

MUNI | RECETOX

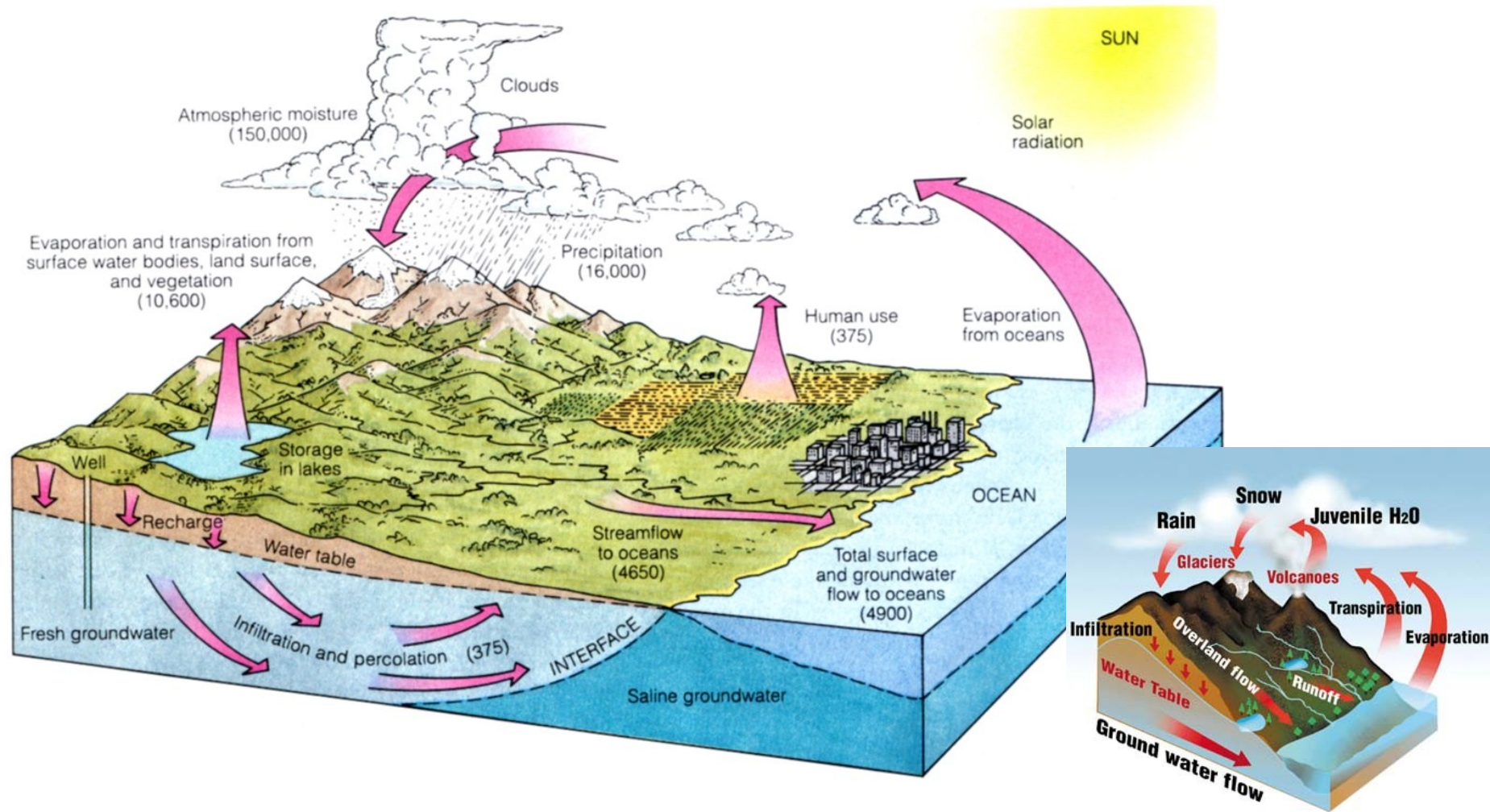
Hydrosféra – chemické složení vod

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

RECETOX
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita
Brno, Česká republika



Hydrologický cyklus



Antropogenní ovlivnění hydrologického cyklu

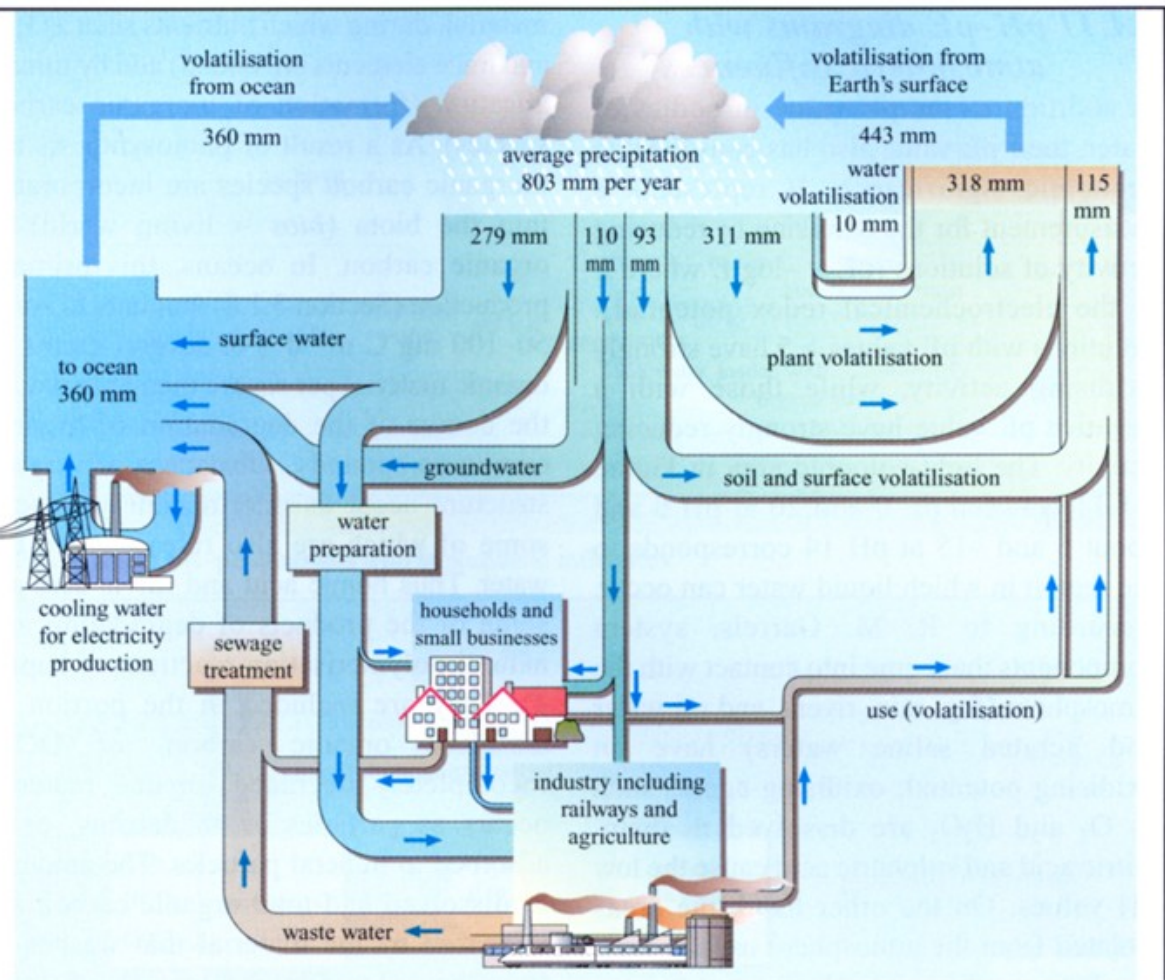


Figure 3.1.9 Water cycle with anthropogenic influences

Hydrosféra

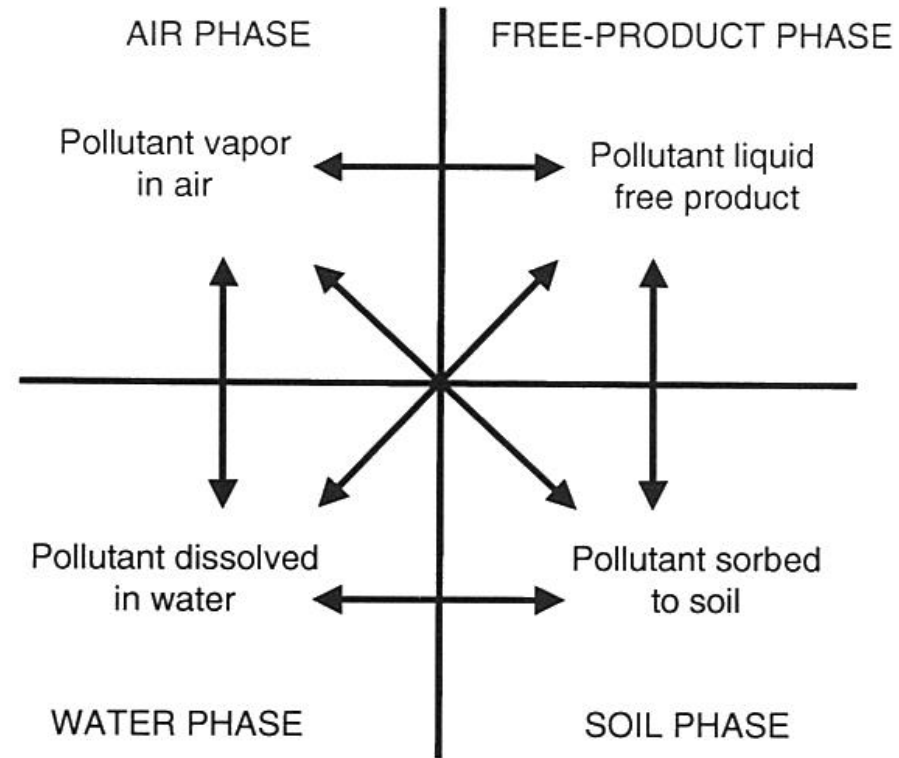


FIGURE 2.1 Partitioning of a pollutant among air, water, soil, and free-product phases. Arrows indicate all possible phase change pathways.

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

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

Rozpustnost plynů ve vodě ze vzduchu

ROZPUSTNOST O₂, CO₂, 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, O₂

Kyslík se dostává do vody jednak:

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



Atmosféra obsahuje ca 21 obj. % O₂, 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 ₂ [mg l ⁻¹]
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 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 %.

