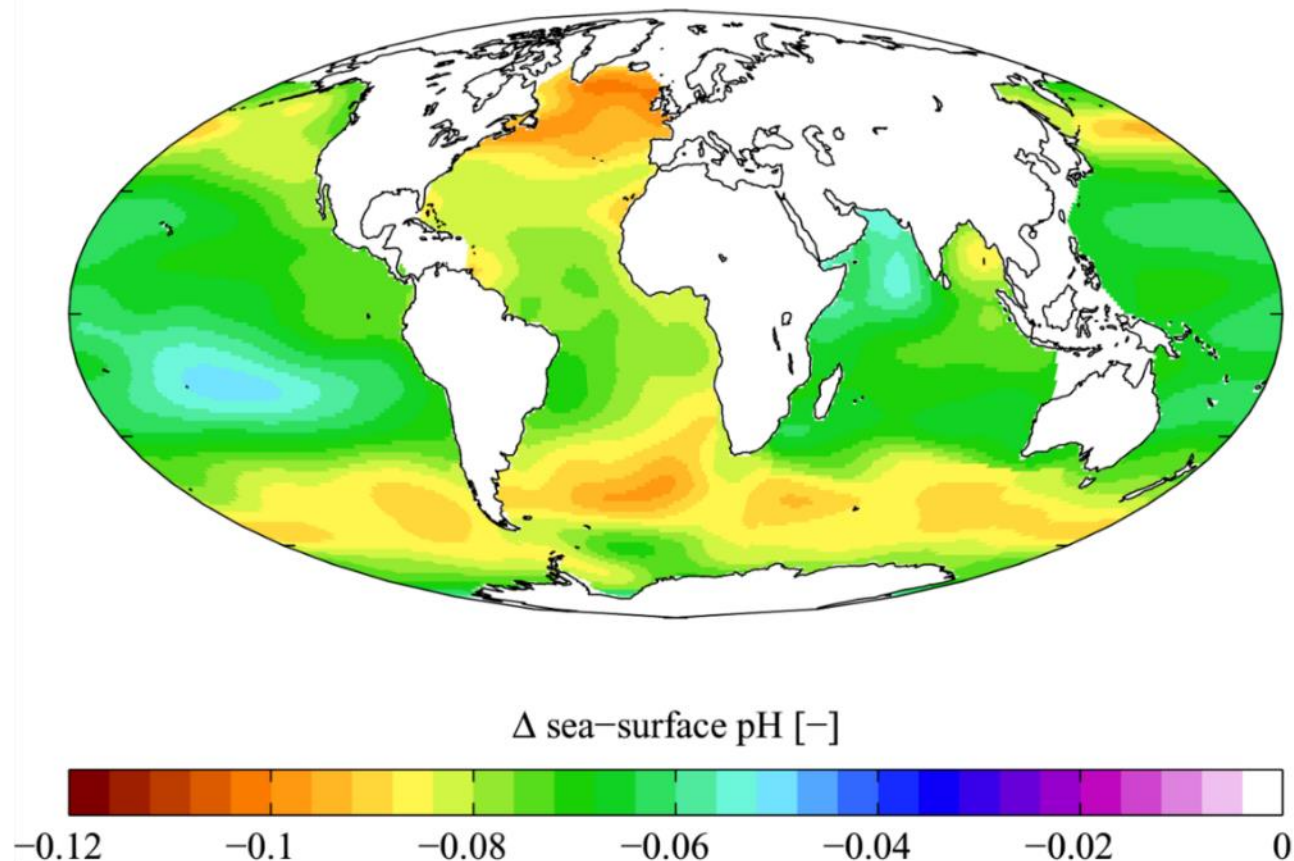


# Globální problém: Acidifikace oceánu

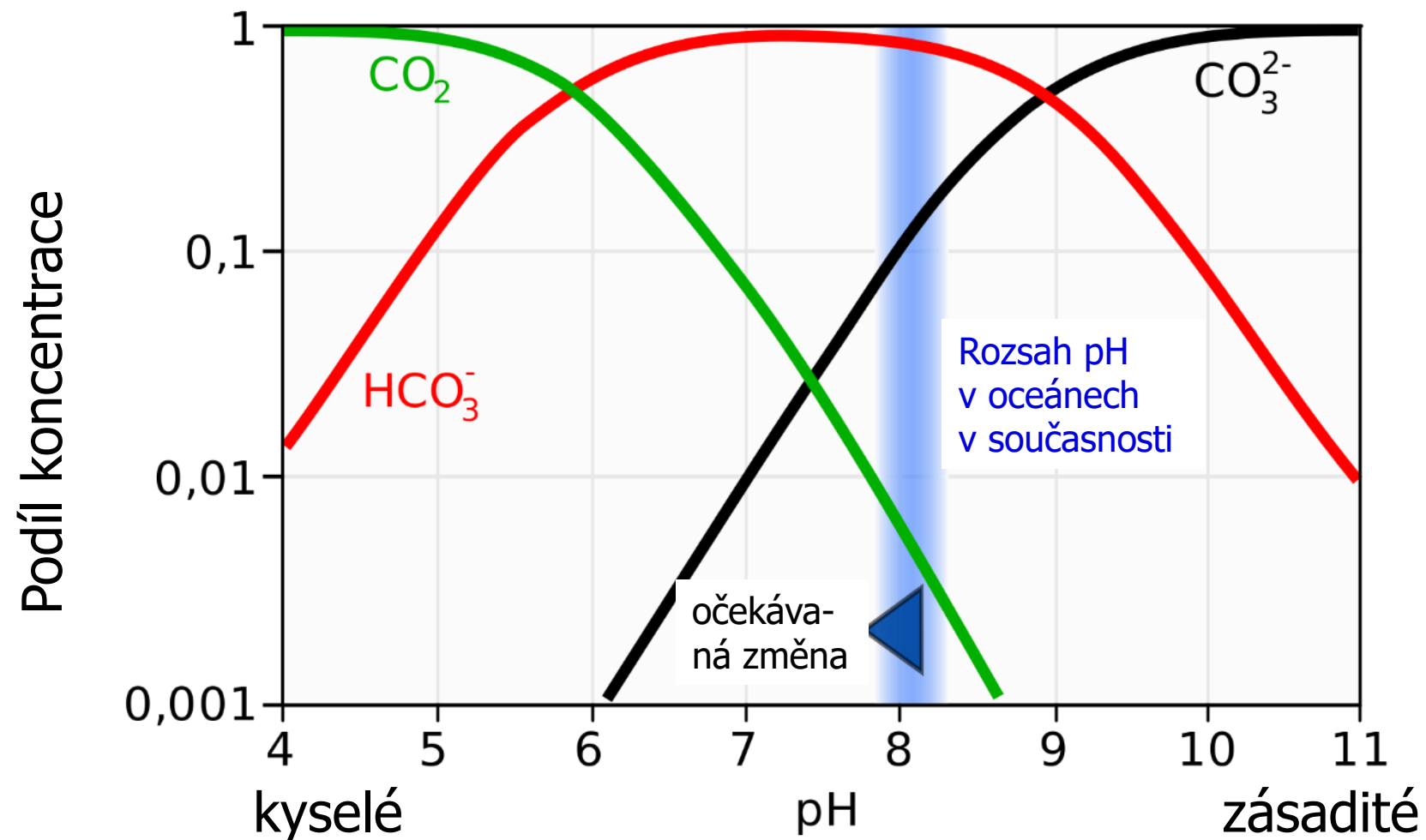
Odhaduje se, že průměrné pH mořské vody pokleslo od roku 1750 z 8.19 to 8.05,

co znamená 30% nárůst acidity.

Acidifikace může způsobit zásadní narušení fungování mořských ekosystémů.



# Acidifikace oceánu



# Tvrdost vody

## Nejednotné definice:

- a) **Technologické hledisko** – tvrdost vody = koncentrace všech iontů kovů s vyšším nábojovým číslem, které se nepříznivě projevují v provozních vodách
- b) **Analytické hledisko** – tvrdost vody = součet látkových koncentrací buď  $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Sr}+\text{Ba}$  nebo jen  $\text{Ca}+\text{Mg}$  – možno stanovit klasickou komplexometrickou metodou

Používala se i tvrdost chloridová, síranová a dusičnanová – chybné přičleňování aniontů ke kationtům nebo tvrdost přechodná, stálá, uhličitanová a neuhličitanová – zastaralé, dnes se již nepoužívá.

## Alternativní vyjadřování tvrdosti vody:

Německý stupeň ( $^{\circ}\text{něm.}$ ,  $^{\circ}\text{DH}$ ,  $^{\circ}\text{dH}$ ) = koncentrace 10 mg CaO nebo 7,2 mg MgO v 1 l vody

Anglický stupeň ( $^{\circ}\text{Clark}$ ) = c 14,3 mg  $\text{CaCO}_3$  v 1l vody (1 grain  $\text{CaCO}_3$  per imperial gallon)

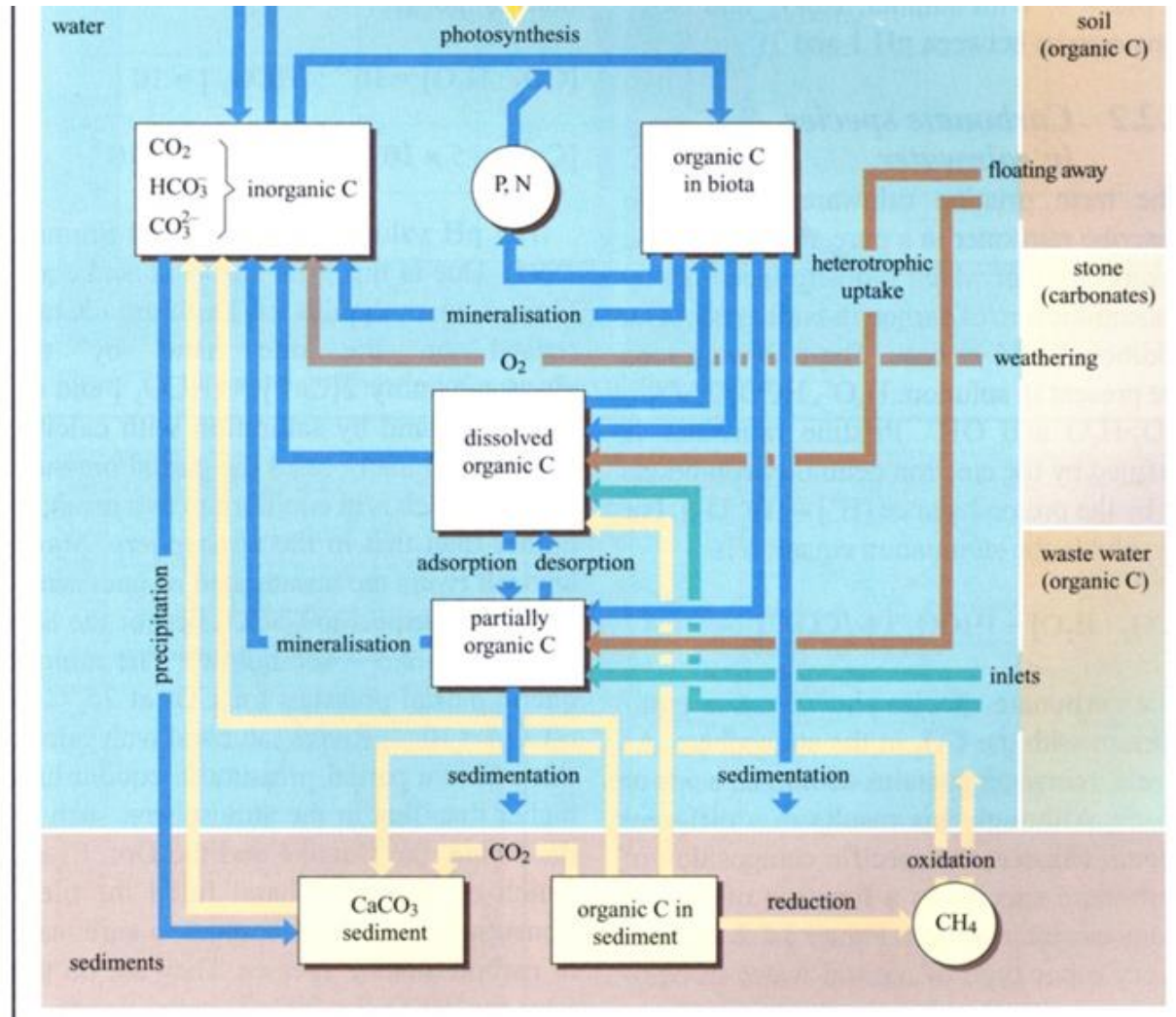
Francouzský stupeň = c 10 mg  $\text{CaCO}_3$  v 1 l vody

Americký stupeň = c 1 mg  $\text{CaCO}_3$  v 1 l vody

Miligramekvivalenty (milivaly, mval) v 1 l vody

**Přepočít:** 1 mmol  $\text{l}^{-1}$  = 2 mval  $\text{l}^{-1}$  = 5,6  $^{\circ}\text{něm}$  = 7,02 ;  $^{\circ}\text{angl}$  = 10  $^{\circ}\text{franc}$  = 100  $^{\circ}\text{amer}$

# Výskyt forem uhlíku ve vodním tělese

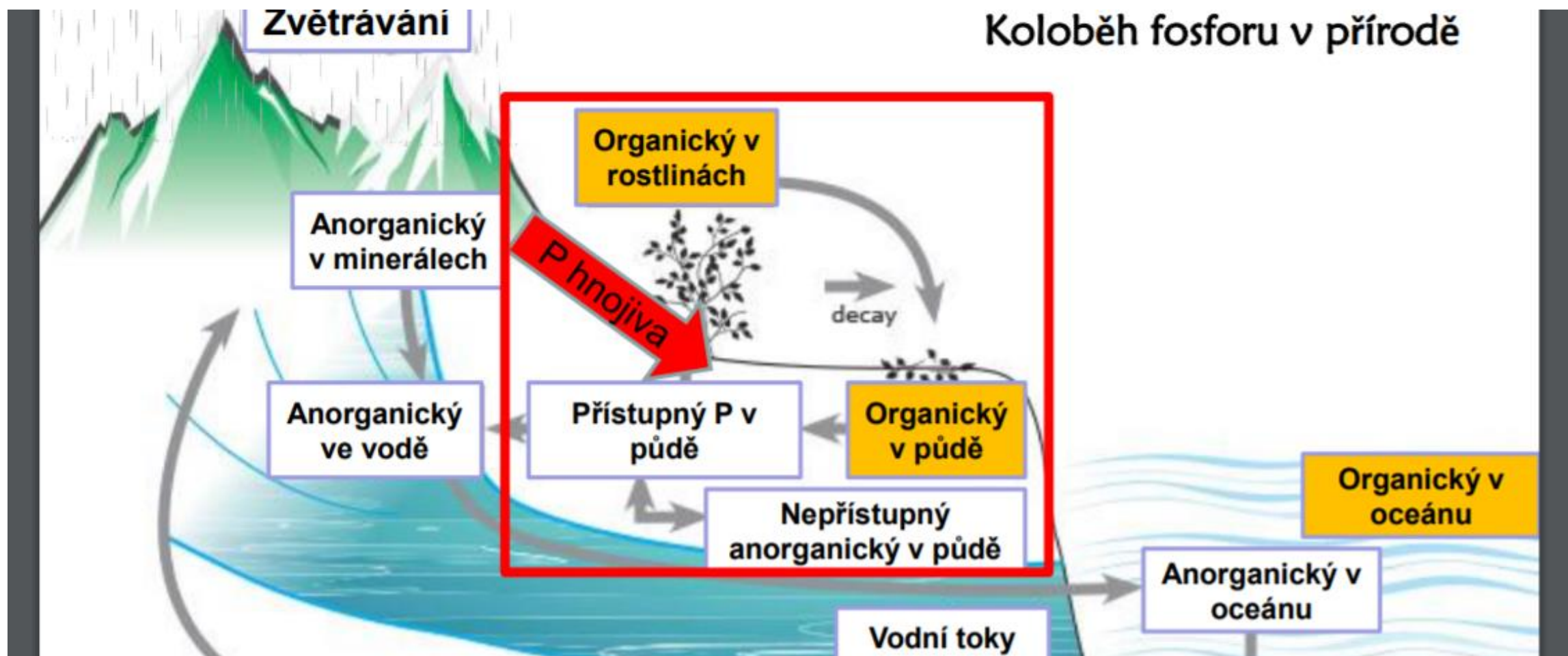


# Živiny (nutrienty) ve vodách

## Fosfor



# Koloběh fosforu



# Vlastnosti a význam P

## Význam P v prostředí

- ↪ **Esenciální pro nižší i vyšší organismy** – přeměna na organicky vázaný P → úhyn organismů a rozklad jejich těl → opětovné uvolnění fosforečnanů do prostředí.
- ↪ **Klíčový význam pro eutrofizaci povrchových vod.**
- ↪ **Hygienický význam fosforečnanů je malý – zdravotně nezávadné.**