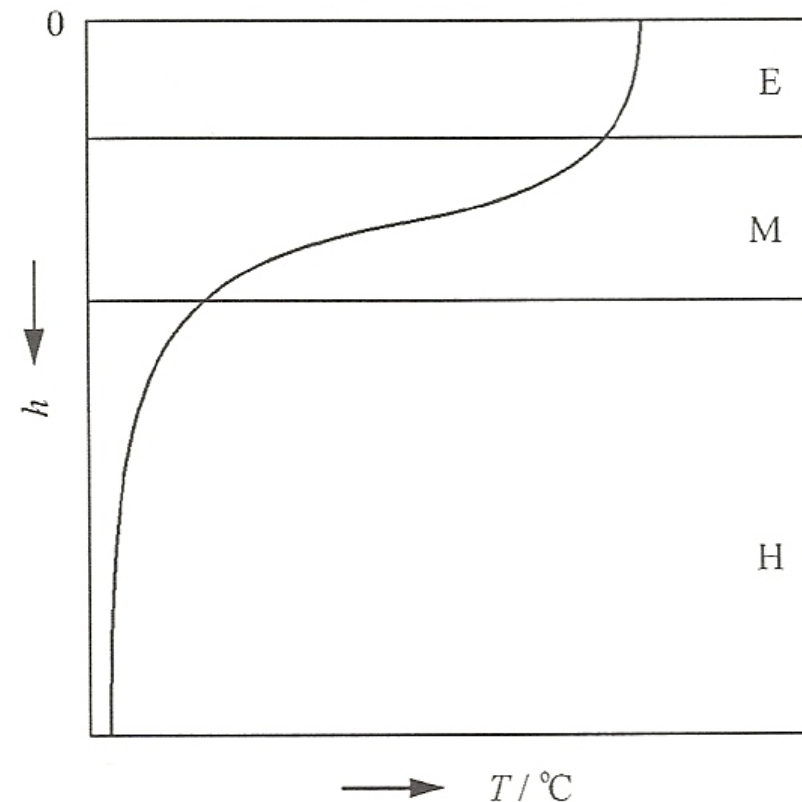
Za určitých podmínek může dojít k přesycení kyslíkem (v desítkách % až trojnásobku nasycení:

- 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 mg l^{-1} , **nad dnem hlubokých nádrží** se mohou vyskytovat až **anoxické podmínky**.

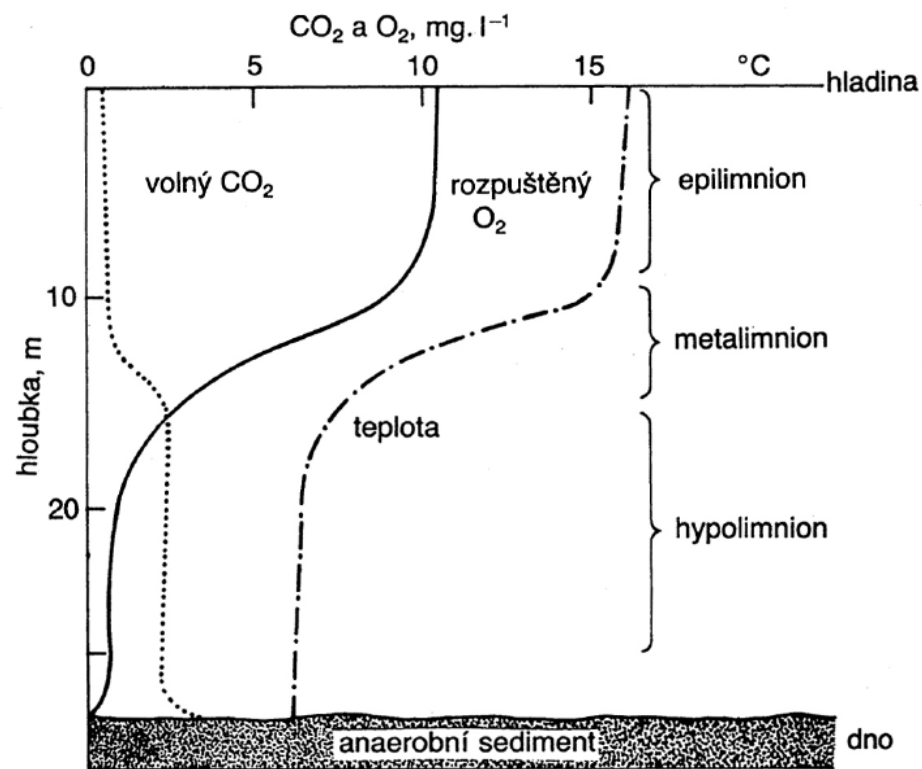


Teplotní stratifikace v jezerech a nádržích

Výskyt kyslíku v povrchových vodách

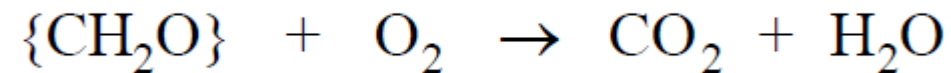
Nádrže a jezera – voda v epilimniu je kyslíkem téměř nasycena a eutrofizované vody s nadměrnou produkcí řas mohou být v letním období při intenzivním slunečním svitu kyslíkem i **přesyceny**.

V období letní stagnace dochází pod skočnou vrstvou (metalimniem) k **rychlému poklesu** koncentrace kyslíku, v hypolimniu – koncentrace v desetinách 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 {CH₂O}, lze spotřebu kyslíku ve vodě degradací organické hmoty vyjádřit biochemickou reakcí:



Hmotnost organického materiálu potřebného ke spotřebě 8,3 mg O₂ v litru vody v rovnováze s atmosférou při 25 ° C je poskytuje hodnotu 7,8 mg {CH₂O}.

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 **redukci některých anorganických látek** (dusičnany) a po jejich vyčerpání redukci 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 O₂.l-1
- Teplomilné ryby (např. karas, lín, piskoř) stačí jim 4,5-8 mg O₂.l-1.
- 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 (H_2S , NH_3 , 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

Klidná hladina přijímá	1,4 mg O₂.m⁻².den⁻¹
Zčeřená hladina přijímá	5.5 mg O₂.m⁻².den⁻¹
Prudce zčeřená hladina přijímá	50 mg O₂.m⁻².den⁻¹
1 m³ řas (světlo, teplo) vyprodukuje	23 g O₂.m⁻³.den⁻¹

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** [m²]

β = součinitel přestupu hmoty [m.h⁻¹]

Δ c = hnací potenciál přestupu kyslíku [g.m⁻³]

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 Δc_t ,
které se rovná snížení deficitu za stejný čas o ΔD_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:

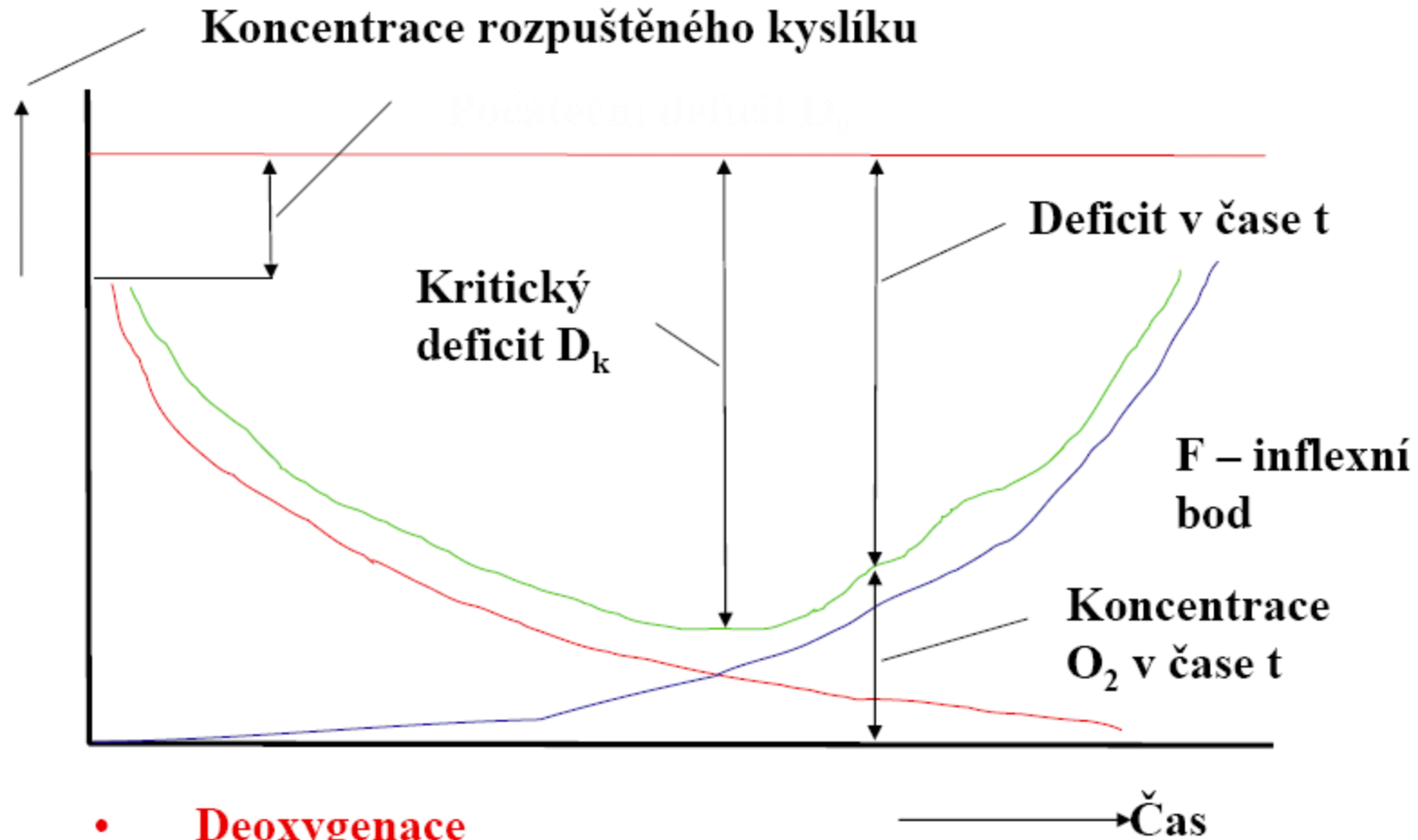
$$D_t = D_0 * e^{-K_r * t}$$

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

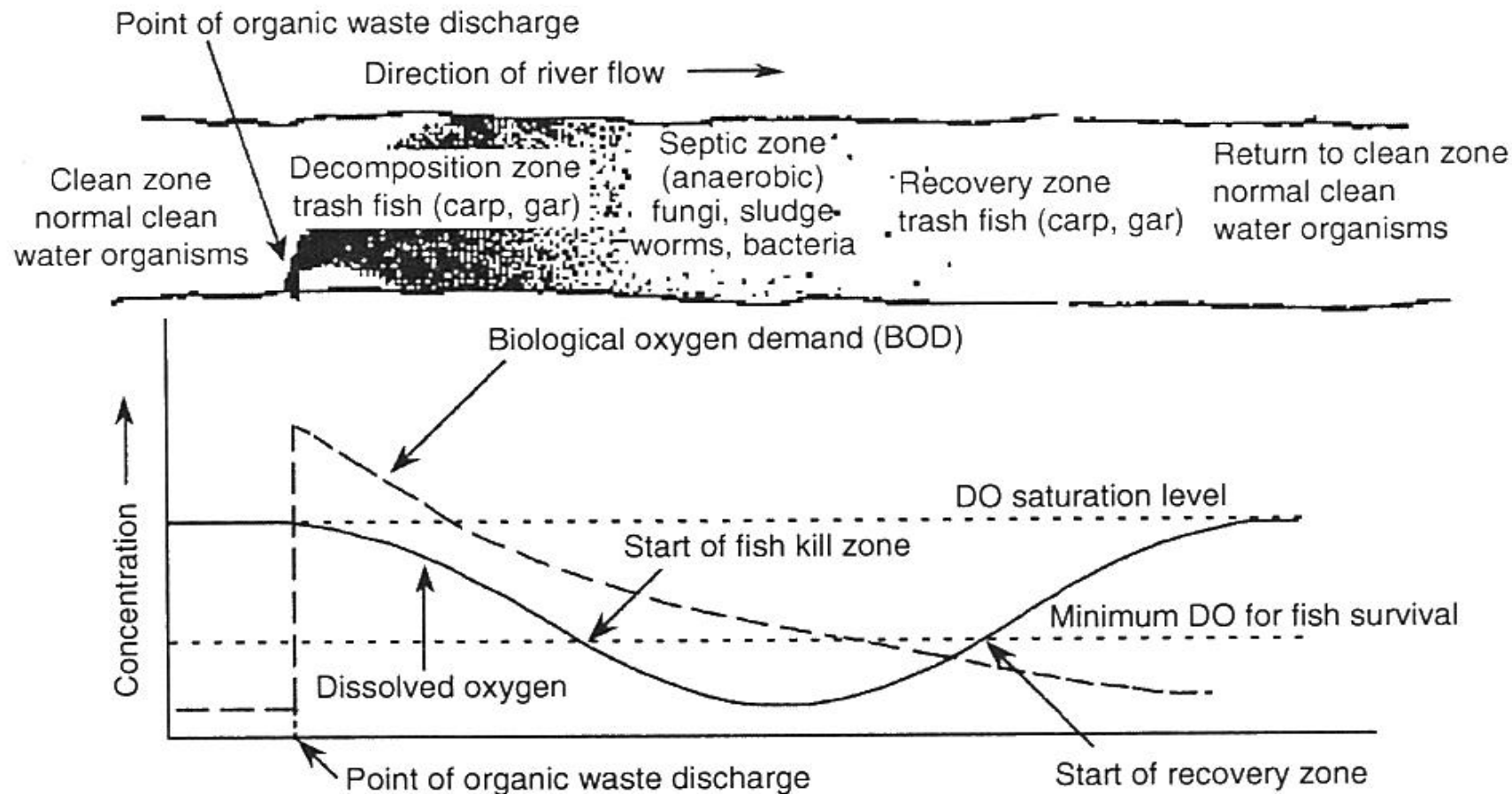


FIGURE 3.6 Dissolved oxygen sag curve caused by discharge of organic wastes into a river.

Samočistící schopnost vody

Obsah rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹] nebo míra nasycení vody kyslíkem (N) (zavisí na T):

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

Kde:

c = koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹]

c_r = rovnovážná koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹]

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 Ag_2SO_4

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

Samočistící schopnost vody

BSK₅ – pětidenní biochemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy během 5 dnů na rozklad (mineralizaci) organických látek za aerobních podmínek (BSK₂₀).

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

Asimilace – spotřebovává se kyslík, produkce CO₂ a H₂O.

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 **BSK₅**.

Přepočet BSK₅ na BSK₂₀:

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

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

kde:

L = původní BSK odpadní vody

L_t = výsledná BSK po dokončení rozkladného procesu

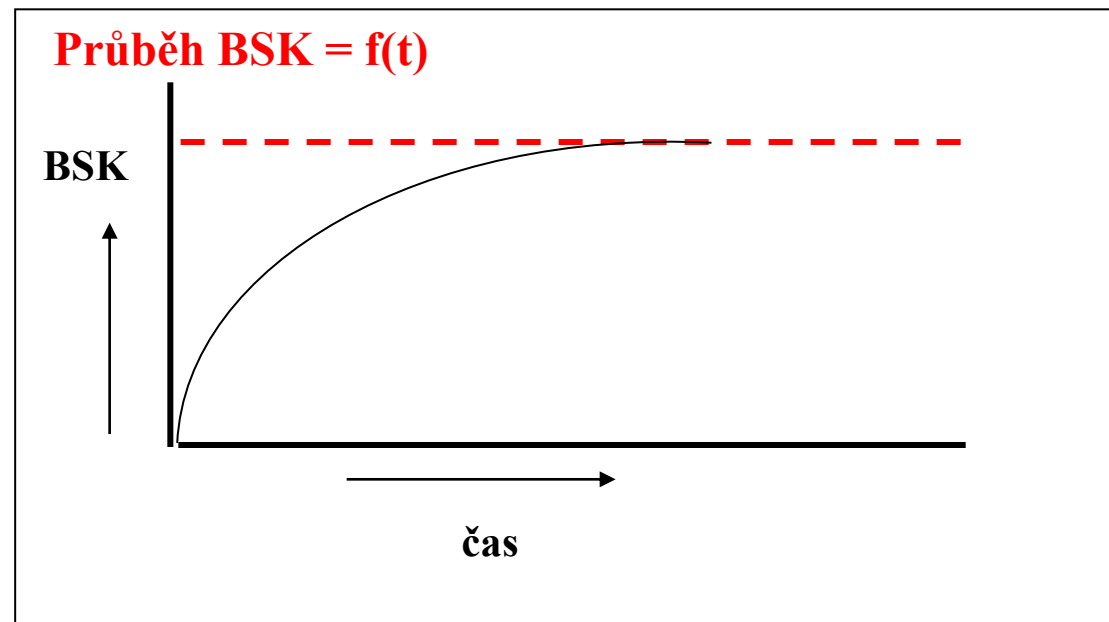
k = součinitel závislý na druhu OV - splaškové OV = 0,1

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.