**Pitná a užitková voda – bez limitu**

**Podzemní voda – indikační význam – náhlý vzrůst koncentrací – možné fekální znečištění**

**Povrchové vody – 0,4 mg l<sup>-1</sup> P<sub>celk</sub>**

**Vodárenské toky – 0,15 mg l<sup>-1</sup>**

# Fosfor, P a jeho sloučeniny

## Geneze P

Rozpouštění a vyluhování minerálů a zvětralých hornin ve vodách:

↪ Apatit  $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})]$



↪ Variscit  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



↪ Strengit  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



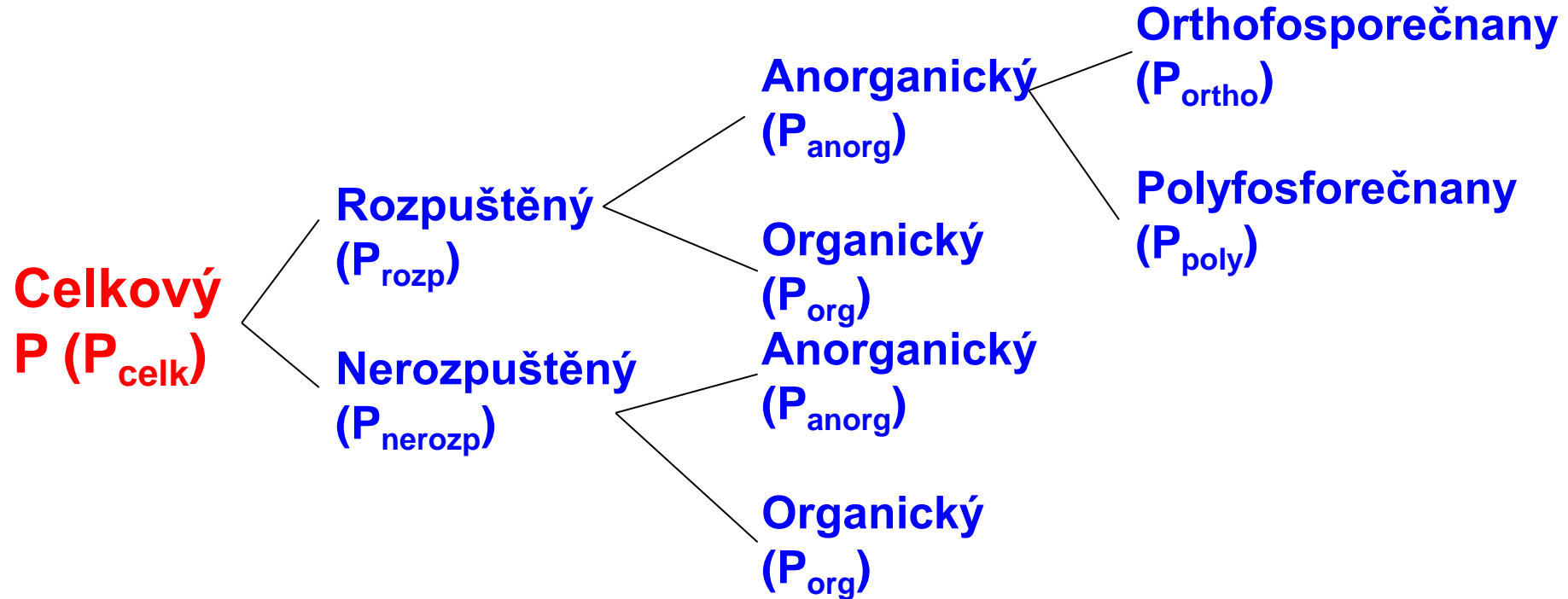
↪ Vivianit  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$





# Formy výskytu P ve vodách

**Biogenní prvek, v biotopech se vyskytuje v minimálních koncentracích, limituje procesy produkce ve vodách**



**Rozpuštěný x nerozpuštěný P – filtr s velikostí pórů 0,45 mm**

**Analyticky se běžně rozlišuje celkový P, orthofosforečnanový P a P vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech (tj. polyfosforečnanech a některých organofosforečných sloučeninách)**

# Formy výskytu P ve vodách

## Rozpuštěný fosfor ( $P_{\text{rozp}}$ ):

- 1) **Reaktivní** – stanovitelný molybdenanovou metodou (často nesprávně označován jako orthofosforečnanový)
- 2) **Nereaktivní** – rozpuštěný organicky vázaný P + polyfosforečnany; nelze stanovit přímou absorpční spektrofotometrií s molybdenanovou metodou

Biologicky dostupný (využitelná) P – fytoplankton je schopen využít rozpuštěný orthofosforečnanový fosfor ( $P_{\text{ortho}}$ ) + orthofosforečnany vázané na nerozpuštěných látkách

## Nerozpuštěný fosfor ( $P_{\text{nerozp}}$ ):

- 1) **Anorganicky vázaný** – fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al aj.
  - ↙ Volně dispergované
  - ↙ Chemicky nebo sorpčně vázané na jiných anorganických i organických NL a sedimentech
  - ↙ Případně vzniklé koprecipitací v povrchových vodách (například s kalcitem)
- 2) **Organicky vázaný** – fosfoproteiny, fosfolipidy, NK, fosforylované polysacharidy v organismech)

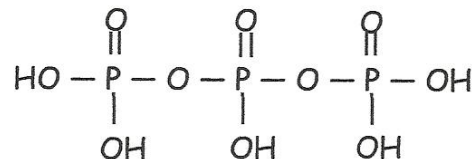
# Formy výskytu P ve vodách

## Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor:

- 1) **Orthofosforečnanový ( $P_{ortho}$ )** – jednoduché i komplexní formy  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $[CaHPO_4]^0$ ,  $[MgHPO_4]^0$ ,  $[FeHPO_4]^+$ ,  $[CaPO_4]^-$  apod. Fosfátokomplexy s Fe a Al jsou výrazně stabilnější než s Ca a Mg.
- 2) **Polyfosforečnanový ( $P_{poly}$ )** jednoduché i komplexní formy  $H_2P_2O_7^{2-}$ ,  $HP_2O_7^{3-}$ ,  $[CaP_2O_7]^{2-}$ ,  $[CaH_2P_2O_7]^-$ ,  $[CaP_3O_{10}]^{3-}$ ,  $[FeP_2O_7]^{3-}$  aj.

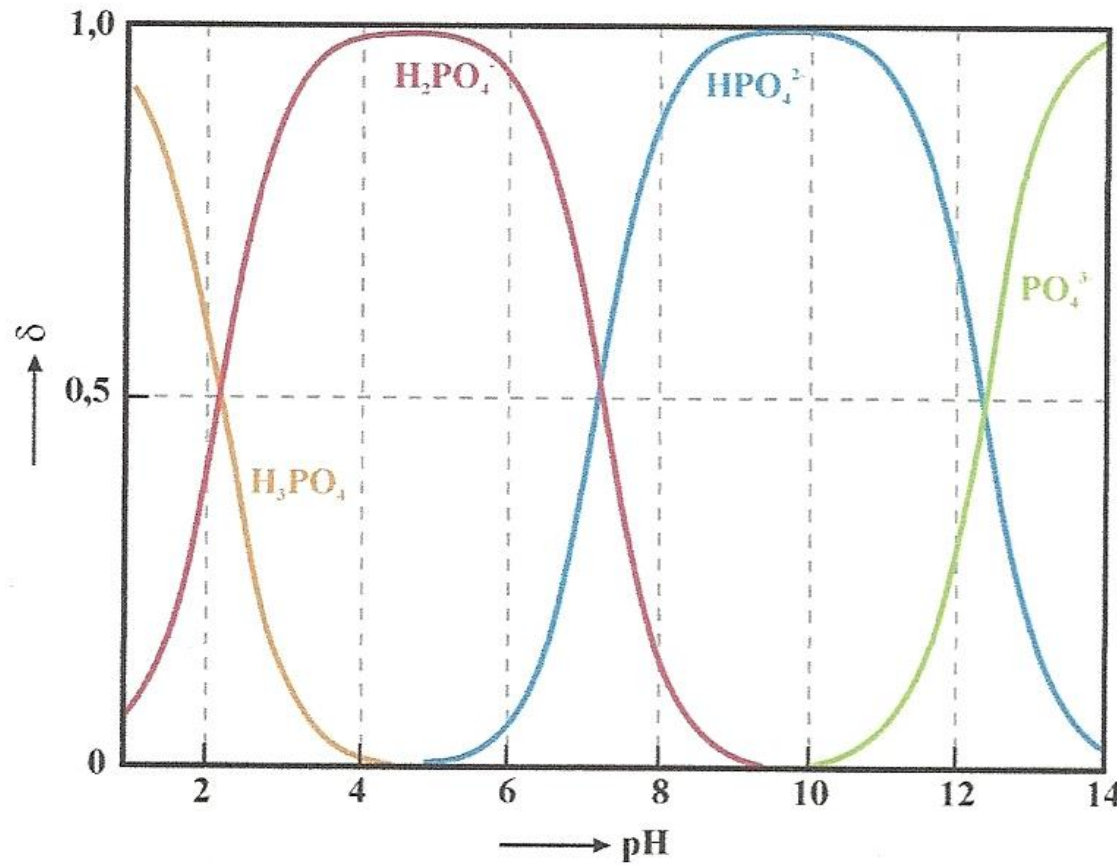
## Dle struktury:

- a) **Katena- polyfosforečnany** – řetězová struktura; odvozeny hlavně od kyseliny difosforečné ( $H_4P_2O_7$ ) a trifosforečné ( $H_5P_3O_{10}$ )



- b) **Cyklo-polyfosforečnany** – cyklická struktura, malý význam v hydrochemii, obecný vzorec  $(HPO_4)_n$

# Formy výskytu P ve vodách

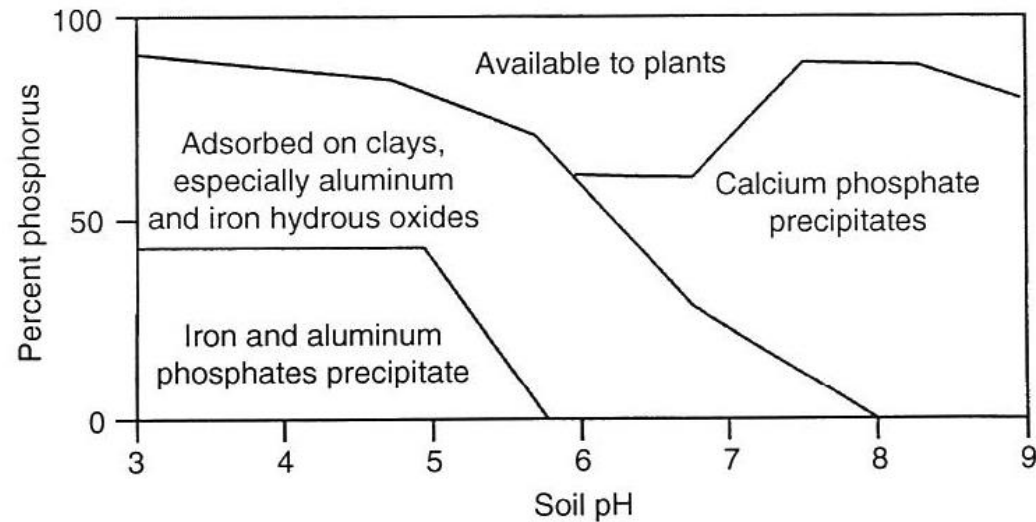


Distribuční diagram  
 $H_3PO_4$  a jejich  
iontových forem ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $I = 0$ )

pH v okolí neutrálního bodu – převládá  $H_2PO_4^-$  a  $HPO_4^{2-}$

pH > 12 – začínají se významně uplatňovat  $PO_4^{3-}$

# Výskyt forem P ve vodách v závislosti na pH



RE 3.13 Forms of immobile phosphorus.

- Below pH 2,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  is the dominant species.
- Between pH 2 and 7,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  is the dominant species.
- Between pH 7 and 12,  $\text{HPO}_4^{2-}$  is the dominant species.
- Above pH 12,  $\text{PO}_4^{3-}$  is the dominant species.

# Výskyt P ve vodách

**Výskyt fosforečnanů ve vodách** – jen ve velmi malých koncentracích (tvorba málo rozpustných fosforečnanů Ca, Mg, Fe, Al aj. a jejich významná chemisorpce na hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech kovů, sedimentech)

**Pitná voda** –  $P_{ortho}$  v průměru desetiny  $mg\ l^{-1}$  (neznečištěné podzemní vody  $P_{ortho}$  i pod  $10\ \mu g\ l^{-1}$ )

**Rašelinné vody** –  $P_{celk}$  – desetiny  $mg\ l^{-1}$  (rozklad rostlinné biomasy)

**Mořská voda** –  $P_{celk}$  – průměrně  $70\ \mu g\ l^{-1}$

**Minerální vody** –  $P_{celk}$  v setiny  $mg\ l^{-1}$  (malé koncentrace díky vyšším koncentracím kovů, které tvoří málo rozpustné fosforečnany)

**Splaškové OV** –  $P_{celk}$  – jednotky  $mg\ l^{-1}$  (prací prostředky, fekálie)

**OV z velkoprádlen** -  $P_{celk}$  – desítky až stovky  $mg\ l^{-1}$

# Výskyt P ve vodách

**Oligotrofní nádrže** –  $P_{\text{celk}}$  i méně než  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , zatímco v eutrofních nádržích může být i přes  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ .

**Stratifikace P ve stojatých vodách** – v důsledku chemických, biochemických a sorpčních procesů se fosforečnany významně sorbují na dnových sedimentech. Za určitých podmínek naopak může nastat uvolnění sloučenin P zpět do kapalné fáze – ve vrstvě vody nad dnovými sedimenty může pak být velmi vysoká koncentrace P (i nad  $1 \text{mg l}^{-1}$ ).

## Vlastnosti a význam P

Málo rozpustné fosforečnany kovů (zejména Ca, Mg, Fe, Al) velký význam v hydrochemii a technologii vody:

- 1) Ovlivňují zbytkové koncentrace P ve vodách
- 2) Používají se pro **odstraňování** některých kovů a fosforečnanů z vod

# Vlastnosti a význam P

- 1) Srážení fosforečnanů Al a Fe –  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeNH}_4\text{PO}_4$** 
  - ↪ **Účinné ve slabě kyselém prostředí**, v alkalickém málo – hydrolyzují na hydroxidy
  - ↪  **$\text{Fe}^{3+}$  soli hydrolyzují snáze než soli  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$**  - vylučování  $\text{FePO}_4$  (s) a minimální zbytková koncentrace P při pH 4 až 5, pro  $\text{AlPO}_4$  (s) při pH 5 až 7, pro  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (s) při pH cca 8
  - ↪ **Optimální pH-** závisí i na látkovém poměru P:Al a P:Fe se vzrůstajícím P:Al (Fe) posun optimálního pH do kyselejší oblasti
  - ↪ **Srážení  $\text{Al}^{3+}$  solemi je účinnější** než  $\text{Fe}^{3+}$  solemi, pro dosažení nízkých zbytkových koncentrací P musí být soli ve značném přebytku
  - ↪ **Srážení  $\text{Fe}^{2+}$  solemi** v anoxických a anaerobních podmínkách (hypolimnium, dnové sedimenty)



# Vlastnosti a význam P

2) **Srážení fosforečnanů Ca a Mg** –  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  
 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$

↪ **Účinné v neutrální a alkalické oblasti**

↪ **Komplikované zejména srážení  $\text{Ca}^{2+}$  solemi, protože vzniká několik tuhých fází (závisí na pH, počátečním poměru P:Ca, reakční době a teplotě):**

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – hydroxyapatit,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$

↪ **Během srážení dochází k postupné transformaci tuhých fází – výsledná sraženina je obvykle popisována jako směs  $\text{CaHPO}_4$  a hydroxyapatitu s kolísavým poměrem Ca:P – 1,33 – 2,00.**

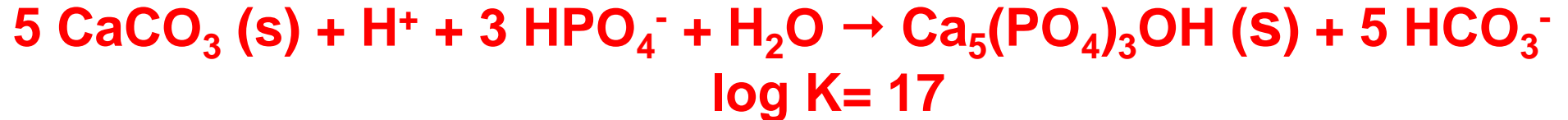
↪  **$\text{CaHPO}_4$  postupně hydrolyzuje:**



# Vlastnosti a význam P

## Hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

- ↪ tvoří se v **neutrálním a alkalickém prostředí** – jeho rozpustnost je zde nejmenší
- ↪ V závislosti na koncentraci forem  $\text{CO}_2$  ve vodě může vznikat i dle rovnice:



Za určitých podmínek dochází ke konverzi na kalcit a opačně – fosforečnany se mohou uvolňovat zpět do roztoku, hlavně při vyšších koncentracích  $\text{HCO}_3^-$ .

**Fosforečnan trivápenatý  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**  – vznik je sporný

**Trifosforečnan hořečnatý  $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ , fosforečnan amonnohořečnatý  $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$**  – vznik při vyšších koncentracích amoniakálního N, srážení fosforečnanů je jednodušší než u Ca

# Vlastnosti a význam P

**3) Chemie polyfosforečnanů -  $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ,  $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CaP}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ,  $\text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MgP}_3\text{O}_9^-$ ,  $\text{FeHPO}_4^+$**

- ↪ Význam zejména pro **katena-polyfosforečnany** s lineární strukturou
- ↪ **Protikorozní a protikrustační účinky** – inhibitory koroze ocelového a litinového potrubí již při koncentracích v jednotkách  $\text{mg l}^{-1}$
- ↪ **Schopnost vázat kationty kovů** (Ca, Mg, Mn, Fe) do komplexů a udržovat je v rozpuštěné formě i za přítomnosti aniontů, se kterými obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny – uplatnění především tam, kde vadí vysoké koncentrace kovů – textilní průmysl, prádelny, úprava chladící vody.

# Vlastnosti a význam P

- ↪ **Přídavek do vody pro zabránění tvorby inkrustací  $\text{CaCO}_3$  a vylučování málo rozpustných forem Fe a Mn.**
- ↪ **Mohou rušit koagulaci při úpravě PV nebo při čištění OV.**
- ↪ **Podléhají hydrolyze – to brání jejich hromadění ve vodách, vznikají orthofosforečnany – proces je urychlován enzymatickou činností, při vyšší teplotě či s rostoucí koncentrací  $\text{Ca}^{2+}$  ve vodě:**



# Živiny (nutrienty) ve vodách

## Dusík



# Dusík, N

## Geneze N:

**Sloučeniny dusíku biogenního původu** – vznik rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu.

## Antropogenní zdroje:

- OV splaškové – **specifická produkce celkového dusíku** – průměr – 12 g na 1 obyvatele za den
- OV a odpady ze zemědělství – živočišná výroba, splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy
- OV a odpady z potravinářského průmyslu
- Některé průmyslové OV

**Atmosférické vody** – výskyt  $N_2O$ , NO,  $NO_2$  a  $NH_3$  – přírodního i antropogenního původu – reakcemi NO a  $NO_2$  v ovzduší vznikají dusitany a dusičnany

**Zdroj N v půdě** – hnojení, fixace dusíku biogenními procesy, srážky

# Formy výskytu N

## Oxidační stupně:

- -III – amoniakální N ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), kyanatany ( $\text{CNO}^-$ ), kyanidy ( $\text{CN}^-$ )
- 0 – elementární dusík ( $\text{N}_2$ )
- +I – hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), oxid dusný ( $\text{N}_2\text{O}$ )
- +III – dusitanový dusík ( $\text{NO}_2^-$ )
- +V – dusičnanový dusík ( $\text{NO}_3^-$ )

Stanovení celkového dusíku  $N_{\text{celk}}$  (anorganicky i organicky vázaný) –

$$N_{\text{celk}} = N_{\text{anorg}} + N_{\text{org}}$$

Anorganicky vázaný dusík  $N_{\text{anorg}}$  – amoniakální, dusitanový,

dusičnanový –  $N_{\text{anorg}} = N_{\text{NH}_4 + \text{NH}_3} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3}$

Celkový oxidovaný dusík – dusitanový a dusičnanový dusík

Celkový organický dusík – stanovení Kjedahlovou metodou – stanoví se i amoniakální N, jeho koncentraci je nutné odečíst

# Formy výskytu N

## Další anorganické formy:

- ↪ Kyanidy
- ↪ Kyanatany
- ↪ Kyanokomplexy – například  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
- ↪ Amminkomplexy – například  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

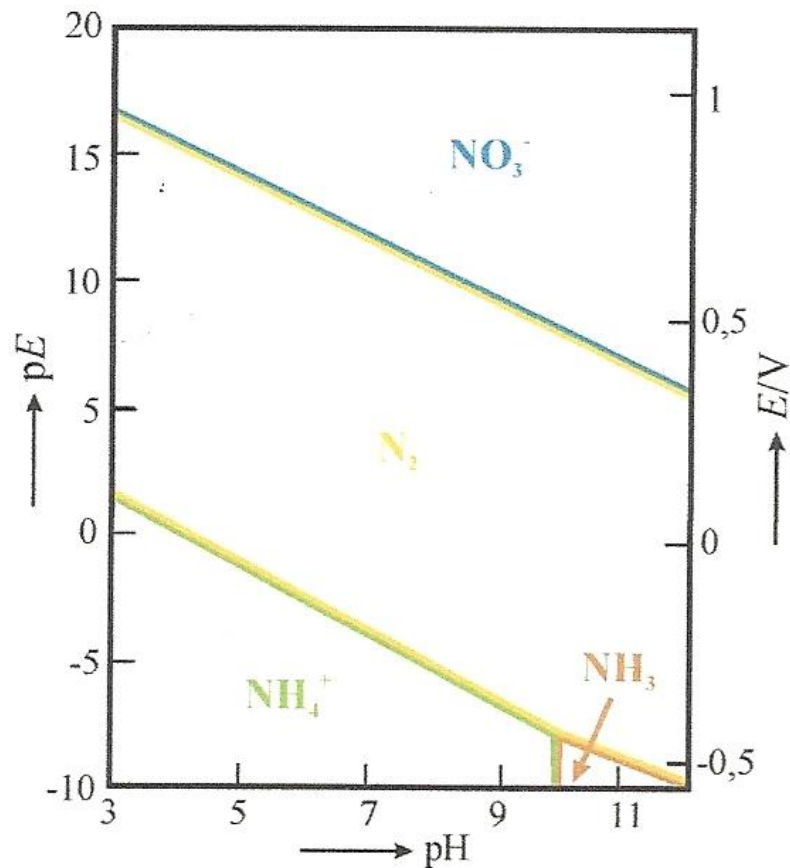
## Formy organicky vázaného dusíku:

- ↪ bílkoviny, peptidy, aminokyseliny
- ↪ Močovina
- ↪ Alifatické a aromatické aminy, aminosacharidy
- ↪ Heterocyklické dusíkaté sloučeniny
- ↪ Dusíkaté látky vznikající rozkladem biomasy mikroorganismů



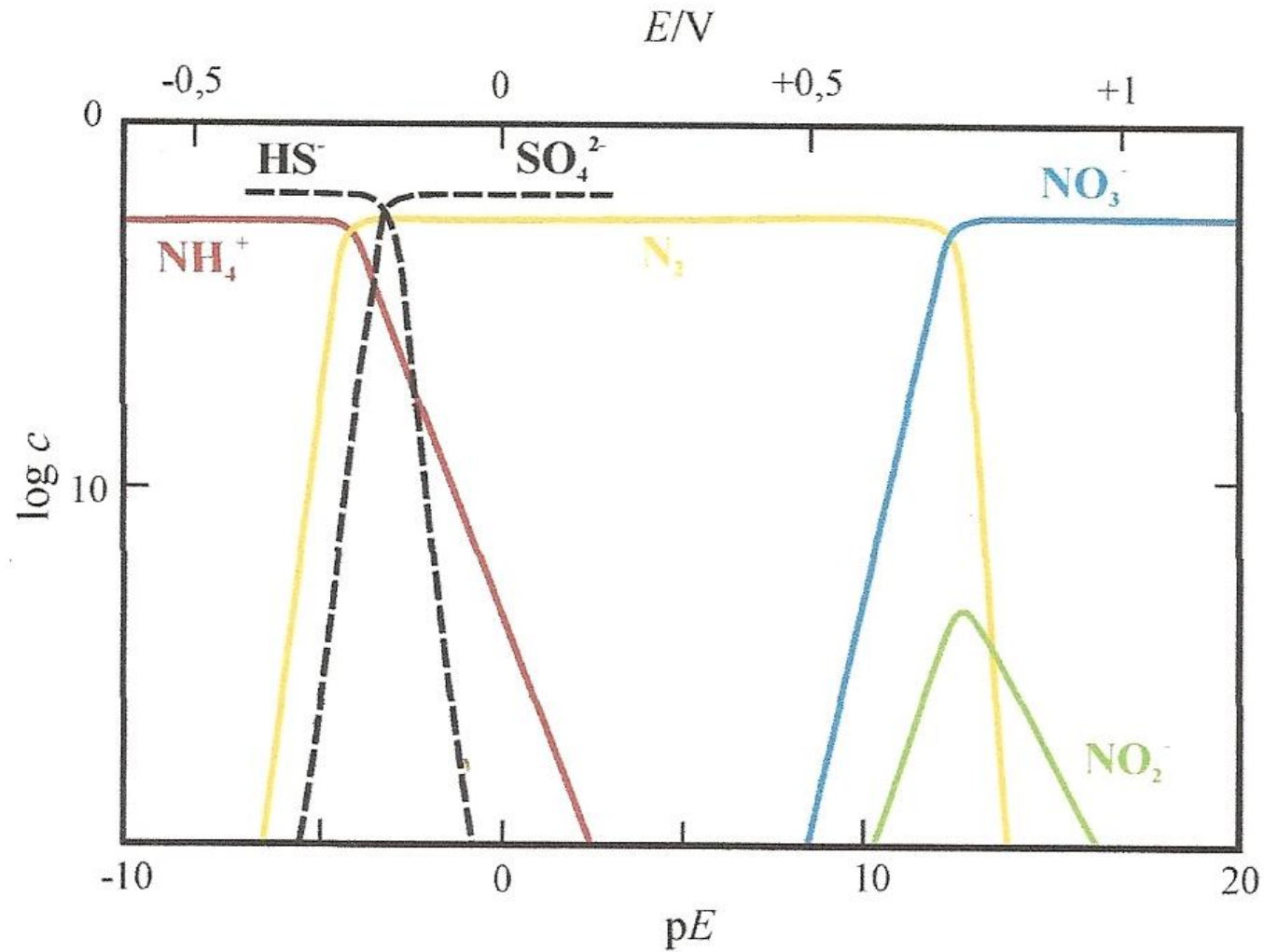
# Biochemické a chemické přeměny N

Sloučeniny N – ve vodách málo stabilní – podléhají v závislosti na ORP a pH biochemickým a chemickým



- **Dusičnany** – stabilní při vysokých hodnotách ORP (oxické podmínky)
- **Anoxické podmínky** – redukce na elementární dusík
- Pro redukci až na **amoniakální N** – nutné značně záporné hodnoty ORP

# Biochemické a chemické přeměny N



# Biochemické a chemické přeměny N

**Organické dusíkaté látky** – rozklad mikrobiální činností – procesem deaminace vzniká dusík amoniakální = **amonifikace**

**Amoniakální dusík** – zdroj pro syntézu nové biomasy mikroorganismů

**Anaerobní podmínky** – amoniakální dusík se dále nemění

**Aerobní podmínky** – amoniakální dusík podléhá **nitrifikaci** na dusičnany

**Denitrifikace** = redukce dusičnanů na elementární dusík v anaerobním prostředí

**Fixace dusíku** = biochemická přeměna elementárního dusíku  $N_2$  na organicky vázaný dusík (například sinice *Anabaena*, *Mycrocystis*, *Aphanizomenon*), je možná pouze v silně anaerobním prostředí

# Koloběh dusíku v prostředí

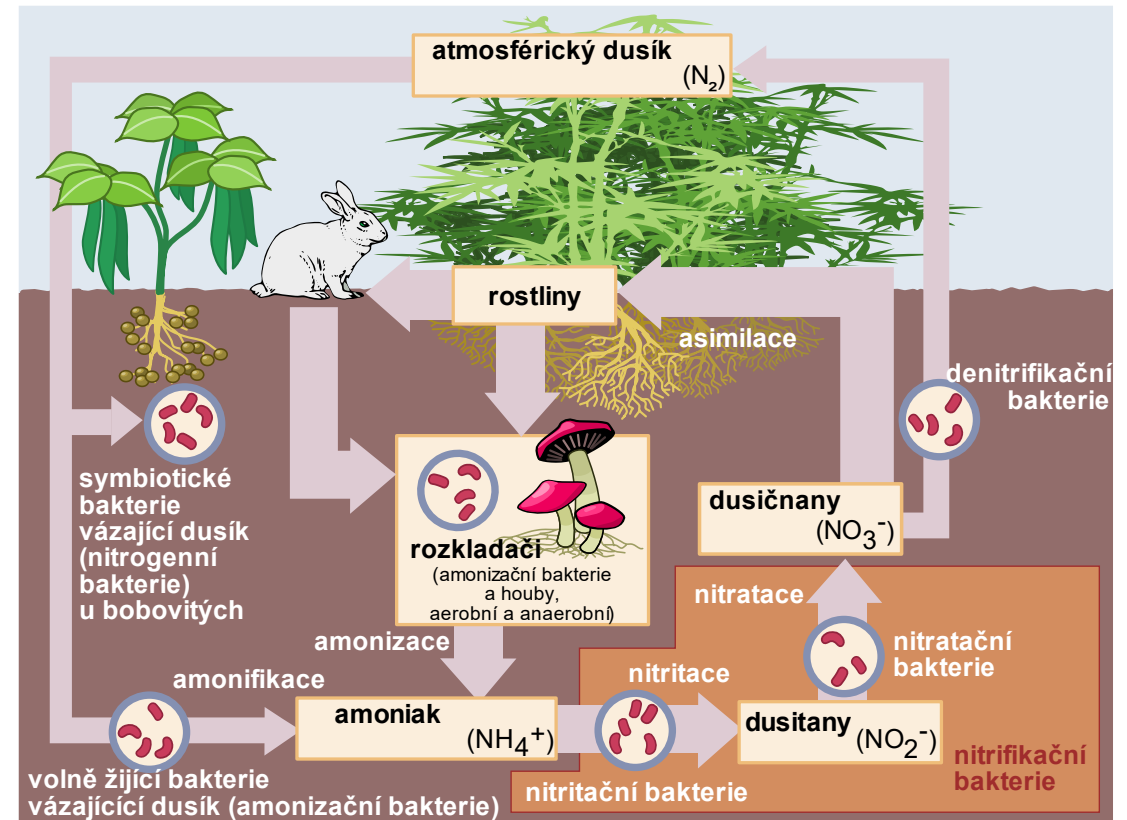
## Procesy v koloběhu dusíku

- Diazotrofie = fixace dusíku
- Asimilace
- Amonifikace
- Nitrifikace
- Denitrifikace
- Amonizace
- Anammox – anaerobní oxidace amoniaku