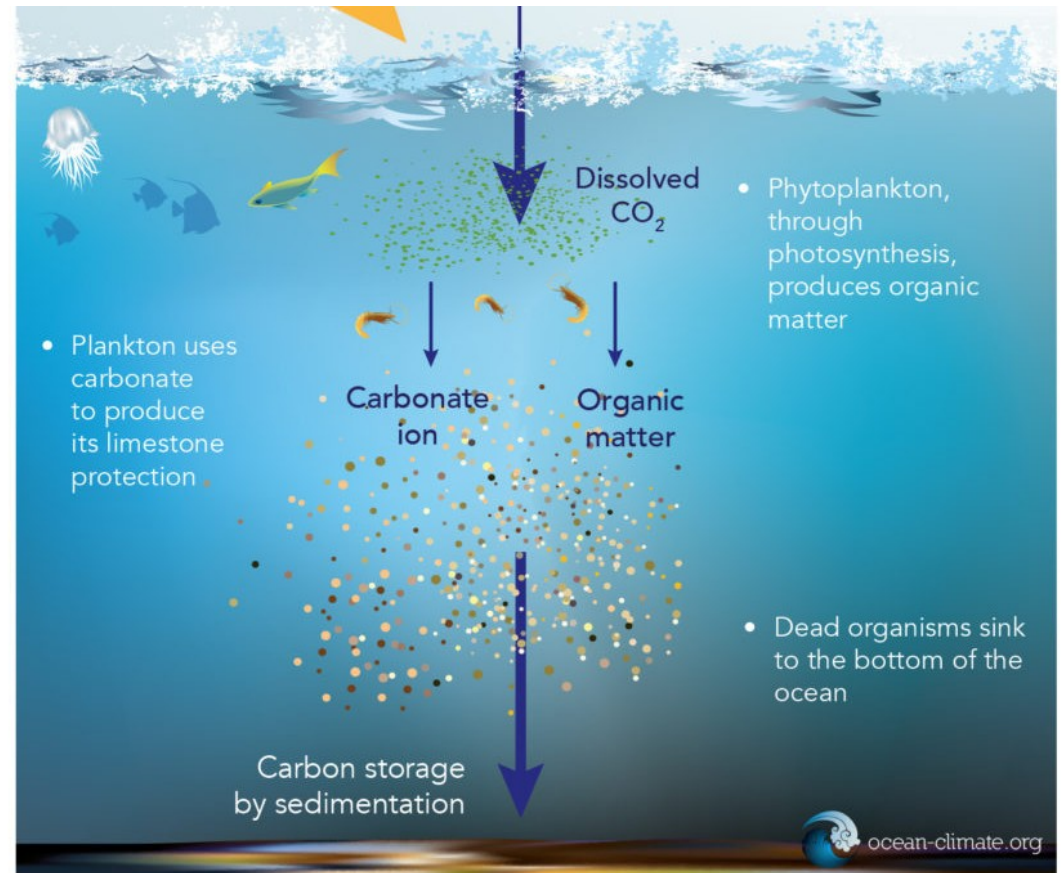
Samočistící schopnost vody

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 CO₂ ve vodě ze vzduchu

ROZPUSTNOST O₂, CO₂, 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

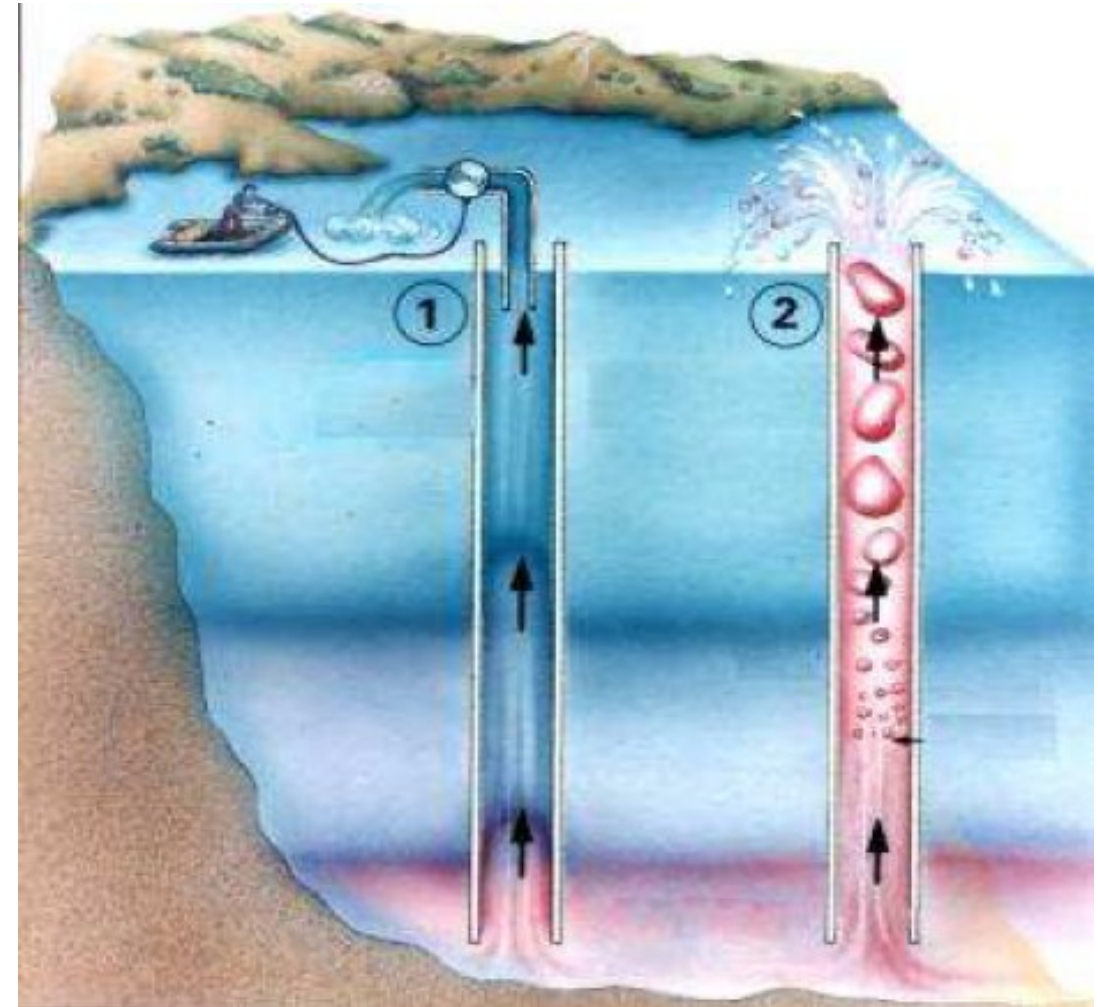
- plynný oxid uhličitý je ve vodě snadno rozpustný (cca 200x lépe než kyslík) :
- proto je ho ve vodě relativně více než v ovzduší
- v atmosféře 0,033 % CO₂
- ve vodě za (norm.) tlaku 101 kPa a 0,033 % nad vodou je 100 % nasycení vody oxidem uhličitým v závislosti na teplotě (Henryho zákon)

- kromě rozpouštění CO_2 z atmosféry dodávají další CO_2 do vody dýchající organismy, rozklad organických látek a též srážková voda prošlá půdními horizonty s vyšším obsahem CO_2 než je v atmosféře
- malá část rozpuštěného CO_2 reaguje s vodou na kyselinu uhličitou – jen částečně disociovanou –uhličitanová rovnováha
- ve vodě jsou nejvíce přítomny rozpustné ionty hydrogenuhličitanové

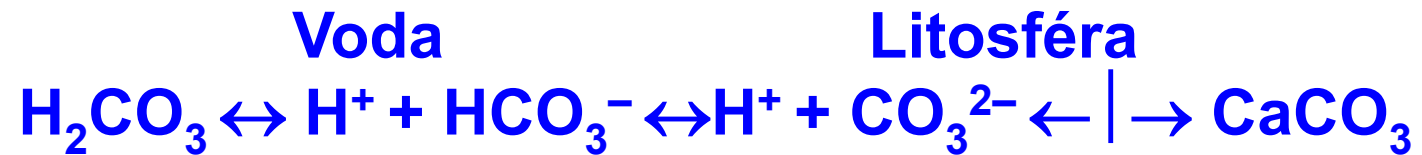
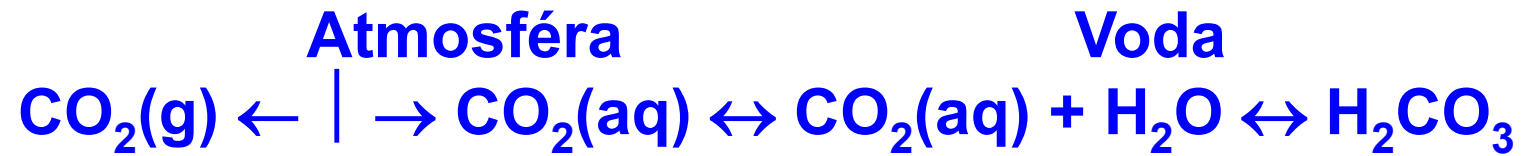
Volný oxid uhličitý ve vodách

- 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, CO₂



Oxid uhličitý, CO₂

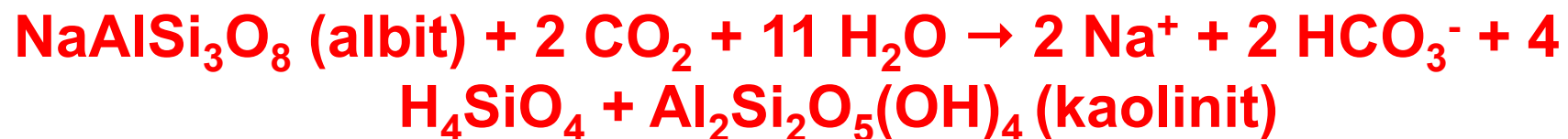
Původ:

- ↪ **Atmosférický** – neznečištěný vzduch – 0,03 obj. % CO₂
- ↪ **Biogenní** – aerobní a anaerobní rozklad organických látek
- ↪ **Hlubinný** – magma, termický rozklad uhličitanových minerálů, rozklad uhličitanových minerálů kyselými vodami

Hydrogenuhlíčitany, HCO₃⁻

Vznik:

Chemické zvětrávání hlinitokřemičitanů:



Reakcí uhličitánových minerálů (kalcit) a CO₂:



Uhličitaný, CO_3^{2-}

- ↪ **Nízké koncentrace v přirozených vodách – srážení málo rozpustných uhličitanů kovů – CaCO_3**
- ↪ **Vyšší koncentrace pouze při $\text{pH} > 8,3$ – například při intenzivní fotosyntetické asimilaci CO_2 fytoplanktonem, v OV z textilního průmyslu, cukrovarů atd.**

Formy výskytu CO_2

Volný oxid uhličitý (H_2CO_3^*) – oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě

- ↪ **Volně hydratované molekuly CO_2 (aq)**
- ↪ **Nedisociovaná H_2CO_3 (< 1 % rozpuštěného CO_2)**
 - CO_2 (g) + H_2O → H_2CO_3 $\log K_0 = -1,47$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $\log K_1 = -6,35$
 - $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\log K_2 = -10,33$

Formy výskytu CO₂

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

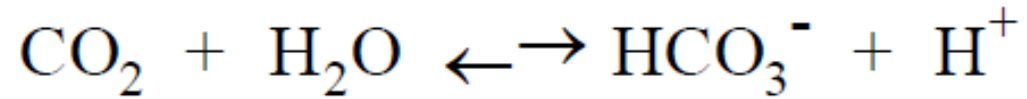
Celkový oxid uhličitý – $c(\text{CO}_2)_T$

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

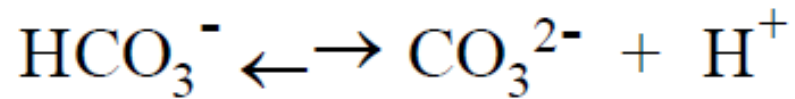
$$1 \text{ mol CO}_2 = 1 \text{ mol HCO}_3^- = 1 \text{ mol CO}_3^{2-} = 1 \text{ mol C}$$

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

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 (CO_2 - HCO_3^- - 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