# Koloběh dusíku v prostředí

## Procesy v koloběhu dusíku

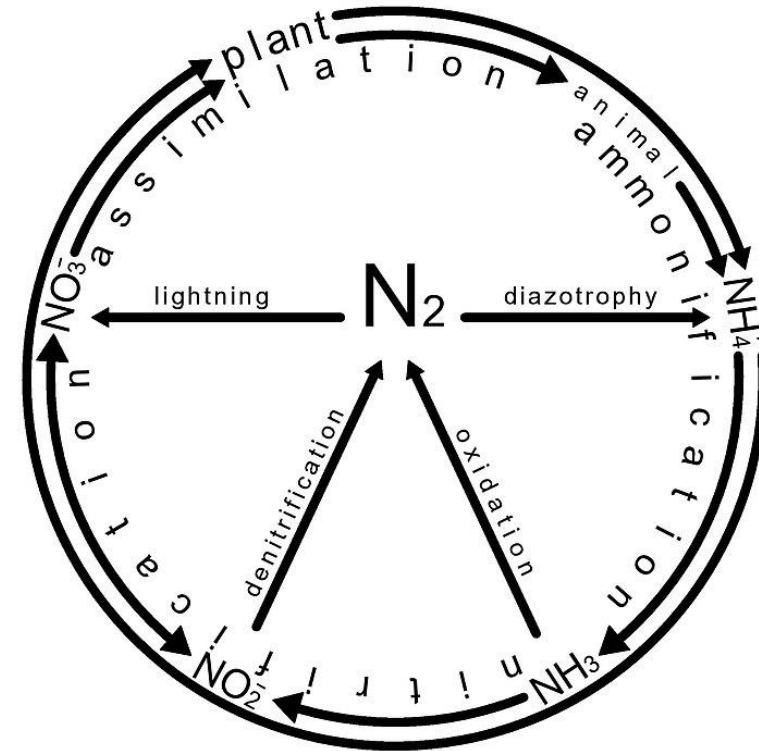
- Diazotrofie = fixace dusíku
- Asimilace
- Amonifikace
- Nitrifikace
- Denitrifikace
- Amonizace
- Anammox – anaerobní oxidace amoniaku



# Koloběh dusíku v prostředí

## Procesy v koloběhu dusíku

- Diazotrofie = fixace dusíku
- Asimilace
- Amonifikace
- Nitrifikace
- Denitrifikace
- Amonizace
- Anammox – anaerobní oxidace amoniaku



# Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

**Nitrifikace = biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany.**

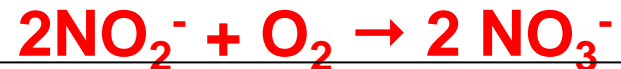
**Probíhá v oxických podmínkách.**

**Způsobují ji chemolitotrofní nitrifikační bakterie – zdroj C je**

**CO<sub>2</sub>, zdrojem energie je oxidace anorganických látek, rody**

***Nitrosomonas* (část NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a *Nitrobacter* (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), probíhá**

**tedy ve dvou stupních:**



**Vznikající energie se spotřebovává na syntézu nové biomasy.**

**Při oxidaci na dusitany – dochází k uvolňování H<sup>+</sup> iontů – klesá pH – při**

**pH < (6,5) – inhibice nitrifikace**

**Citlivost nitrifikačních mikroorganismů například na toxické kovy a řadu organických látek – inhibice nitrifikace (nejčastěji prvního stupně)**

# Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Denitrifikace = redukce dusičnanů na elementární dusík (oxidy dusíku) -  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$

Probíhá v anoxických podmínkách – při koncentraci kyslíku nižší než  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ .

Způsobují ji organotrofní striktně i fakultativně anaerobní bakterie s enzymem nitratreduktázou – zdrojem uhlíku i energie je organický substrát, například rody *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*.

Oxidovaných forem dusíku mohou organismy využívat asimilačně nebo disimilačně.

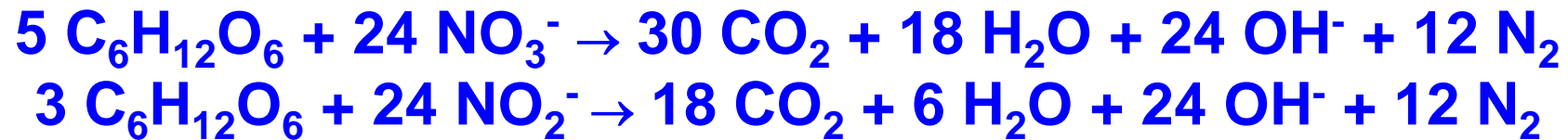




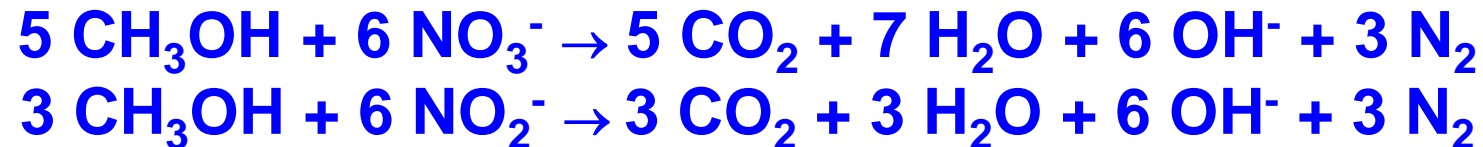
# Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Schematicky je možné denitrifikaci popsat následovně:

## Glukosa:



## Methanol:

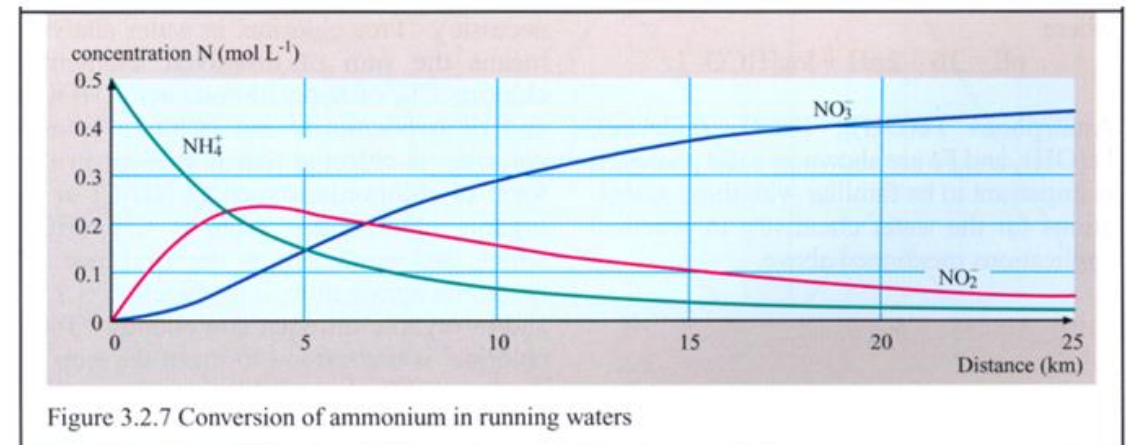
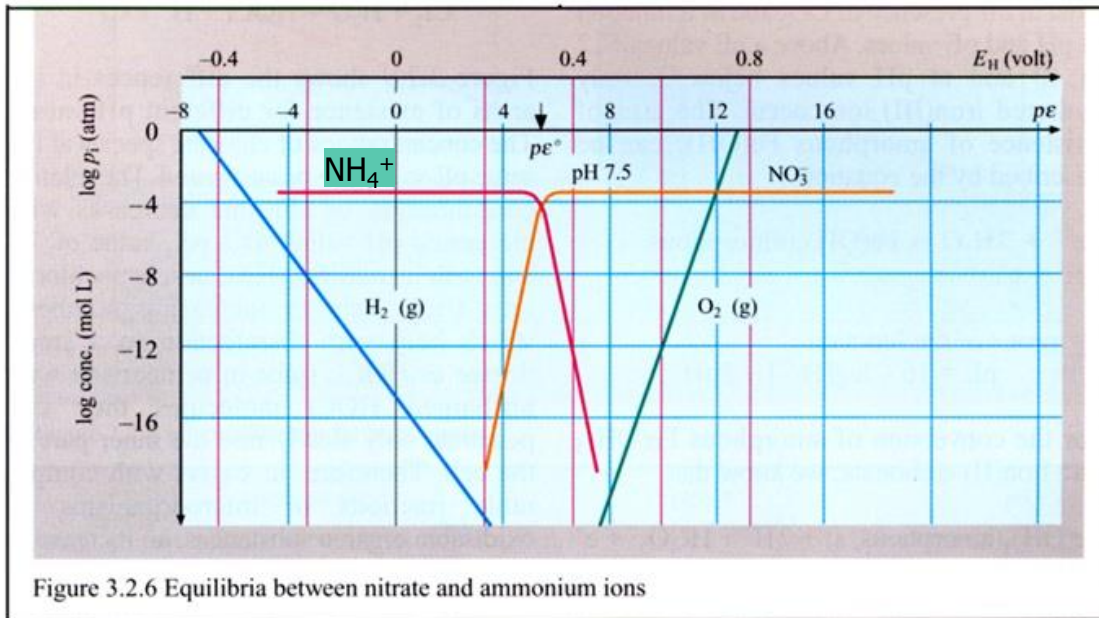


Při denitrifikaci dochází k **uvolňování OH<sup>-</sup> iontů** – pH roste

Je méně citlivá na změny pH než nitrifikace – probíhá při pH 6-9

Mohou vznikat i oxidy dusíku (N<sub>2</sub>O), ale produkce N<sub>2</sub> **vždy** převažuje

# Výskyt $\text{NH}_4^+$ a $\text{NO}_3^-$ v závislosti na podmínkách prostředí



# Amoniakální dusík ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ )

## Geneze $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ :

Primární produkt rozkladu organických dusíkatých látek rostlinného i živočišného původu.

Sekundárně vzniká ve větších hloubkách v podzemních vodách – chemickou redukcí dusičnanů při styku s minerály s obsahem  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$ .

## Antropogenní zdroje:

- ↪ OV a odpady ze zemědělské výroby
- ↪ Dusíkatá hnojiva
- ↪ OV z tepelného zpracování uhlí
- ↪ OV z galvanického pokovování
- ↪ Kontaminace atmosférické vody průmyslovými exhalacemi
- ↪ Chloraminace při hygienickém zabezpečení vody

# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

**Formy výskytu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve vodách:**

**Rozpuštěním  $\text{NH}_3$  ve vodě vzniká hydrát, který přímo disociuje:**



**Disociace  $\text{NH}_4^+$  je podporována zvyšující se teplotou.**

## **Amminkomplexy**

↪ Reakcí  $\text{NH}_3$  s ionty kovů ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ )

↪ OV z galvanického pokovování

↪ Některé jsou dosti stabilní a mohou zabraňovat vylučování hydratovaných oxidů kovů

# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

## Amonné soli

- ↪ Téměř všechny ve vodě dobře rozpustné
- ↪ Z málo rozpustných mají význam hlavně podvojně fosforečnany  $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{PO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$  aj.) srážející se v alkalickém prostředí – například  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  – chemické odstraňování fosforečnanů amonných solí z vody, možná příčina vzniku inkrustací v potrubí při anaerobních procesech

## Výskyt $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ve vodách

Amonný kation  $\text{NH}_4^+$   
Neiontová forma  $\text{NH}_3$

Celkový amoniakální dusík:

$$N_{\text{amon}} = N_{\text{NH}_4^+} + N_{\text{NH}_3}$$

# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

- Podzemní voda** – nízké koncentrace vyjma podzemních vod ropného původu, kontaminovaných fekáliemi nebo dusíkatými hnojivy.
- Pitná voda** –  $\text{N}_{\text{amon}}$  – setiny až desetiny  $\text{mg l}^{-1}$  – dle původu – podzemní méně,  $\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  - průměrně setiny  $\text{mg l}^{-1}$
- Minerální voda** – ropného původu až  $100 \text{ mg l}^{-1}$   $\text{N}_{\text{amon}}$  – rozklad fosilní organické hmoty v anoxickém prostředí – Karlovarsko – desetiny  $\text{mg l}^{-1}$
- Povrchová voda** – obvykle  $\text{N}_{\text{amon}}$  – do  $1 \text{ mg l}^{-1}$
- Mořská voda** – desítky  $\text{mg l}^{-1}$  ve svrchních vrstvách, jednotky  $\text{mg l}^{-1}$  v hlubších vrstvách
- Atmosférická voda** - jednotky  $\text{mg l}^{-1}$   $\text{N}_{\text{amon}}$ , desítky  $\text{mg l}^{-1}$  v průmyslových oblastech – srážkové vody jsou významným zdrojem sloučenin N v povrchových vodách.
- Splaškové OV** – desítky  $\text{mg l}^{-1}$  – fekálie, moč, rozklad organických dusíkatých látek.
- Průmyslové OV, odpady ze zemědělství** - vysoké koncentrace – odpady ze silážování – až  $400 \text{ mg l}^{-1}$ ; močůvka – až  $7\,000 \text{ mg l}^{-1}$ , OV z nízkoteplotní karbonizace uhlí – jednotky  $\text{g l}^{-1}$

# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

## Vlastnosti a význam $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$

- ↪ **Volný  $\text{NH}_3$  těkavý** – odstraňování z vody provzdušňováním, podmínkou je silně alkalické prostředí – při pH vody 10-11 lze odstranit provzdušněním až 98 % amoniakálního dusíku, při neutrálním pH je účinnost jen kolem 37 %.  $\text{NH}_3$  se rozpouští velmi dobře, proto je spotřeba vzduchu značná.
- ↪ **Biochemická oxidace (nitrifikace)** – snadná, protože amoniakální N je ve vodách za oxických podmínek nestálý.
- ↪ **Chemická oxidace** – obtížná, řada oxidačních činidel je neúčinná, oxidace  $\text{O}_3$  – alkalické prostředí (pH > 9), katalýza například  $\text{MnO}_2$  za značného přebytku  $\text{O}_3$ :



# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

- ↪ **Oxidace  $\text{Cl}_2$**  – jediné činidlo, kterým lze ve vodě amoniakální N snadno oxidovat – vznikají chloraminy a případně  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{NO}_3^-$
- ↪ **Ionty  $\text{NH}_4^+$**  se dobře **sorbují na negativně nabitě půdní částice**, při infiltraci jsou půdou zadržovány – technologický význam – specifická adsorpce na syntetických hlinitokřemičitanech = zeolitech (klinoptilolit)
- ↪ **Amoniakální N ve vodě zvyšuje korozi mědi a jejich slitin** – závisí na koncentraci  $\text{N}_{\text{amon}}$  a pH – dochází k rozpouštění mědi za vzniku amminokomplexů:





# Výskyt ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ ) ve vodách

**Působí velmi toxicky na ryby** – toxický účinek má pouze nedisociovaná molekula  $\text{NH}_3$ , protože snáze proniká buněčnými membránami –  $\text{LC}_{50}$  u kaprovitých ryb – 1-1,5 mg  $\text{l}^{-1}$ ; akutní toxicita klesá u vod s vysokou koncentrací rozpuštěného  $\text{O}_2$ .

**Primární produkt rozkladu organických N látek** – indikátor fekálního znečištění podzemních vod při náhlém zvýšení jeho koncentrace

**Pitná voda** – MH ( $\text{NH}_4^+$ ) = 0,5 mg  $\text{l}^{-1}$ , NMH (volný  $\text{NH}_3$ ) = 0,01 mg  $\text{l}^{-1}$

**Kojenecká a stolní voda** – MH ( $\text{NH}_4^+$ ) = 0,25 mg  $\text{l}^{-1}$

**Povrchové vody** –  $\text{N}_{\text{amon}}$  2,5 mg  $\text{l}^{-1}$  a volný  $\text{NH}_3$  0,05 mg  $\text{l}^{-1}$  –  
vodárenské toky 0,3 mg  $\text{l}^{-1}$

# Dusitany, $\text{NO}_2^-$

## Geneze $\text{NO}_2^-$ :

Biochemická oxidace amoniakálního N (**nitrifikace**),  
**biochemická redukce dusičnanů** (méně často), jako  
minerály se nevyskytují.

**Atmosférické vody** – dusitany anorganického původu.

## Antropogenní zdroje:

- OV z výroby barviv
- OV ze strojírenských závodů - obrábění kovů, lázně z tzv. popouštění oceli
- Součást inhibitorů koroze a nemrznoucích kapalin

# Výskyt dusitanů ve vodách

## Formy výskytu dusitanů

Aniont  $\text{NO}_2^-$ :

Vzniká disociací kyseliny dusité:



pH > 5,5 – zcela převažují ionty  $\text{NO}_2^-$

pH = 3,35 – obě formy jsou zastoupeny v poměru 1:1

Nízká komplexační schopnost  $\text{NO}_2^-$  - ve vodě dobře rozpustné, vyjma  $\text{AgNO}_2$

## Výskyt ve vodách

- ↪ Doprovázejí dusičnany a amoniakální N
- ↪ Chemicky i biochemicky labilní – výskyt v malých koncentracích (často stopových)

# Výskyt dusitanů ve vodách

**Pitná voda podzemního i povrchového původu – setiny mg l<sup>-1</sup>**

**Minerální voda – obvykle se nestanovují, ve vodách z větších hloubek prakticky nedokazatelné.**

**Atmosférická voda po bouřce, železnatá a rašelinná voda – desetiny mg l<sup>-1</sup>**

**Splaškové OV – i přes 1 mg l<sup>-1</sup>**

**OV ze strojírenského průmyslu (obrábění, kalení kovů) – stovky mg l<sup>-1</sup>**

# Vlastnosti a význam dusitanů

Ve vodách **velmi nestálé** – snadno jsou biochemicky i chemicky oxidovány nebo redukovány (nitrifikace/denitrifikace).

Vystupují jako **redukční i oxidační činidla**.

**Kyselé prostředí** –  $\text{NO}_2^-$  jsou oxidovány na  $\text{NO}_3^-$ , redukovány na  $\text{NO}$  (g).

**Silně alkalické prostředí** –  $\text{NO}_2^-$  jsou redukovány až na  $\text{NH}_4^+$ .

**V koncentracích vyskytujících se v povrchových nebo podzemních vodách jsou hygienicky nezávadné.**

**Při vyšší koncentracích způsobují methemoglobinémii.**

# Vlastnosti a význam dusitanů

**Dusičnanová alimentární methemoglobinémii**

**Dusičnany jsou v žaludečním traktu redukovány na toxičtější dusitany.**

**Ty reagují s hemoglobinem na methemoglobin, který ztrácí schopnost přenášet v krvi kyslík.**

**Problematické zejména u kojenců do 3 měsíců – v krvi kojenců je tzv. fetální hemoglobin (hemoglobin F) – ten je přeměňován na methemoglobin snáze než hemoglobin A v krvi starších dětí a dospělých.**

**Vznik N-nitrosoaminů – reakcí  $\text{HNO}_2$  se sekundárními aminy v zažívacím traktu (některé jsou potenciálními karcinogeny):**

**$\text{R}_1\text{-NH-R}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{-N(NO)-R}_2 + \text{H}_2\text{O}$  – pH v GIT cca 1,5**

# Vlastnosti a význam dusitanů

**Toxické působení na ryby** – toxicita však závisí na celkovém složení vody – významnou roli hrají chloridy – průnik žáberním epitelem do krve a **tvorba methemoglobinu**, který není schopen přenášet kyslík

**Pitná voda** – MH ( $\text{NO}_2^-$ ) = 0,1 mg l<sup>-1</sup>

**Kojenecká a stolní voda** – MNH ( $\text{NO}_2^-$ ) = 0,02 mg l<sup>-1</sup>

**Vodárenské toky** – 0,02 mg l<sup>-1</sup>

**Ostatní povrchové vody** – 0,05 mg l<sup>-1</sup>

# Dusičnany, $\text{NO}_3^-$

## Geneze dusičnanů

- ↪ V minerálech se vyskytují jen zřídka – chilský ledek (dusičnan sodný)
- ↪ Vznik hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního N
- ↪ Konečný stupeň rozkladu organických N látek v oxickém prostředí
- ↪ Dusíkatá hnojiva
- ↪ Atmosférické vody – anorganický původ

## Formy výskytu dusičnanů ve vodách

- ↪ Kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$
- ↪ Jednoduchý anion  $\text{NO}_3^-$



# Výskyt dusičnanů ve vodách

Výskyt téměř ve všech vodách, patří mezi 4 hlavní anionty

Koncentrace v přírodních vodách vzrůstají – důsledek růstu počtu obyvatel a zemědělské činnosti

Obsah v pitné vodě povrchového i podzemního původu –  $N_{NO_3}$  – jednotky  $mg\ l^{-1}$

Koncentrace  $NO_3^-$  v podzemních vodách někdy značná, ovlivněna klimatickým a půdním charakterem oblasti (Znojensko i  $100\ mg\ l^{-1}$  / České Budějovice do  $10\ mg\ l^{-1}$ )

Vysoké koncentrace v podzemní vodě typicky v oblastech s borovými lesy, s písčitou a dobře provzdušněnou půdou (bakterie fixující elementární N + nitrifikační bakterie), v okolí akátových porostů (*r. Rhizobium*)

# Výskyt dusičnanů ve vodách, vlastnosti a význam

Koncentrace  $\text{NO}_3^-$  v přírodní vodě je ovlivněna vegetačním obdobím – mimo vegetační období – v podzemních vodách je maximální koncentrace díky vyluhování z půd ( $\text{NO}_3^-$  jsou jen velmi slabě zadržovány v půdním sorpčním komplexu), vegetační období – z vody odčerpávány vegetací.

Minerální vody – obvykle chudé (stopové koncentrace), výjimkou jsou některé prameny ve Františkových lázních (desítky  $\text{mg l}^{-1}$ )

## Vlastnosti a význam dusičnanů

- ↙ Konečný produkt mineralizace organicky vázaného N
- ↙ Za oxických podmínek stabilní
- ↙ Za anoxických podmínek denitrifikace za vzniku elementárního N resp.  $\text{N}_2\text{O}$

# Vlastnosti a význam dusičnanů

- ↪ **Sorpční schopnost** oproti  $\text{NH}_4^+$  je malá – snadno pronikají půdním sorpčním komplexem – významné **riziko možné kontaminace** podzemních vod
- ↪ Samy o sobě jsou škodlivé jen málo – jsou rychle vylučovány močí
- ↪ Nepřímo škodí v **gastrointestinálním traktu** – bakteriální redukce na toxičtější dusitany – **riziko methemoglobinemie** – viz dříve

**Pitná voda** – NMH ( $\text{NO}_3^-$ ) = 50 mg l<sup>-1</sup>

**Kojenecká voda** - NMH ( $\text{NO}_3^-$ ) = 10 mg l<sup>-1</sup>

**Stolní voda** - NMH ( $\text{NO}_3^-$ ) = 25 mg l<sup>-1</sup>

**Povrchové vody** – 11 mg l<sup>-1</sup>  $\text{N}_{\text{NO}_3}$ , vodárenské toky – 3,4 mg l<sup>-1</sup>  $\text{N}_{\text{NO}_3}$

Dusičnany jsou **slabě toxické pro ryby** – toxické a letální účinky se projevují až při koncentracích nad 1 000 mg l<sup>-1</sup>

# Dusík

Zdrojem elementárního dusíku ve vodách je hlavně **atmosférický N<sub>2</sub>**.

Tvorba také přímo ve vodě nebo v půdě **biochemickou denitrifikací NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**.

Ve vodě méně rozpustný než O<sub>2</sub>, ale má větší parciální tlak v atmosféře – vyšší koncentrace v povrchových vodách než O<sub>2</sub>.

Dusík rozpuštěný ve vodě v široké oblasti pH a ORP je **stabilní a nepodléhá chemickým přeměnám**.

Některé organismy jsou schopny **fixovat elementární dusík** (bakterie *Clostridium*, *Azobacter*, *Rhizobium*, sinice *Anabaena*, *Nostoc*) – tedy dochází k redukci N<sub>2</sub> na amoniakální N uvnitř buňky za striktně anaerobních podmínek, následně inkorporace do biomasy.

Bez hygienického a technického významu, obsah ve vodách se nestanovuje.

# Oxid dusný

- ↪ **Vzniká denitrifikačními pochody**
- ↪ **Hlavním producentem je zemědělství – přes 80 %, dále emise ze spalování paliv**
- ↪ **Vznik při biologickém čistění OV a denitrifikačních pochodech v sedimentech a nádržích a jezer – pouze jednotky % z celkové produkce**

**Nádrže, jezera – jednotky  $\mu\text{g l}^{-1} \text{N}_2\text{O}$**

**Atmosféra – ročně nárůst koncentrace  $\text{N}_2\text{O}$  o 0,2 – 0,3 %**

- ↪ **Nemá ve vodách hygienický ani technický význam, ale přispívá k narušování ozonové vrstvy ve stratosféře**

# Kyanidy, CN<sup>-</sup>

## Geneze kyanidů

**Ve vodách jsou většinou antropogenního původu – OV z:**

- ↪ povrchových a tepelných úprav kovů
- ↪ tepelného zpracování uhlí
- ↪ výroby CaC<sub>2</sub>
- ↪ fotografického průmyslu (komplexní kyanidy Fe)
- ↪ organických syntéz

**Přírodní původ – jen zcela výjimečně:**

- ↪ biologická hydrolýza rostlinných glykosidů se skupinou CN (amygdalin)
- ↪ produkce některých řas a bakterií – stopové koncentrace

# Formy výskytu kyanidů

Jednoduchá forma CN<sup>-</sup> a HCN:



**Neutrální a kyselé prostředí** – dominuje nedisociovaná HCN, těkavá, lze ji z roztoku vytěsnit provzdušňováním již ze slabě kyselého prostředí

**pH > 9,2** – dominuje anion CN<sup>-</sup> - schopnost vytvářet komplexní kyanidy

**Komplexní forma – kyanokomplexy** – [Cd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Co(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Hg(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Ag(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> - různá stabilita – nejstabilnější jsou komplexy s Fe Co, nejméně s Zn a Cd

**Celkové kyanidy** – jednoduché a komplexně vázané včetně organických sloučenin obsahujících skupinu CN – analytické stanovení rozkladem komplexních sloučenin v silně kyselém prostředí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za přítomnosti ZnCl<sub>2</sub>

**Snadno uvolnitelné kyanidy** – jednoduché kyanidy a kyanokomplexy s nízkými konstantami stability (Zn, Cd, Cu)

# Hlavní antropogenní hrozby ve vodách

Přímé



Nepřímé



Dopady



# Sekundární znečištění - eutrofizace vod



# Eutrofizace vod

- = růst obsahu minerálních živin N a P a jejich sloučenin ve vodách, doprovodným jevem je rozvoj fytoplanktonu, hlavně ve stojatých nebo pomalu tekoucích vodách
- ↪ Trofický potenciál – ukazatel obsahu biologicky využitelných živin:
- Oligotrofní vody – chudé na živiny, nízká primární produkce ( $150 \text{ g C m}^2 \text{ rok}^{-1}$ ), sekundární produkce i produkce ryb
  - Eutrofní vody – bohaté na živiny, velká primární produkce ( $500 \text{ g C m}^2 \text{ rok}^{-1}$ ), sekundární produkce i produkce ryb, díky větší koncentraci organických látek dochází někdy k úplnému vyčerpání  $\text{O}_2$  z hypolimnia

# Sekundární znečištění vod - eutrofizace

**Proces obohacování vod o rostlinné živiny (N, P, C) - stojaté nebo pomalu tekoucí vody.**

**Při nadbytku živin - bouřlivý rozvoj řas, jejich rychlé odumírání, rozklad bakteriemi, na rozklad se spotřebovává kyslík - vznik anaerobních podmínek.**

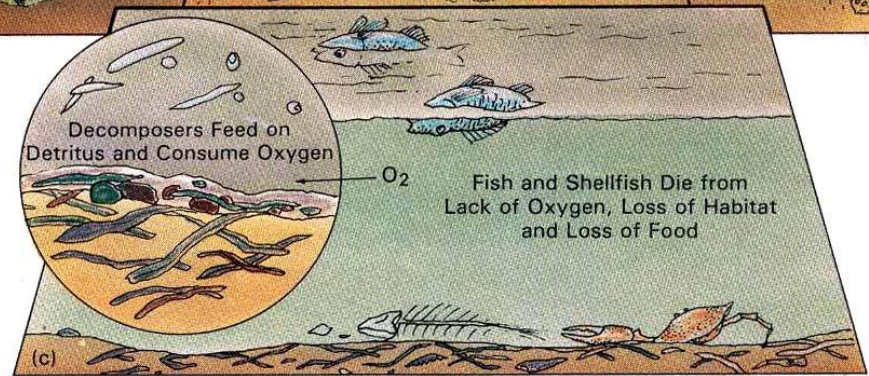
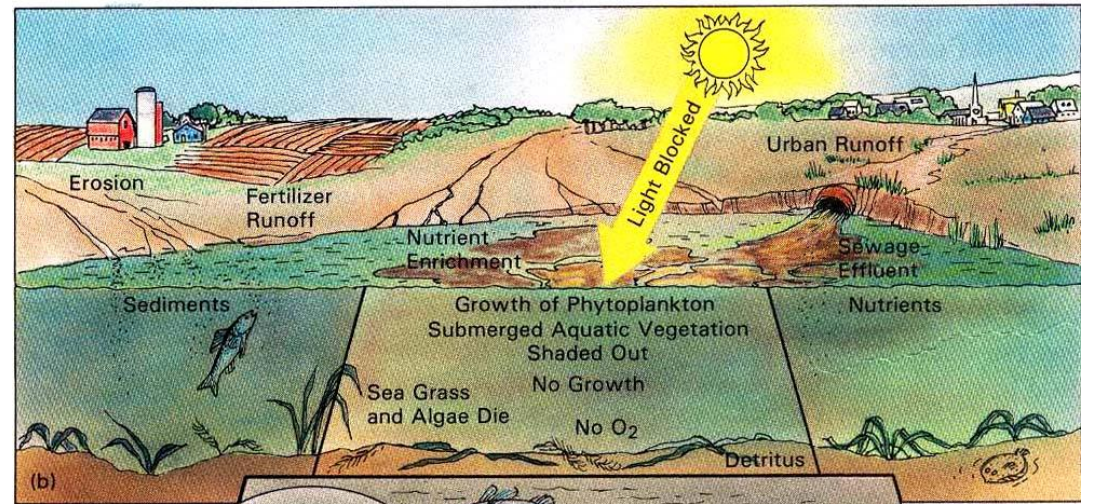
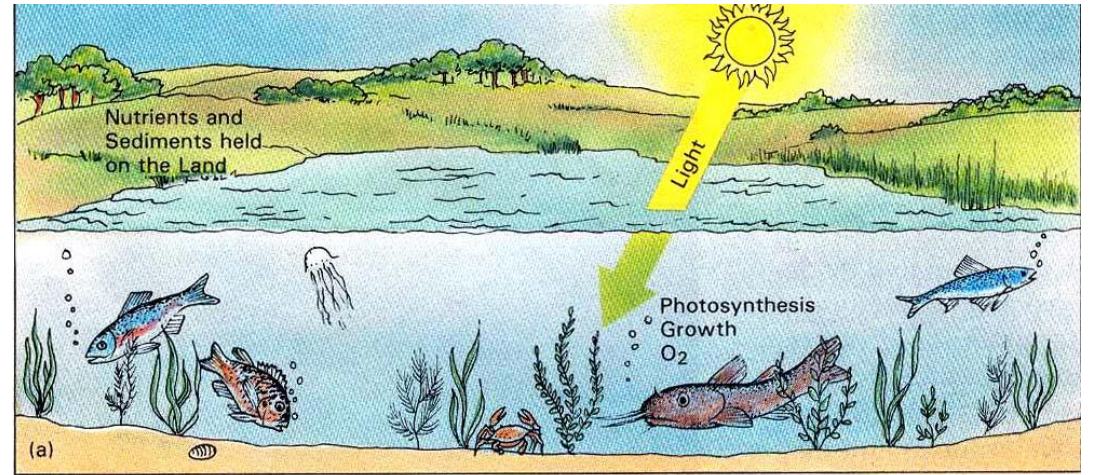
**Ty neumožňují život vyšších forem života, voda je kalná, zapáchá, obsahuje **toxické produkty anaerobního rozkladu** ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ).**