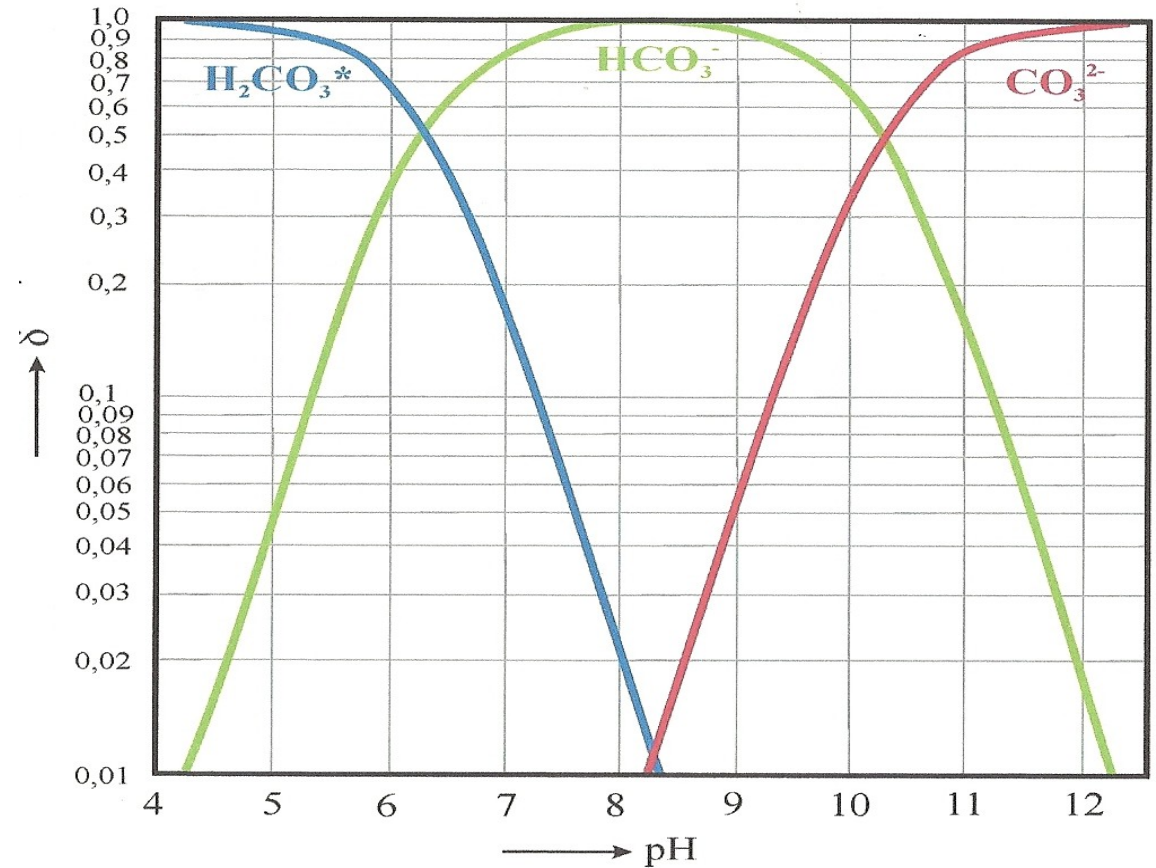
H_2CO_3^* a HCO_3^-

pH 10,33 – rovnovážná koncentrace

HCO_3^- a CO_3^{2-}

pH 8,3 – maximální koncentrace

HCO_3^-



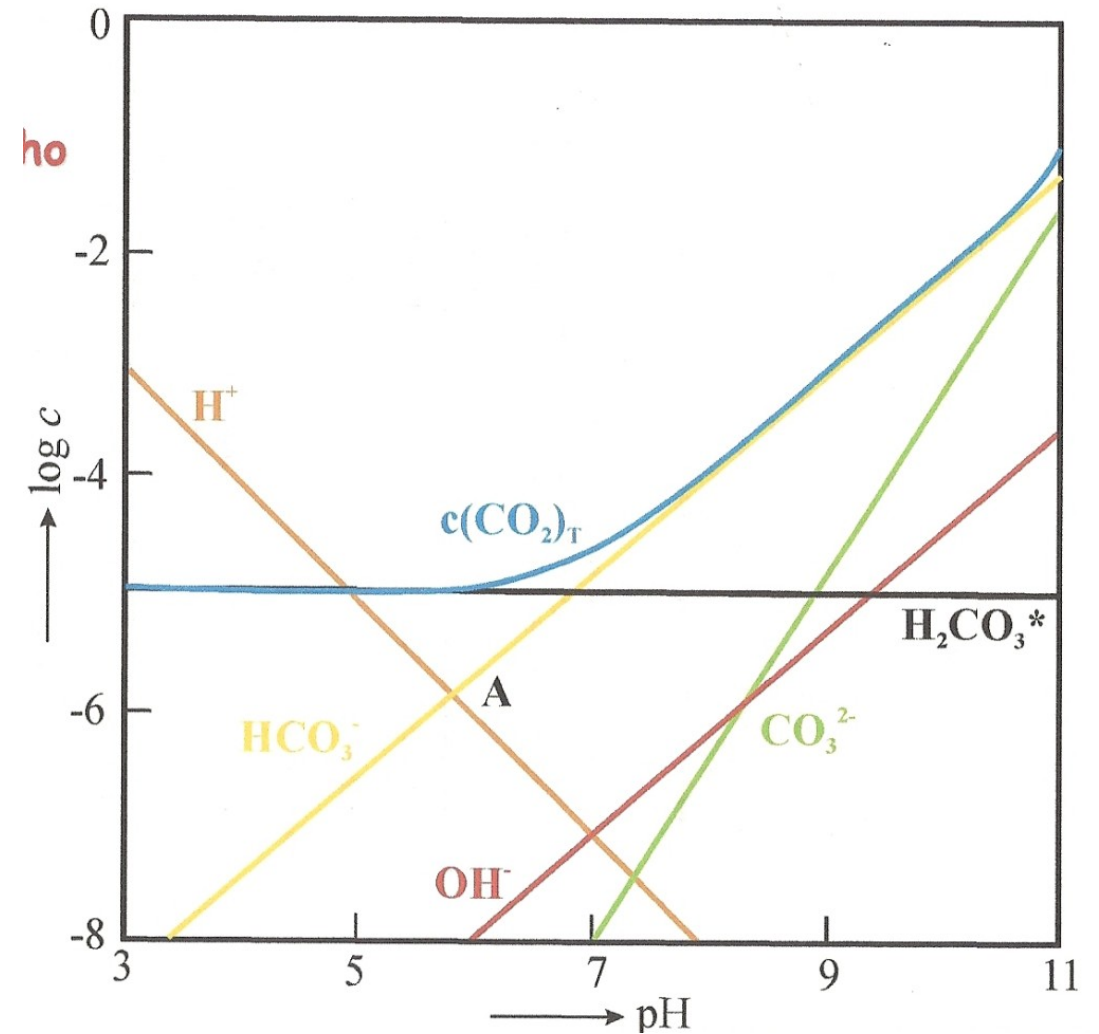
Uhličitanový systém (CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-})

Distribuční diagram otevřeného uhličitanového systému

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

Otevřený uhličitanový systém

- ↪ Výměna CO_2 mezi kapalnou a plynnou fází
- ↪ Konstantní koncentrace $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$



Výskyt CO₂ ve vodách

Volný CO₂

Ve vodách s pH < 8,3

Vertikální stratifikace volného CO₂ 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⁻¹ i více

Při intenzivním výskytu fytoplanktonu se objevují výkyvy koncentrace volného CO₂ a pH v průběhu dne:

Světelná fáze dne – fotosyntetická asimilace – vyčerpání volného CO₂, nárůst hodnoty pH

Tmavá fáze dne – disimilace – uvolnění CO₂ – pokles hodnoty pH

Výskyt CO₂ ve vodách

Hydrogenuhlíčitany

- ↪ Společně se sírany a chloridy jsou **nejčastějšími ionty** přírodních vod
- ↪ Vyskytují se jako **jednoduché ionty HCO₃⁻** nebo **iontové asociáty**, například [CaHCO₃]⁺, [MgHCO₃]⁺, [NaHCO₃]⁰
- ↪ **Zahříváním vody** dochází k jejich postupnému rozkladu:



Výskyt CO₂ ve vodách

Uhličitany

- ↪ **Velmi nízké koncentrace** (analyticky nezjistitelné) – při rozkladu hydrogenuhličitanů **okamžitě reagují s kovy** – nejčastěji jako CaCO₃
- ↪ **Vyšší výskyt pouze v eutrofizovaných vodách** – vyčerpání volného CO₂ – posun uhličitanové rovnováhy ke tvorbě uhličitanů – zvýšení pH nad 8,3 – srážení CaCO₃
- ↪ **Výskyt jako jednoduché ionty CO₃²⁻ nebo iontové asociáty** jako jsou například [CaCO₃(aq)]⁰, [MgCO₃(aq)]⁰

Výskyt CO₂ 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⁺ nebo OH⁻

Nepřímý vliv – uvolňování nebo spotřeba H₂CO₃*

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 HCO₃⁻ také CO₃²⁻

pH > 10,00 – významný vliv OH⁻

Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK_{4,5}

1) Hydrolýza iontů kovů



2) Oxidace Fe a Mn



3) Oxidace sulfidů a sulfidických rud



4) Nitrifikace



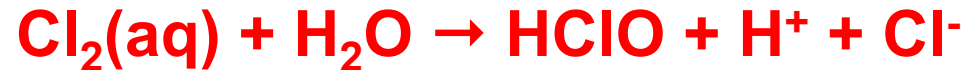
Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK_{4,5} /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 CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy zvyšující hodnotu pH a KNK_{4,5} /II

1) Redukce Fe a Mn



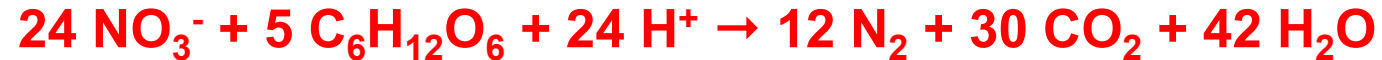
2) Redukce síranů



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⁻¹) – 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

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

β – 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 uhličitanového 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 β

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

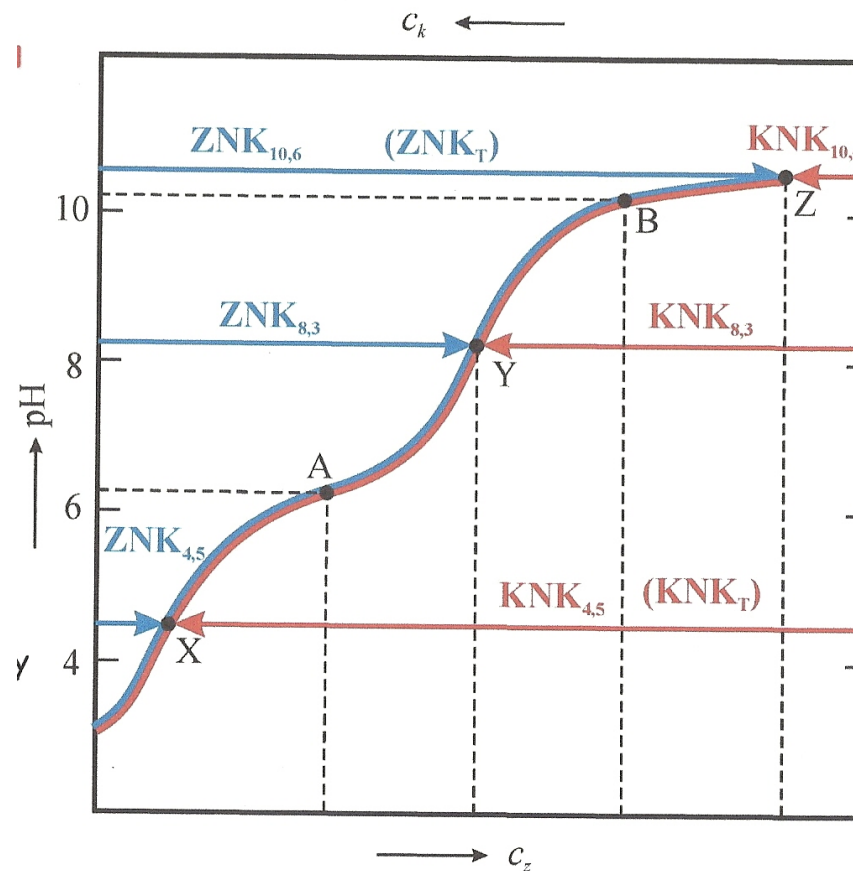
B - $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$

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

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



c_k – přidavek silné jednosytné kyseliny

c_z – přidavek silné jednosytné zásady

KNK_T – celková kyselinová NK

ZNK_T – celková zásadová NK

Karbonátový systém

TABLE 3.1
pH Dependence of Carbonate Fractions

pH	Fraction as CO_2	Fraction as HCO_3^-	Fraction as 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.

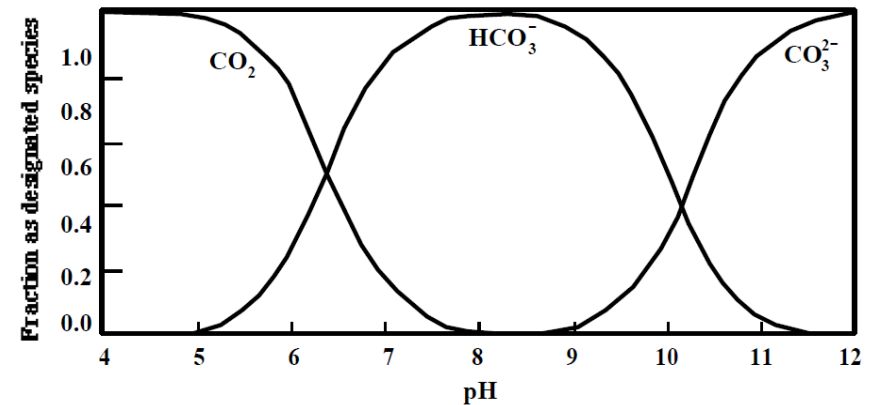
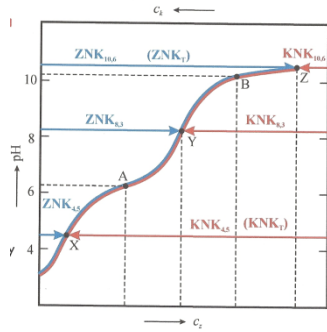


Figure 3.8. Distribution of species diagram for the CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} system in water.

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 CO_2 se hodnota pH bodu ekvivalence zvyšuje cca o 0,5 na každé 10-ti násobné snížení CO_2

Bod ekvivalence X

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

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

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

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 – donor protonů / ZNK – akceptor protonů

KNK_{4,5} = celková kyselinová neutralizační kapacita (KNK_T)

ZNK_{10,6} = celková zásadová neutralizační kapacita (ZNK_T)

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

Tlumivá kapacita vody - β

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⁻¹]

C_k – přidavek silné jednosytné kyseliny [mol l⁻¹]

β_T – celková tlumivá kapacita vody = součet dílčích tlumivých kapacit jednotlivých systémů – nejčastěji uhličitanový tlumivý systém a tlumivá kapacita vody (silně kyselé a silně alkalické 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 - β

Průběh tlumivé kapacity čisté vody a uhličitanového systému

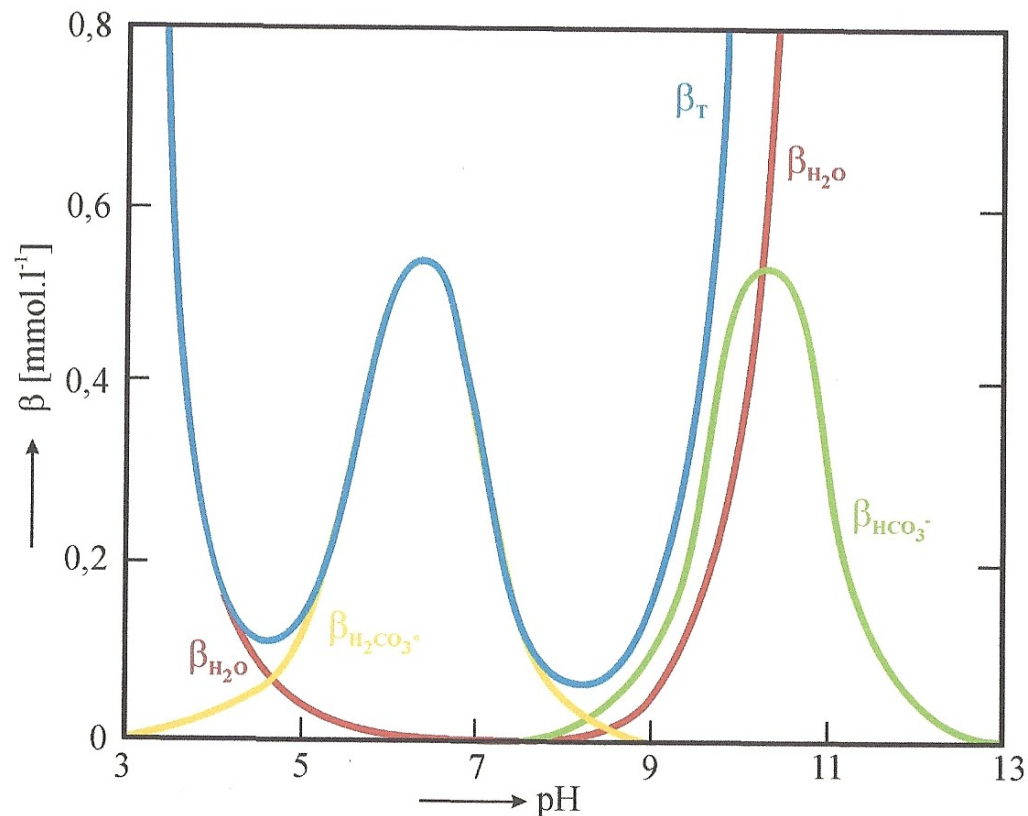
Maximální β :

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 β :

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



Vápenato-uhličitanová rovnováha

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

Je dána koncentracemi H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^-

K řešení je možné využít rovnice:

1) Disociačních konstant K_1 a K_2 kyseliny uhličitě

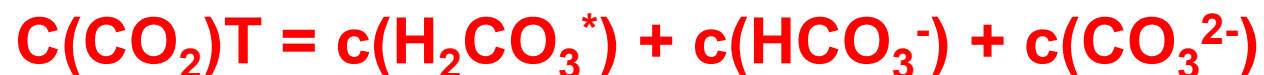
2) Součinu rozpustnosti $\text{CaCO}_3(\text{s}) - K_S$

3) Iontového součinu vody – K_w

4) Elektroneutrality

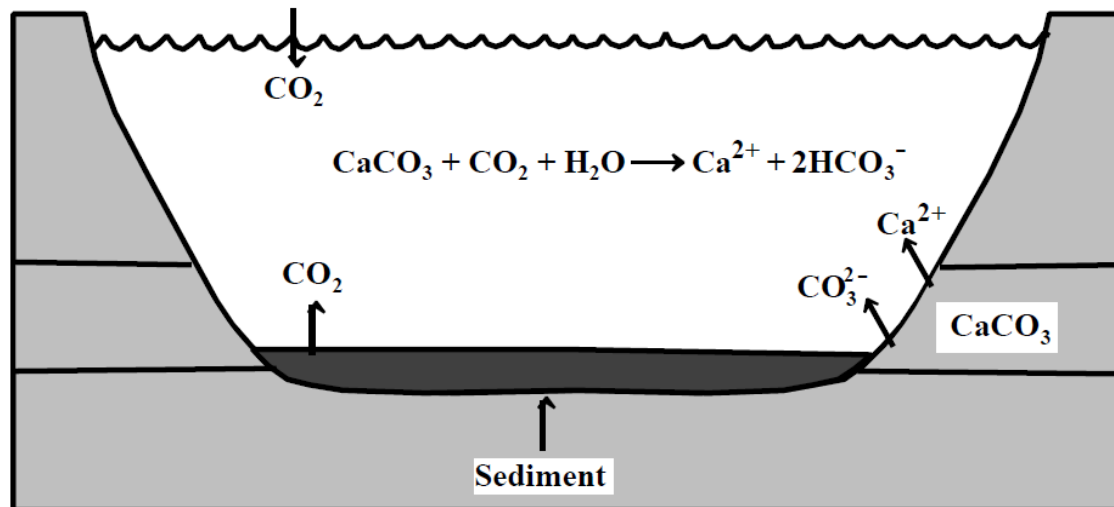
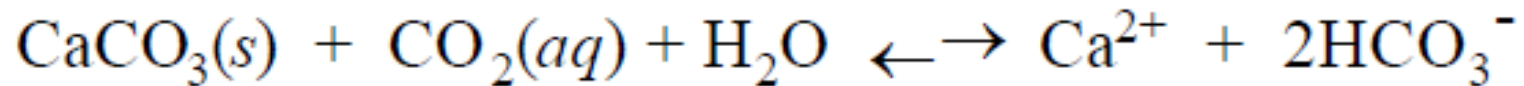
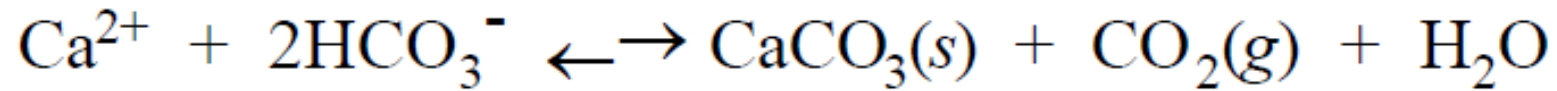


5) Analytických koncentrací



Dále závisí na teplotě a iontové síle vody.

Vápenato-uhličitanová rovnováha

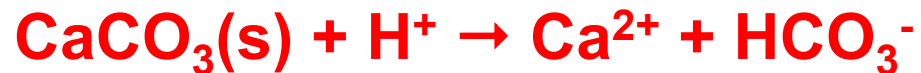


Vápenato-uhličitanová rovnováha

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 $c(\text{HCO}_3^-)$

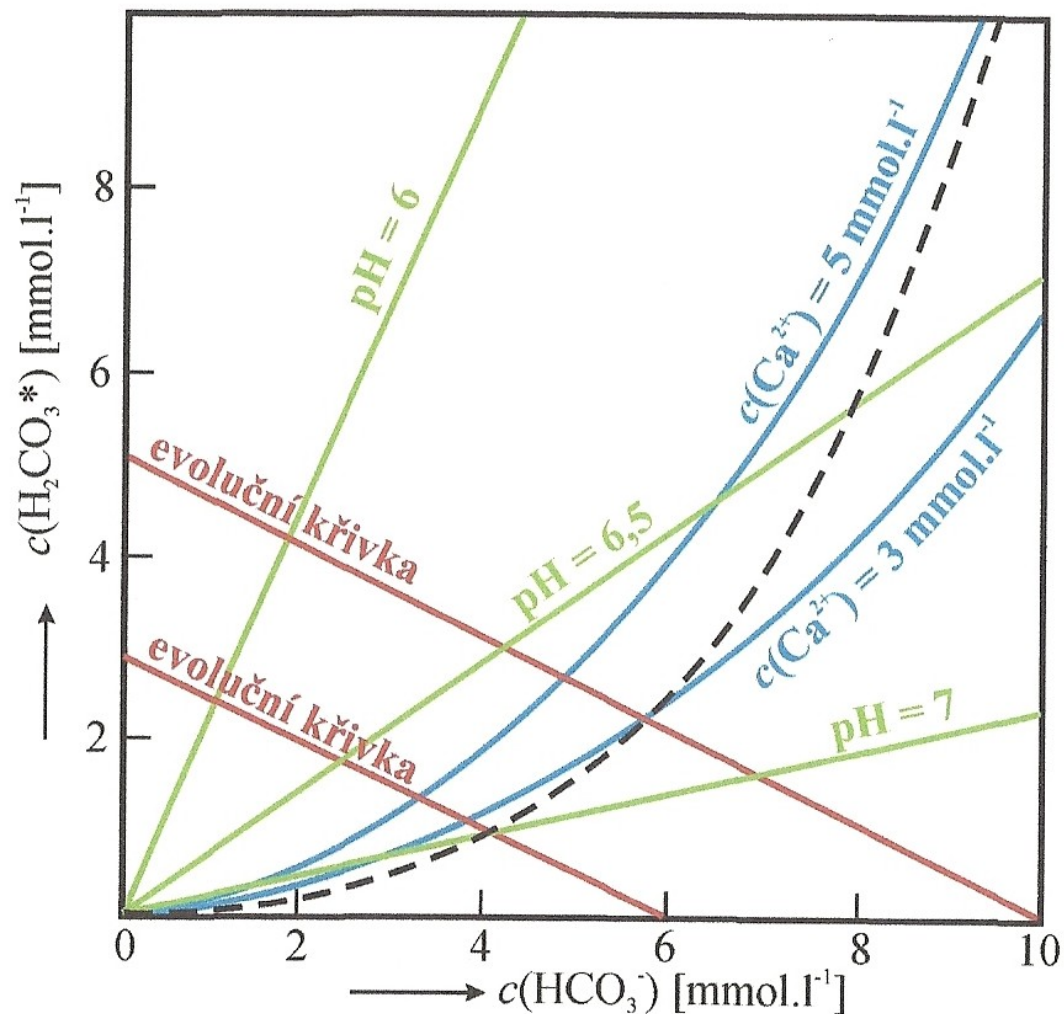
$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) < c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ - vylučování CaCO_3 z vody - **inkrustace**