# Sekundární znečištění vod - eutrofizace

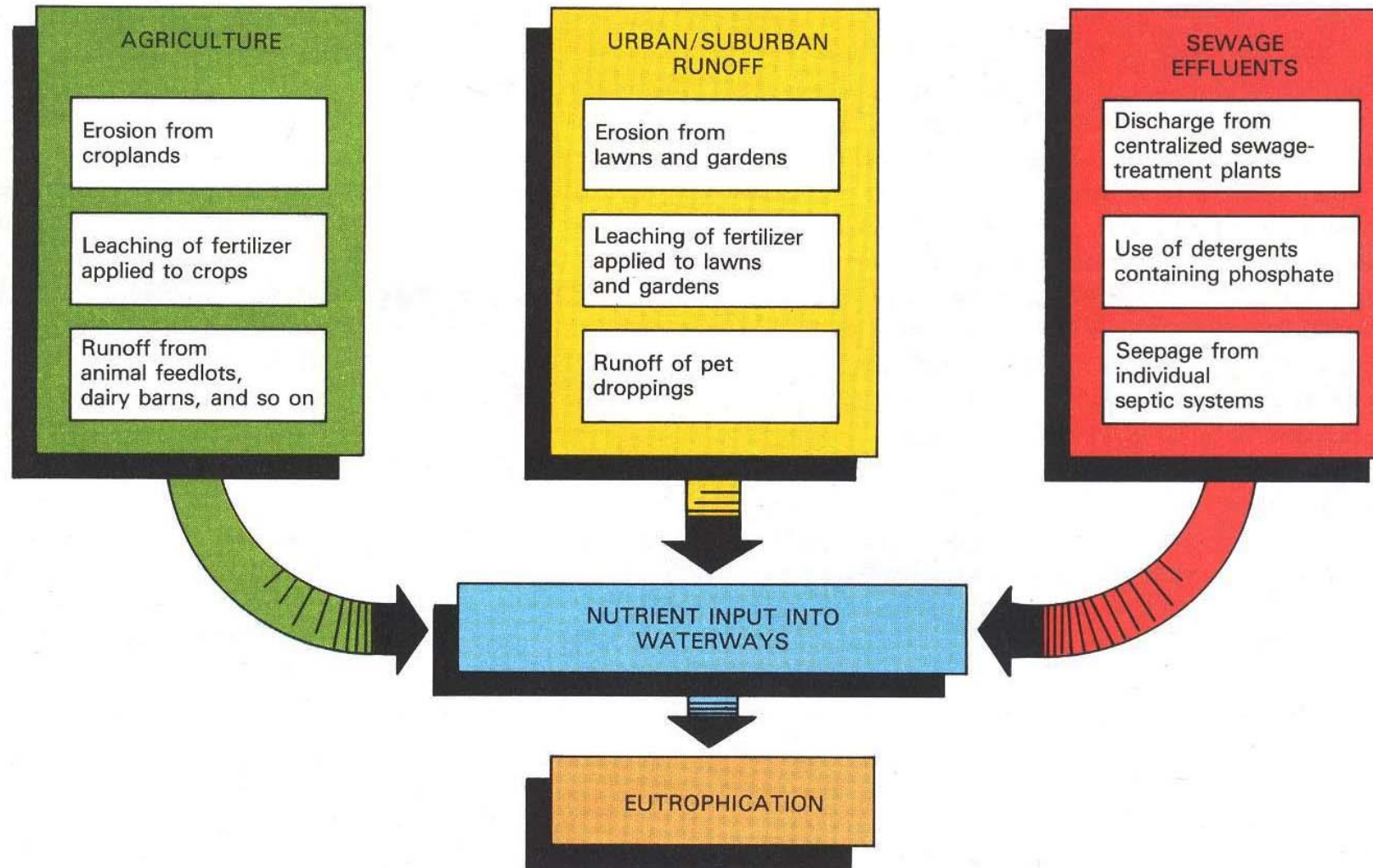
**Přírodní** - redukce objemu vody, zvětšování sedimentovaných nerozpuštěných podílů na dně (zásoby živin) - v rovnováze s rozpuštěnými anorganickými látkami.

**Umělá (indukovaná, civilizační, kulturní)** - povrchové toky a nádrže se obohacují anorganickými živinami v důsledku splachů dusíkatých a fosforečných hnojiv z polí, používání syntetických detergentů, atmosférického spadu, zvětšování množství splaškových OV ze zemědělských závodů.

# Eutrofizace vod



# Povrchové vody – znečištění – eutrofizace



# Eutrofizace vod

- ↪ **Přírozená eutrofizace** – způsobená sloučeninami N a P z půdy, dnových sedimentů, rozkladu odumřelých organismů – nelze ji ovlivnit – vede ke „**stárnutí jezer**“ – velmi pomalá a přírozená přeměna původně oligotrofního jezera na eutrofní
- ↪ **Antropogenní (indukovaná) eutrofizace** – splachy hnojiv ze zemědělských půd, polyfosforečnany v pracích a čistících prostředcích, splaškové OV, atmosférická depozice s antropogenním podílem N a P
- ↪ Přísun anorganických živin Na P **porušuje biologickou rovnováhu ve vodě** v případě P nutně biologicky využitelné formy – orthofosforečnany **limitujícím faktorem je i CO<sub>2</sub>** a jeho iontové formy – sinice a řasy jsou schopny získávat CO<sub>2</sub> i rozkladem hydrogenuhličitanů.





# Eutrofizace vod

- ↪ Intenzivnější primární produkce, za určitých podmínek přemnožení fytoplanktonu – zejména sinic, řas a rozsivek
  - Vegetační zbarvení – zelená/modrozelená barva celého sloupce vody
  - Vodní květ – nahromadění sinic a řas v masách těsně u hladiny

Redfieldův poměr N:P

Produkce biomasy – nutně stechiometrický poměr C:N:P =  
**106:16:1**

Molární poměr celkového dusíku k celkovému fosforu (N:P)

- ↪  $N:P > 16$  – limitujícím prvkem růstu fytoplanktonu je P
- ↪  $N:P < 16$  – limitujícím prvkem je N

V ČR většinou  $N:P \gg 16$  – P je klíčovým faktorem eutrofizace

# Povrchové vody – znečištění – eutrofizace

## Následky:

- ↪ **zvýšení množství organických látek**
- ↪ **zbarvení, snížení průhledností vody**
- ↪ **snížení obsahu kyslíku (odumírání, rozklad)**
- ↪ **hromadění  $H_2S$ , rozpouští se Fe, Mn, roste agresivita**
- ↪ **rozvojem vyšších vodních rostlin se snižuje kapacita říčních koryt**
- ↪ **úhyn ryb, zvýšený obsah toxických složek**
- ↪ **obtížná technologie úpravy pitné i průmyslových vod**

# Eutrofizace vod

- ↪ Nebezpečí sekundárního znečištění vody organickými látkami – vznikajícími životní činností fytoplanktonu
- ↪ Zhoršení organoleptických vlastností vody – zápach
- ↪ Tvorba toxických organických látek – cyanotoxiny (*Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *r. Microcystis*, *r. Oscillatoria*, *r. Nostoc* aj.)
  - Poruchy zažívacího traktu
  - Alergické respirační reakce
  - Dermatitidy
  - Onemocnění jater

# Povrchové vody – znečištění - kovy

## Kovy ve vodách

**Pozadí - v závislosti na geologických podmínkách -  
v současnosti obtížné odlišení přirozeného pozadí od  
antropogenního znečištění.**

# Povrchové vody – znečištění - kovy

## Antropogenní zdroje odpadních vod z:

- ↪ těžby a zpracování rud, z hutí,
- ↪ válcoven,
- ↪ povrchové úpravy kovů,
- ↪ fotografického průmyslu,
- ↪ textilního průmyslu,
- ↪ kožedělného průmyslu,
- ↪ korozních procesů,
- ↪ vyluhování kalových depónií,
- ↪ anorganických pesticidů,
- ↪ atmosférické depozice.

# Povrchové vody – znečištění - kovy

Výskyt kovů ve vodách závisí na:

**imobilizačních procesech:**

- ↪ srážení při zvýšení hodnoty pH
- ↪ srážení za oxidačních podmínek
- ↪ výměně iontů
- ↪ adsorpci na nerozpuštěných látkách a sedimentech
- ↪ inkorporaci do biomasy vodních organismů

# Povrchové vody – znečištění - kovy

Výskyt kovů ve vodách závisí na/II:

remobilizačních procesech:

- ↪ přítomnosti komplexotvorných látek
- ↪ desorpci
- ↪ uvolňování z odumřelé biomasy
- ↪ rozpouštění při snížení hodnoty pH
- ↪ rozpouštění za redukčních podmínek

**Toxicita je funkcí T, pH, celkového složení vod komplexy jsou zpravidla méně toxické než jednoduché ionty.**





# Oblasti existence akva komplexů kovů, hydroxo a oxo komplexů

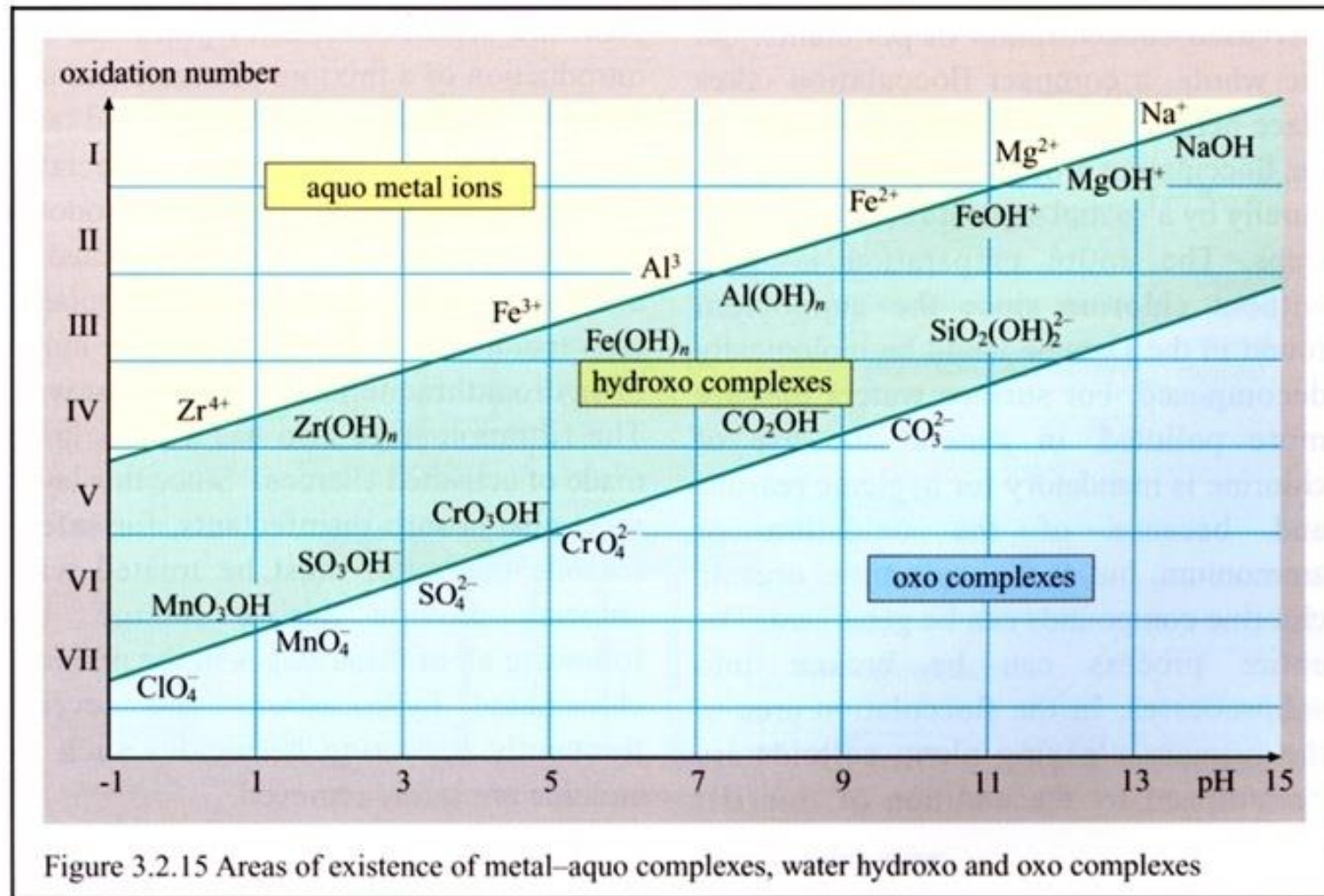
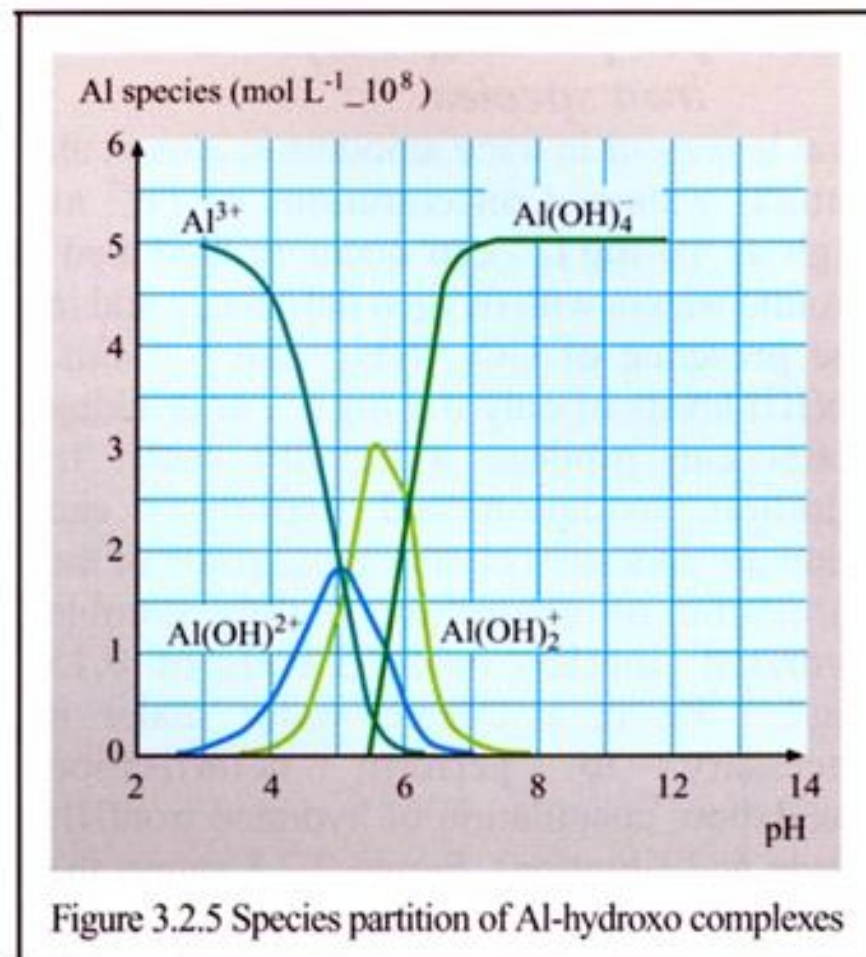
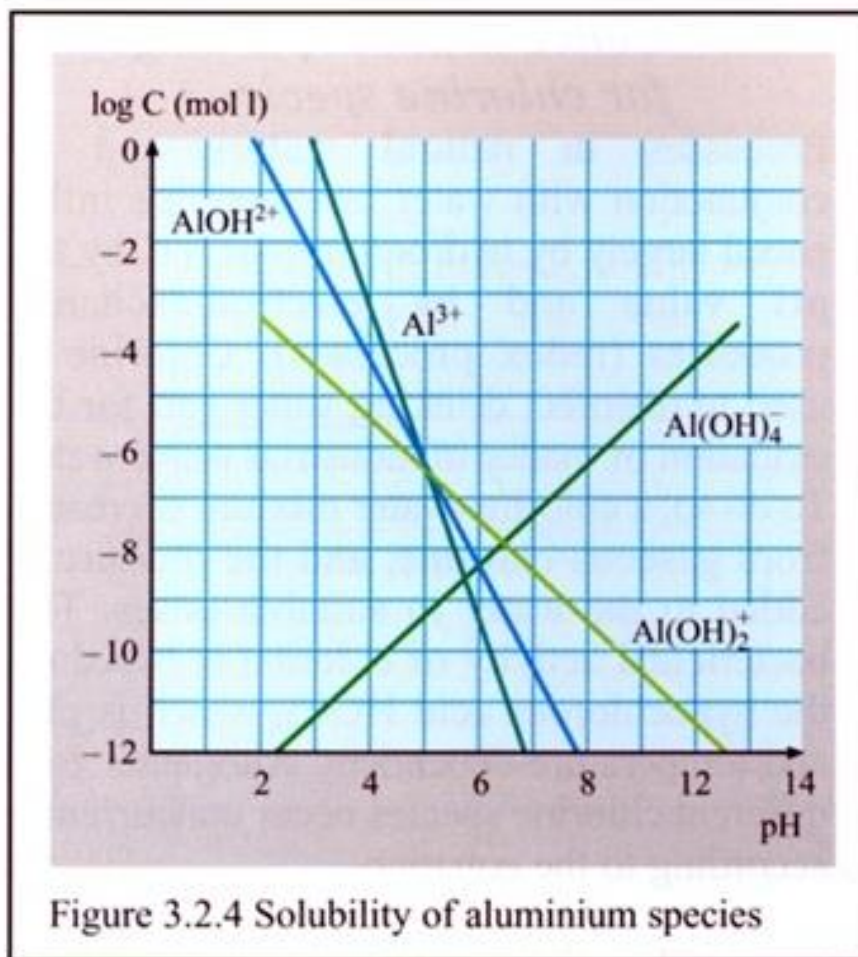
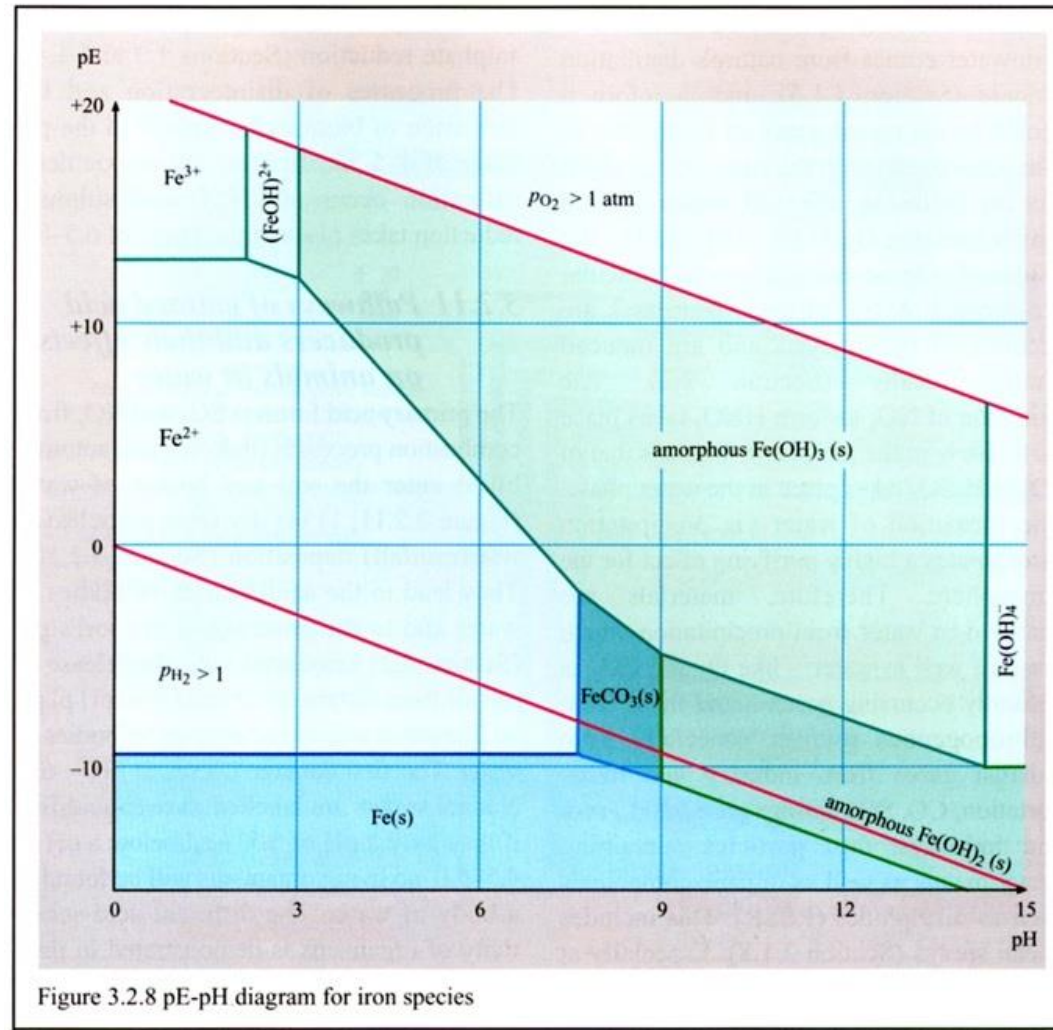