$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) > c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ rozpouštění CaCO_3 – **agresivita**

Stabilní voda – nevylučuje se ani se nerozpouští 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_s – 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 pH_s' - rozpouštění nebo vylučování CaCO_3 je doprovázeno změnou koncentrací Ca^{2+} a HCO_3^- a iontové síly roztoku, do rovnice pro výpočet hodnoty 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 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)

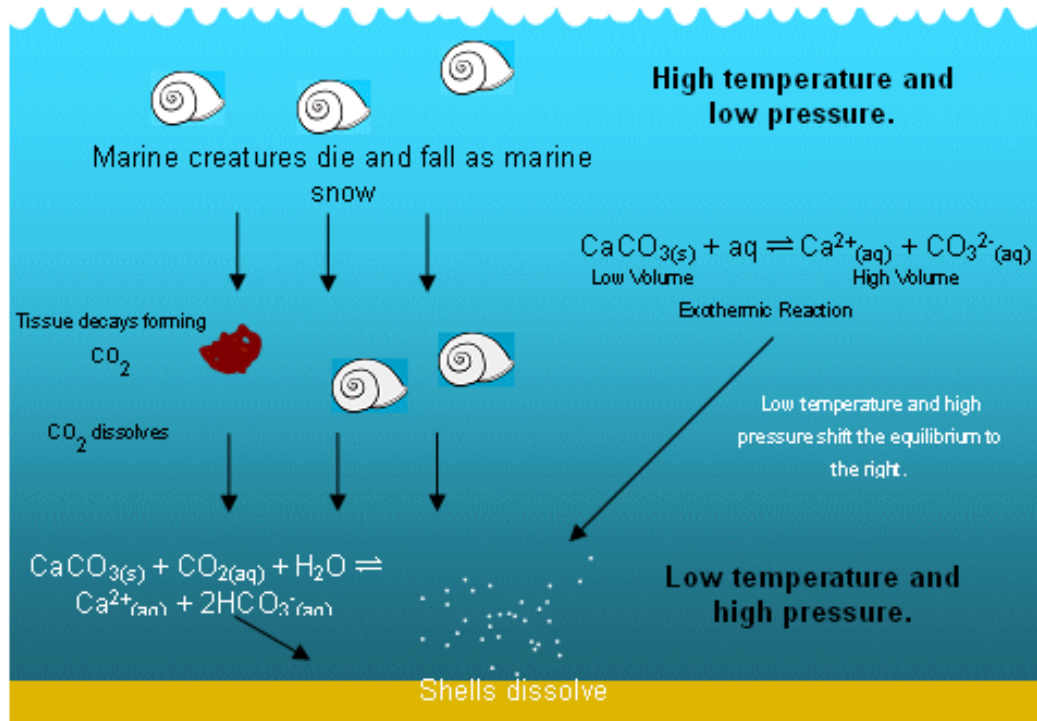
$I_s > 0$ – voda je inkrustující, vylučuje CaCO_3



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

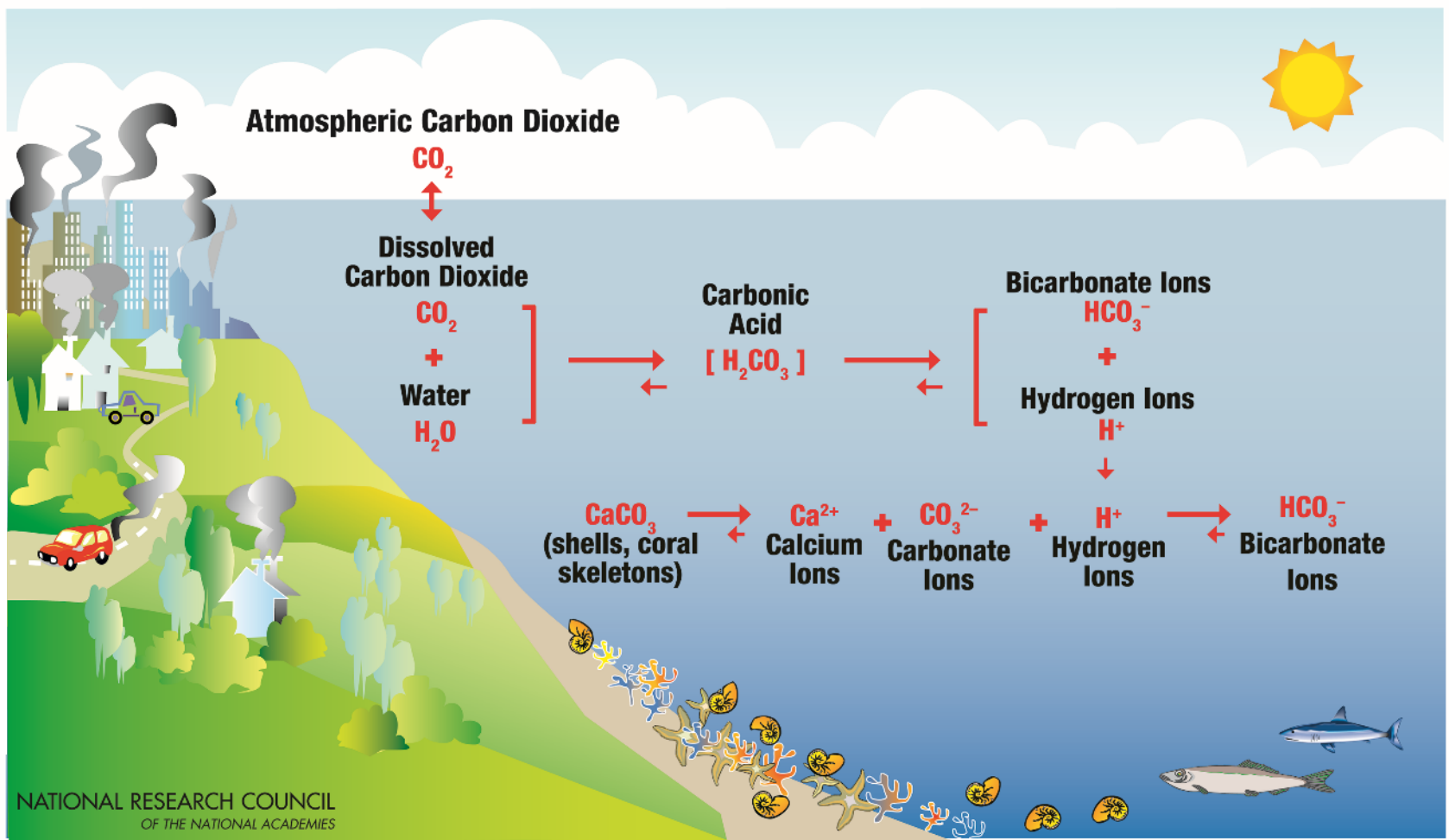
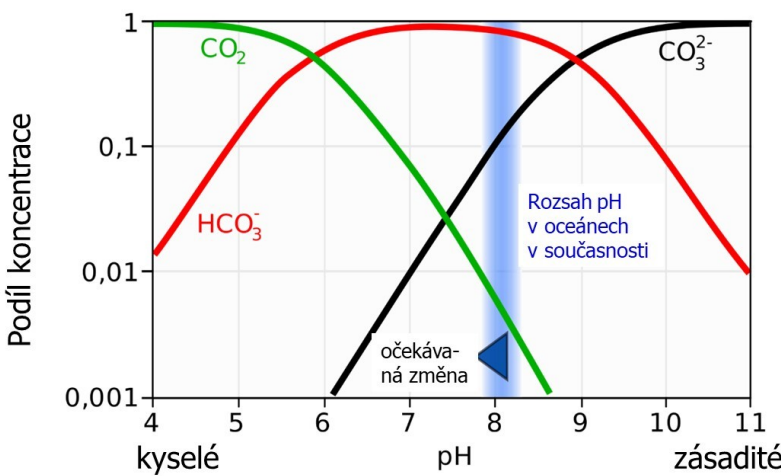


Nepřímé



Globální problém: Acidifikace oceánu

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



O kolik % vzroste koncentrace H^+ při poklesu pH z 8,19 na 8,05?

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

$$pH_1 = -\log H^+_1 = 8.19$$

$$pH_2 = -\log H^+_2 = 8.05$$

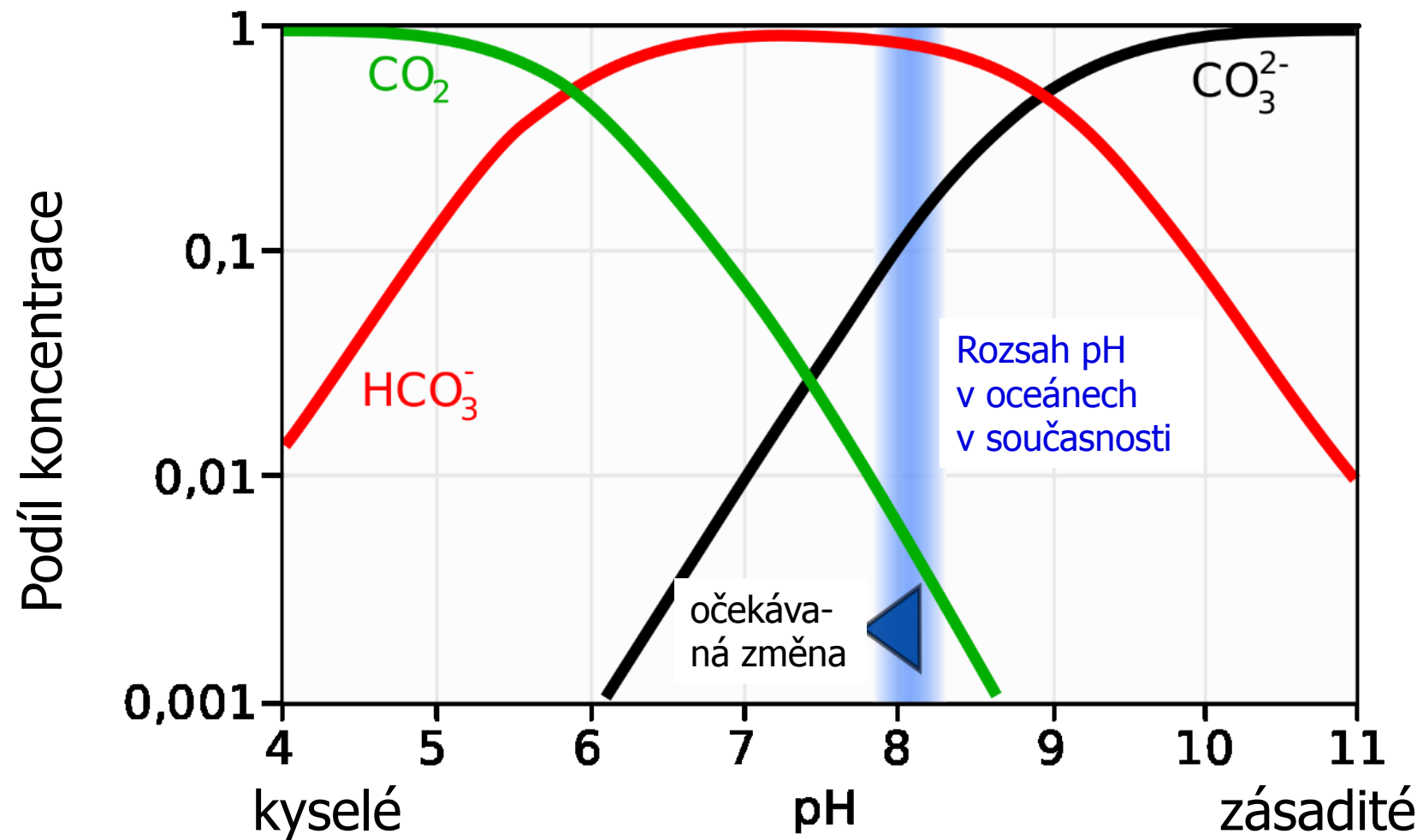
$$pH_1 - pH_2 = (-\log H^+_1) - (-\log H^+_2) = 0.14$$

$$\log(H^+_2 / H^+_1) = 0.14$$

$$(H^+_2 / H^+_1) = 10^{0.14} = 1.38 = 138\%$$

Vzroste o 38%

Acidifikace oceánu

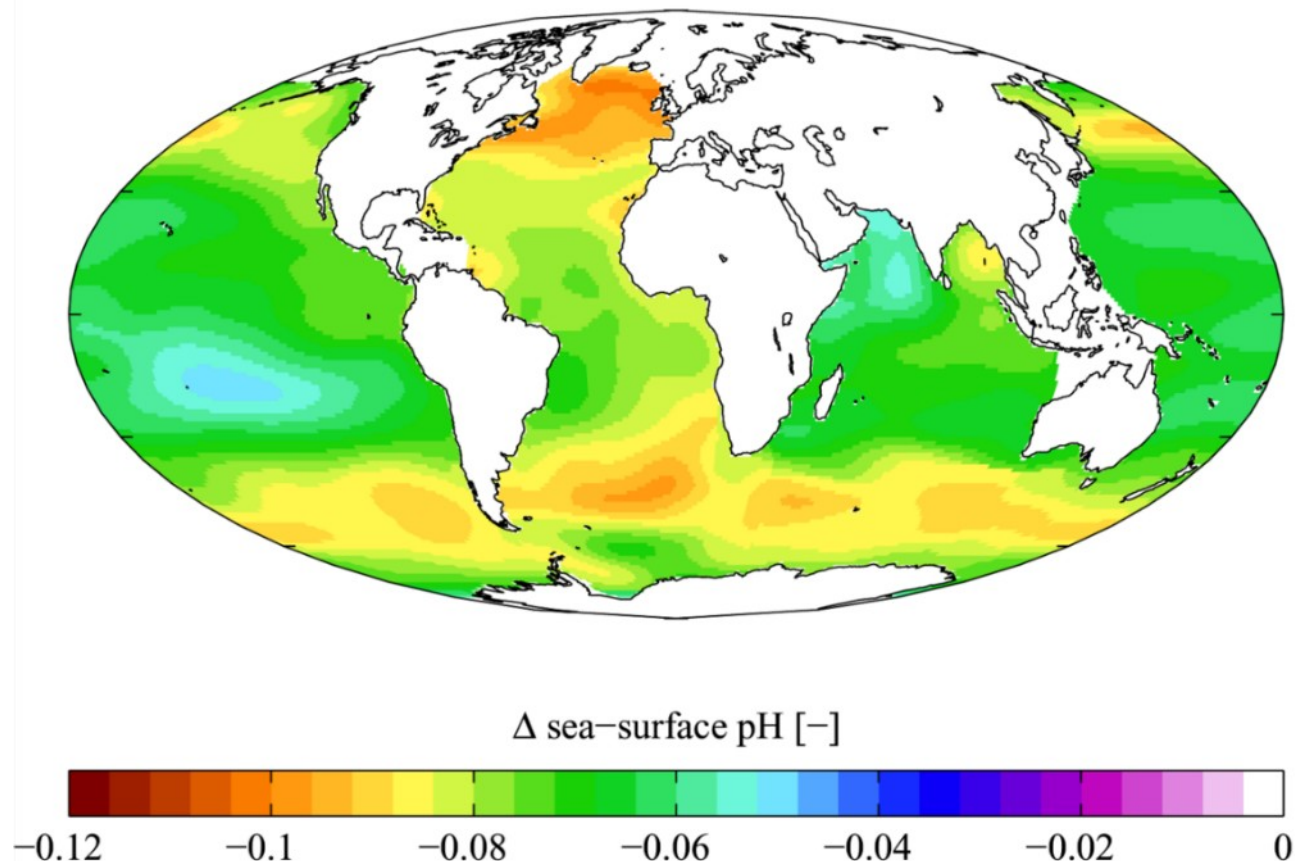


Globální problém: Acidifikace oceánu

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.



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 CaCO_3 v 1l vody (1 grain CaCO_3 per imperial gallon)

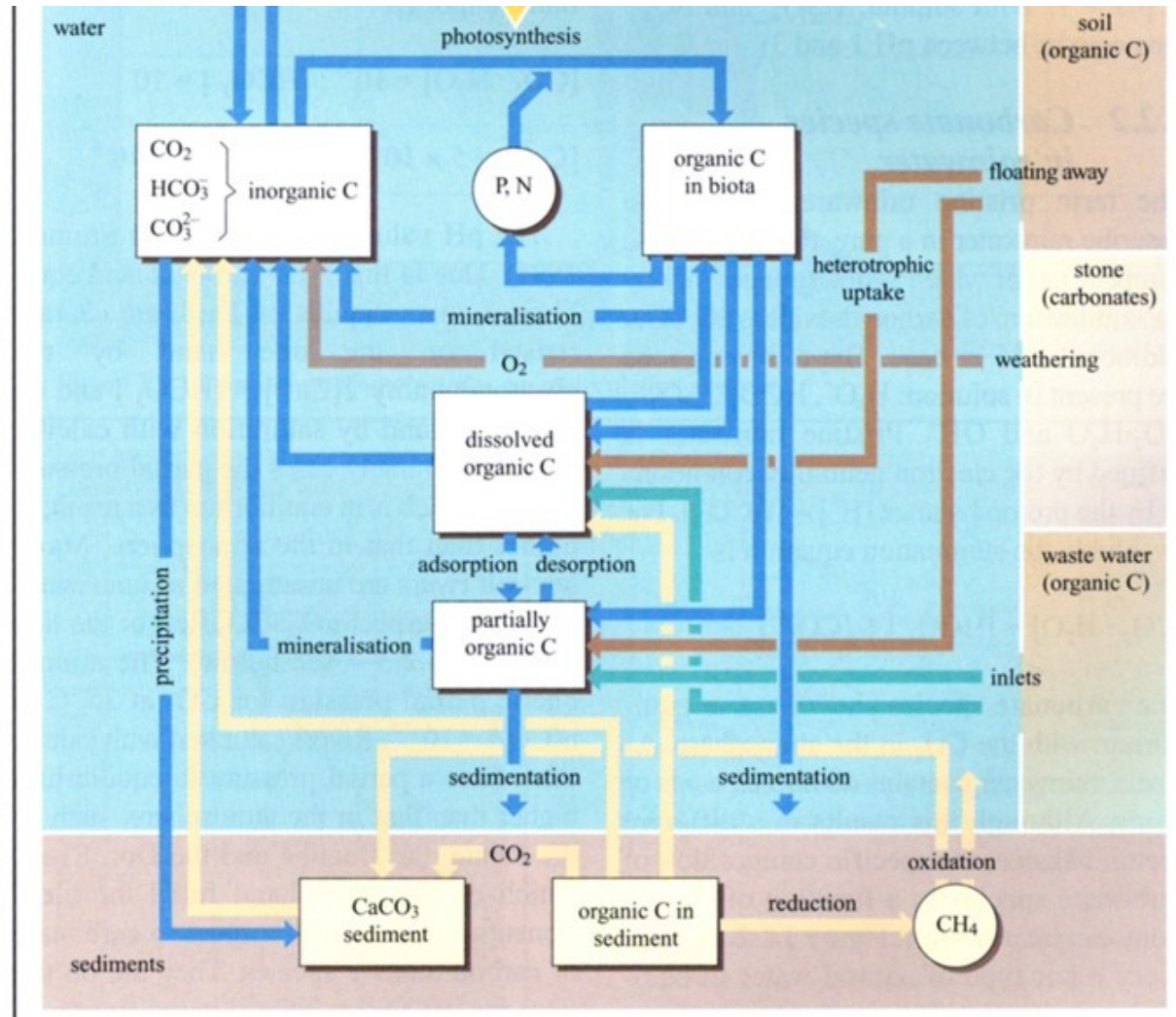
Francouzský stupeň = c 10 mg CaCO_3 v 1 l vody

Americký stupeň = c 1 mg CaCO_3 v 1 l vody

Miligramekvivalenty (milivaly, mval) v 1 l vody

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

Výskyt forem uhlíku ve vodním tělese