Figure 3.2.15 Areas of existence of metal-aquo complexes, water hydroxo and oxo complexes

# Užití diagramů



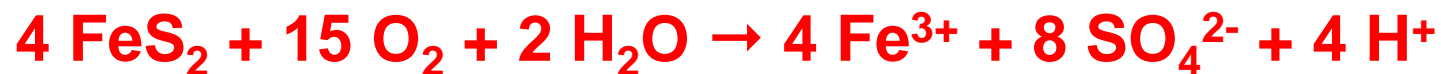
# pE-pH diagram železa ve vodě



# Železo, Fe

**K rozpouštění bez chemických reakcí téměř nedochází, je nutná přítomnost CO<sub>2</sub>, huminových látek, případně H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

**Oxidace pyritu – chemolitotrofní bakterie *Thiobacillus* n. *Ferrobacillus***



**Rozklad pyritu – anoxické podmínky, vyšší obsah CO<sub>2</sub>**



**Antropogenní zdroje:**

- ↪ **Průmyslové odpadní vody – z mořiren, válcoven, drátoven**
- ↪ **Korozní procesy ve vodovodním potrubí**

# Formy výskytu - Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup>

**Závisí na pH, ORP a přítomnosti komplexotvorných látek (NOM)**

**Oxidační stupeň II – anoxické prostředí**

- Podzemní vody
- Povrchové vody - u dna nádrží

**Snadno se oxidují kyslíkem rozpuštěným ve vodě**

**Nerozpuštěné formy: Fe(OH)<sup>2+</sup>, FeCO<sub>3</sub>, FeS**

**Rozpuštěné formy:**

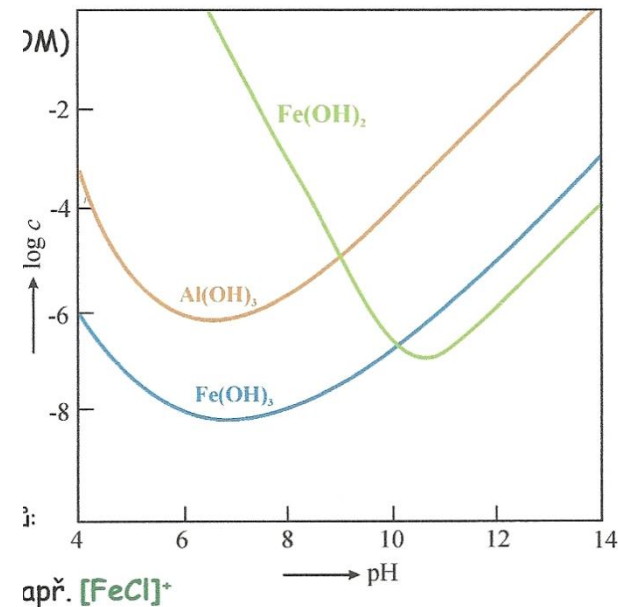
**Vody s obsahem hydrogenuhličitanů: Fe<sup>2+</sup>, [Fe(OH)]<sup>+</sup>**

**V silně alkalickém prostředí – tvorba asociátů:**

**[Fe(OH)<sub>2</sub>(aq)]<sup>0</sup>, [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>**

**Kyselé pH: chloroželeznatany, například [FeCl]<sup>+</sup>**

**Síranové vody: [FeSO<sub>4</sub>(aq)]<sup>0</sup>**



# Formy výskytu Fe – Fe<sup>III</sup> – oxické prostředí

Hydrolýza Fe<sup>3+</sup>

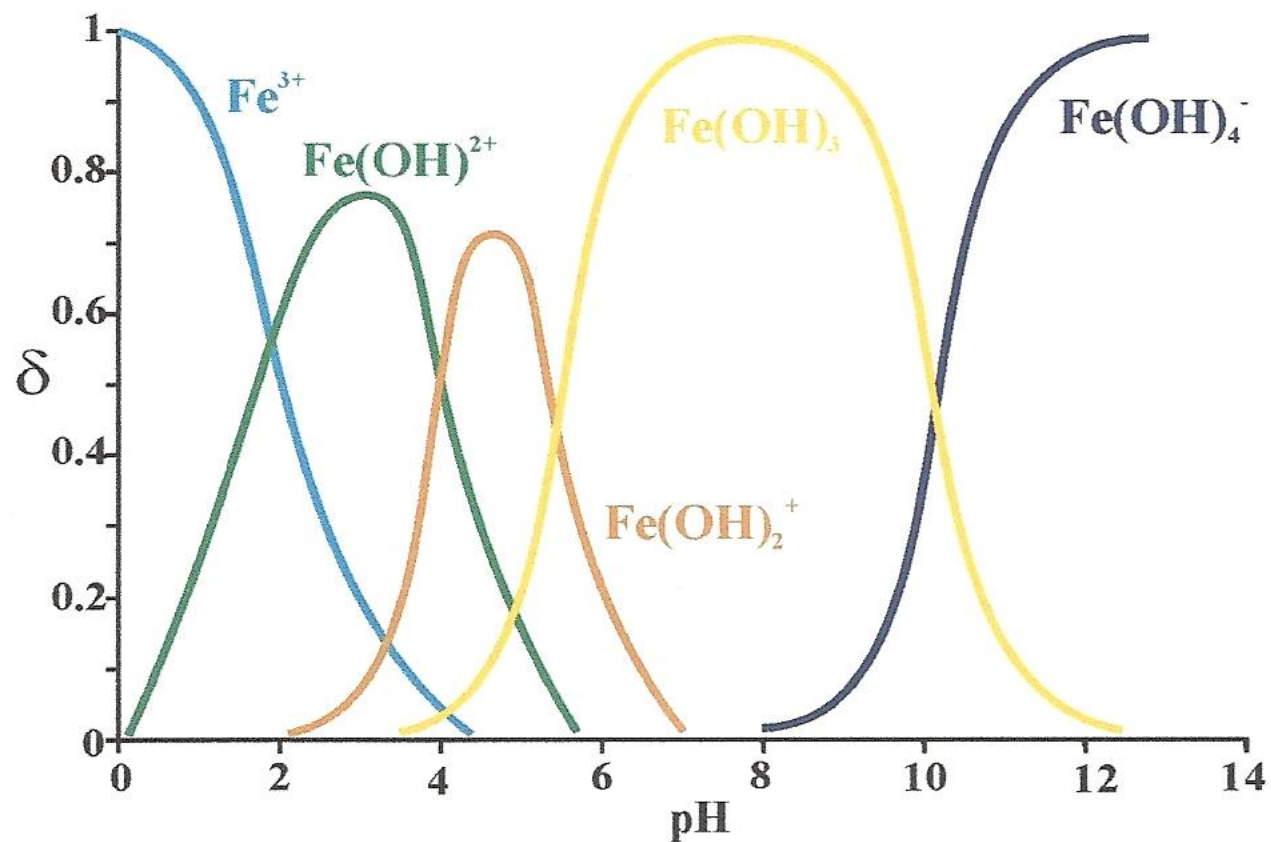
Tvorba mononukleárních hydroxoželezitanů v závislosti na pH a počáteční koncentraci Fe

Polymerační reakce vznik polynukleárních hydroxoželezitanů

Vznik koloidní sraženiny hydratovaného oxidu železitého Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (amorfní Fe(OH)<sub>3</sub>)

# Formy výskytu - Fe<sup>III</sup>

Rozpuštěné formy – mononukleární hydroxoželezitany



# Výskyt Fe ve vodách

**Koncentrace Fe je obvykle větší než koncentrace Mn**

- **Povrchové vody** – setiny až desetiny  $\text{mg l}^{-1}$  Fe
- **Vody z rašelinišť** – až  $1 \text{ mg l}^{-1}$  Fe
- **Mořská voda** –  $0,01 - 0,2 \text{ mg l}^{-1}$  Fe
- **Podzemní vody (neobsahující rozpuštěný kyslík)** – desítky  $\text{mg l}^{-1}$   $\text{Fe}^{\text{II}}$
- **Minerální vody** – jednotky  $\text{mg l}^{-1}$  Fe (vody železnaté  $> 0 \text{ mg l}^{-1}$  Fe)

**Vertikální stratifikace Fe v nádržích a jezerech:**

**Letní/zimní stagnace** – koncentrace Fe v hypolimniu až 100-krát vyšší než v epilimniu, redukční pochody v hypolimniu – vznik  $\text{Fe}^{\text{II}}$

**Jarní/podzimní cirkulace** – rozptýlení  $\text{Fe}^{\text{II}}$  do celého objemu – oxidace rozpuštěným kyslíkem na  $\text{Fe}^{\text{III}}$  – hydrolyza  $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$  – sedimentuje – úbytek Fe po celé vertikále, pokud u dna anoxické podmínky –  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$



# Povrchové vody – znečištění - kovy

## Příklady:

↪ **Hg** - zemědělství - organortuťnaté pesticidy, průmyslové OV z elektrolýzy NaCl, organických syntéz

**Kumulace a bioakumulace, biomethylace v sedimentech**

**Choroba Minamata -  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  ⇒ 1 000 mrtvých**

↪ **Pb** - koroze potrubí na rozvod vody, průmyslové OV z chemického průmyslu, úpravny rud, výfukové plyny - atmosférická depozice; chronické otravy

# Povrchové vody – znečištění - kovy

## Příklady:

- ↪ **Cd** - vysoce toxické, nemoc Itai-itai - znečištění vod a rýžových polí v okolí důlního komplexu, > 100 mrtvých
- ↪ **As** - vysoce toxický, POV - výroba barviv, koželužny, rudný průmysl, As pesticidy
- ↪ **Ag, Cu, Zn, Ni** - povrchové úpravy, těžba a zpracování rud; kožní alergie, **Cu** - nepříjemná chuť vody

**Směsi kovů - aditivita, synergismus, antagonismus**

# Síra a její sloučeniny

**Anorganicky vázaná – oxidační stupeň –II, 0, II, IV, VI**

↪ Sulfan ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a jeho iontové formy  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ )

↪ Thiokyanatany ( $\text{SCN}^-$ )

↪ Elementární síra ( $\text{S}^0$ )

↪ Thiosířany ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

↪ Siřičitany ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

↪ Sířany ( $\text{SO}_4^{2-}$ )



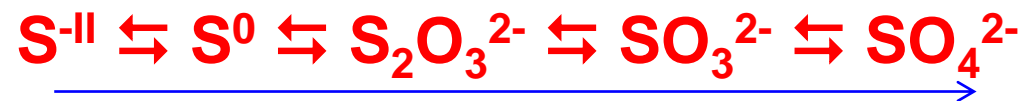
**Obsah S v zemské kůře – 0,03 – 0,09 %**

**Organicky vázaná – některé proteiny, aminokyseliny (methionin, cystein), thioly, sulfosloučeniny).**

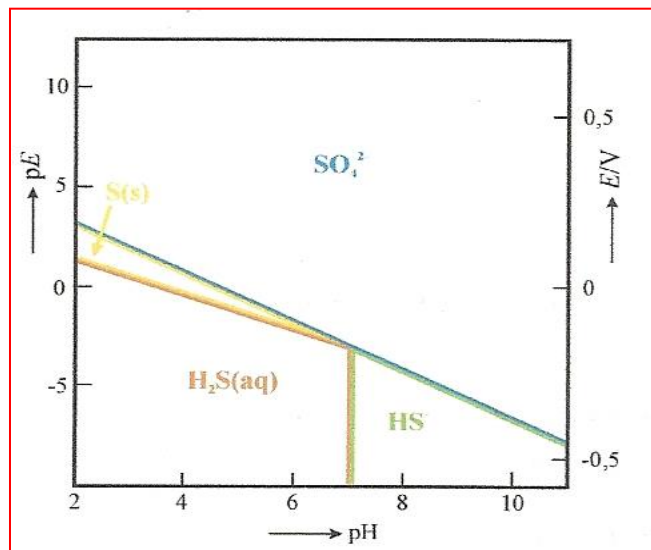
# Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

- 1) Biochemický rozklad organických látek s obsahem S ve skupinách -SH a -S-S- → S se uvolňuje v sulfidické či síranové formě
- 2) Asimilace anorganicky vázané síry rostlinami a mikroorganismy

Převážně biochemická redukce



Biochemická nebo chemická oxidace



Dle pH a ORP ve vodách:

Stabilní:

- ↙ Elementární S
- ↙ H<sub>2</sub>S a jeho iontové formy
- ↙ Sírany

Nestabilní:

- ↙ Thiosíray
- ↙ Thiokyanatany
- ↙ Siřičitany

# Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

## H<sub>2</sub>S a jeho iontové formy

- 1) **Biochemická oxidace na elementární S a sírany** – bezbarvé, purpurové nebo zelené sírné bakterie (*r. Beggiatoa, Thiobacterium*)
  - 2) **Chemická oxidace** – složitý proces, vzniká řada meziproduktů:
    - **Elementární S**
    - **Thiosírany S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>** - nestabilní, dočasně vznikají v neutrálním až slabě alkalickém prostředí, v kyselém se rozkládají na elementární S
$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0(\text{s}) + \text{SO}_3^{2-}$$
    - **Polysulfidy S<sub>x</sub><sup>2-</sup>** (nejčastěji tetra- a penta-) pouze v neutrálním prostředí reakcí elementární S a sulfidů, v alkalickém prostředí snadno oxidují a nemohou se hromadit
- Rychlost chemické oxidace závisí** na teplotě, pH, počáteční koncentraci sulfidů a katalytickém působení některých kovů, například Mn, Ni, Co, Cu, Fe (v povrchových vodách urychlení oxidace ze dnů na minuty)

# Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

## Elementární S

Vylučuje se v kyselém až neutrálním prostředí

Projevuje se zákalem vody, protože je vylučována v koloidní disperzi pro vznik je zásadní nejen pH, ale i počáteční koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$



$$\log K = - 21,9$$

## Sírany

Jsou stabilní ve vodě za oxických i anoxických podmínek .

Redukce na sulfidy za anaerobních podmínek vlivem sulfátredukujících bakterií (r. Desulfovibrio) – sedimenty, splaškové OV, zahnívající povrchové vody, hlubší podzemní vody (ve vodě nutně musí být vyčerpán kyslík, dusičnany a naopak přítomny alespoň minimální koncentrace OL, které jsou pro bakterie zdrojem C).

# Sírany, $\text{SO}_4^{2-}$

**Geneze  $\text{SO}_4^{2-}$**

**Hlavní minerály:**

↪ **Sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**



↪ **Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )**



**Antropogenní zdroje:**

↪ **OV z moříren kovů**

↪ **Spalování fosilních paliv**

↪ **Městské a průmyslové exhalace s obsahem  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$**

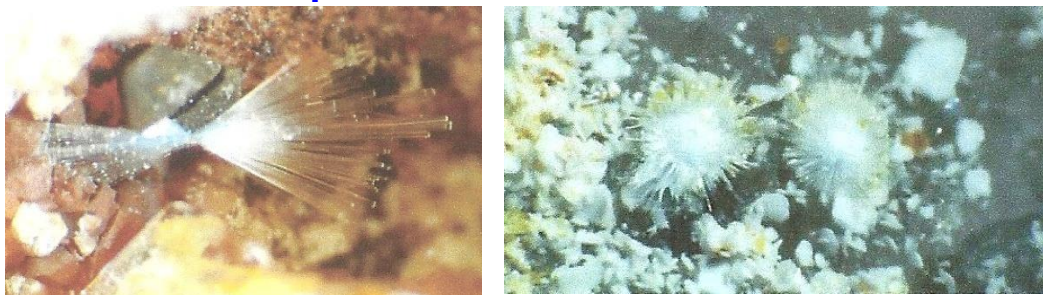
# Formy výskytu síranů

## Rozpuštěné:

- ↪ Síranový anion  $\text{SO}_4^{2-}$
- ↪ Sulfátokomplexy –  $[\text{CaSO}_4]^0$ ,  $[\text{MnSO}_4(\text{aq})]^0$ ,  $[\text{MgSO}_4(\text{aq})]^0$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^0$

Málo rozpustné sírany  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$

**Ettringit (Candlotova sůl)**  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4(\text{OH})_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (poměr  $\text{Al}/\text{SO}_4/\text{Ca} = 2:3:6$ )





# Výskyt síranů ve vodách

**Spolu s hydrogenuhličitaný a chloridy hlavní anionty přírodních vod.**

- ↪ **Povrchové a prosté podzemní vody – desítky – stovky mg l<sup>-1</sup>**
- ↪ **Atmosférická voda – jednotky mg l<sup>-1</sup> – desítky v průmyslových oblastech**
- ↪ **Mořská voda – průměrně 2 700 mg l<sup>-1</sup>**
- ↪ **Důlní voda (těžba hnědého uhlí, naleziště sulfidických rud) – tisíce mg l<sup>-1</sup>**
- ↪ **Minerální vody – až tisíce mg l<sup>-1</sup> – Šaratica cca 17 000 mg l<sup>-1</sup>**

# Sulfan a jeho iontové formy ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$ )

## Geneze:

Biologická redukce síranů za anaerobních podmínek (*r. Desulfovibrii*)

Biologický anaerobní) rozklad organických sloučenin s obsahem skupin  $-\text{SH}$  a  $-\text{S}-\text{S}-$

Vulkanické exhalace

## Antropogenní zdroje:

POV z petrochemického průmyslu, koželužen, barvíren, tepelného zpracování uhlí

# Sulfan a jeho iontové formy ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$ )

Ionty  $\text{HS}^-$  a  $\text{S}^{2-}$ :



Nedisociovaný  $\text{H}_2\text{S}$  – převládá v neutrální a slabě kyselé oblasti

Výjimečně komplexní forma –  $[\text{HgS}_2]^{2-}$

**Polysulfidy  $\text{S}_x^{2-}$**  - meziprodukty oxidace sulfanu,  $x = 2-6$

V kyselém prostředí rozklad na sulfan a elementární S:



**Nerostpuštěné:**

**Málo rozpustné sulfidy kovů (v oxidačním stavu II):**



→  
Stoupající rozpustnost

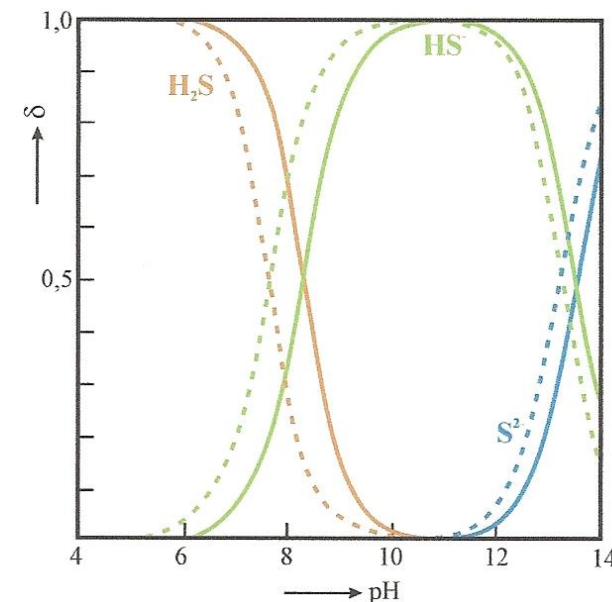
# Sulfan a jeho iontové formy ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$ )

Vznik chemickou reakcí příslušných složek, v přírodních vodách často  $\text{FeS(s)}$  – tmavé zbarvení říčních sedimentů

Využití v technologii vody k odstraňování kovů z OV (Hg) – sulfidy jsou ale často vylučovány v koloidní disperzi, nevýhodou je nutnost jejich odstranění následnou koagulací.

Distribuční diagram systému  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$  při  $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$  (plná čára) a  $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$  (čárkovaná čára)

- ↪ Neutrální až slabě kyselé prostředí – převaha nedisociovaného  $\text{H}_2\text{S}$
- ↪ Slabě alkalické prostředí – převaha  $\text{HS}^-$
- ↪ Velmi zásadité prostředí – převaha  $\text{S}^{2-}$



# Výskyt sulfanu a jeho iontových forem ve vodách

Obvykle se vyjadřuje jako **koncentrace celkové sulfidické S.**

- **Prosté podzemní vody s mělkým oběhem – sulfidická S se nevyskytuje**
- **Podzemní vody s hlubinným oběhem – výskyt H<sub>2</sub>S a jeho iontových forem**
- **Sulfidické (sirné, sulfátové) minerální vody – minimálně 1 mg l<sup>-1</sup> sulfidické S – Piešťany – 10 mg l<sup>-1</sup>**
- **Minerální vody ropného původu – stovky mg l<sup>-1</sup> sulf. S – lázně Smrdáky – 500 mg l<sup>-1</sup>**
- **Povrchové vody – zřídka a jen v malých koncentracích (dna hlubokých nádrží, zahnívajících sedimenty, anaerobní podmínky – desetiny mg l<sup>-1</sup> sulf. S**
- **Splašková voda – při anaerobních podmínkách – jednotky mg l<sup>-1</sup> – v teplém období i kolem 10 mg l<sup>-1</sup>**
- **OV z tepelného zpracování uhlí – až jednotky g l<sup>-1</sup>, z textilního průmyslu, z výroby sulfátové celulózy**

# MUNI | RECEPTOX

## Vlastnosti a význam sulfanu a jeho iontových forem

$H_2S$  velmi dobře rozpustný ve vodách – rozpustnost závisí na pH

Negativní vlastnosti sulfidické S (pach, toxicita) jsou způsobeny nedisociovaným  $H_2S$ , nikoliv iontovými formami – nutno rozlišovat

Za oxických podmínek je ve vodách nestabilní – biochemická a chemická oxidace až na sírany

Trvalý výskyt v anaerobním prostředí – důkaz redukčních procesů ve vodách

Toxicita hlavně při inhalaci

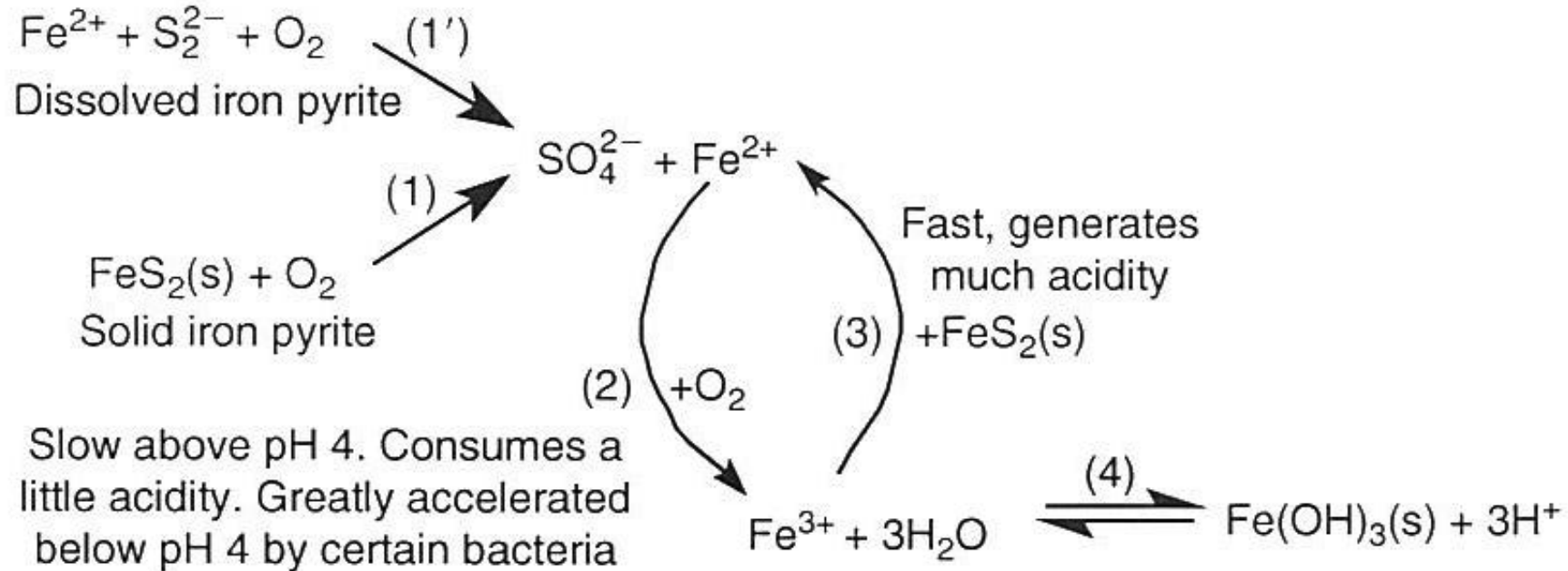
Silně jedovatý pro ryby a vodní organismy – letální již desetiny až jednotky  $mg\ l^{-1}$

Koroze betonu – stovky  $mg\ l^{-1}$

Pitná, kojenecká a stolní voda – volný  $H_2S$  MH = 0,01  $mg\ l^{-1}$

Povrchové vody a vodárenské toky – 0,015  $mg\ l^{-1}$

# Schéma vzniku kyselých důlních vod oxidací pyritu



RE 4.3 Reaction scheme for generation of acid mine drainage by pyrite oxidation.

# Siřičitany, $\text{SO}_3^{2-}$

## Geneze $\text{SO}_3^{2-}$

V přírodních vodách se téměř nevyskytují

Vyšší koncentrace jsou ve vodách antropogenního původu

Atmosférické vody – kontaminace městskými a průmyslovými exhalacemi

Antropogenní zdroje:

POV – tepelné zpracování uhlí, výroba sulfitové celulózy

Formy výskytu  $\text{SO}_3^{2-}$

Ionty  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{HSO}_3^-$  nebo nedisociovaná  $\text{H}_2\text{SO}_3$  v závislosti na pH

Neutrální prostředí –  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{HSO}_3^-$  - zastoupení v poměru 1:1

Siřičitany netvoří komplexní sloučeniny



# Thiokyanatany, $\text{SCN}^-$

**Ve vodách jsou převážně antropogenního původu.**

**Přirozený výskyt** – pouze fumaroly, mořská voda (jednotky  $\mu\text{g l}^{-1}$ ), zooplankton, fytoplankton, sedimenty, ryby (stopové koncentrace).

**Antropogenní zdroje:**

**OV ze zplyňování černého uhlí ( $\approx 1 \text{ g l}^{-1}$ )**

**Vlastnosti a význam  $\text{SCN}^-$ :**

**Vznikají reakcí kyanidů s polysulfidy** – z důvodů menší toxicity se cíleně využívají ke zneškodňování kyanidových odpadů přidavkem nadstechiometrického množství polysulfidů.

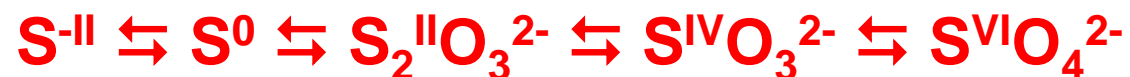
**Nestabilita, snadná biologická a chemická přeměna, malá toxicita, řídký výskyt** – důvod proč **nejsou stanoveny limity pro vody.**

# Elementární síra, S<sup>0</sup>

Částečně rozpustná ve vodě – nasycený roztok cca 160 µg l<sup>-1</sup>.

Působí zákal minerálních vod s vyšší koncentrací sulfidů (koloidní disperze).

Ve vodách je chemicky stabilní, ale často je transformována biochemicky:



Snadná oxidace při biologickém čištění OV (aktivace) – dochází ale k okyselení prostředí:

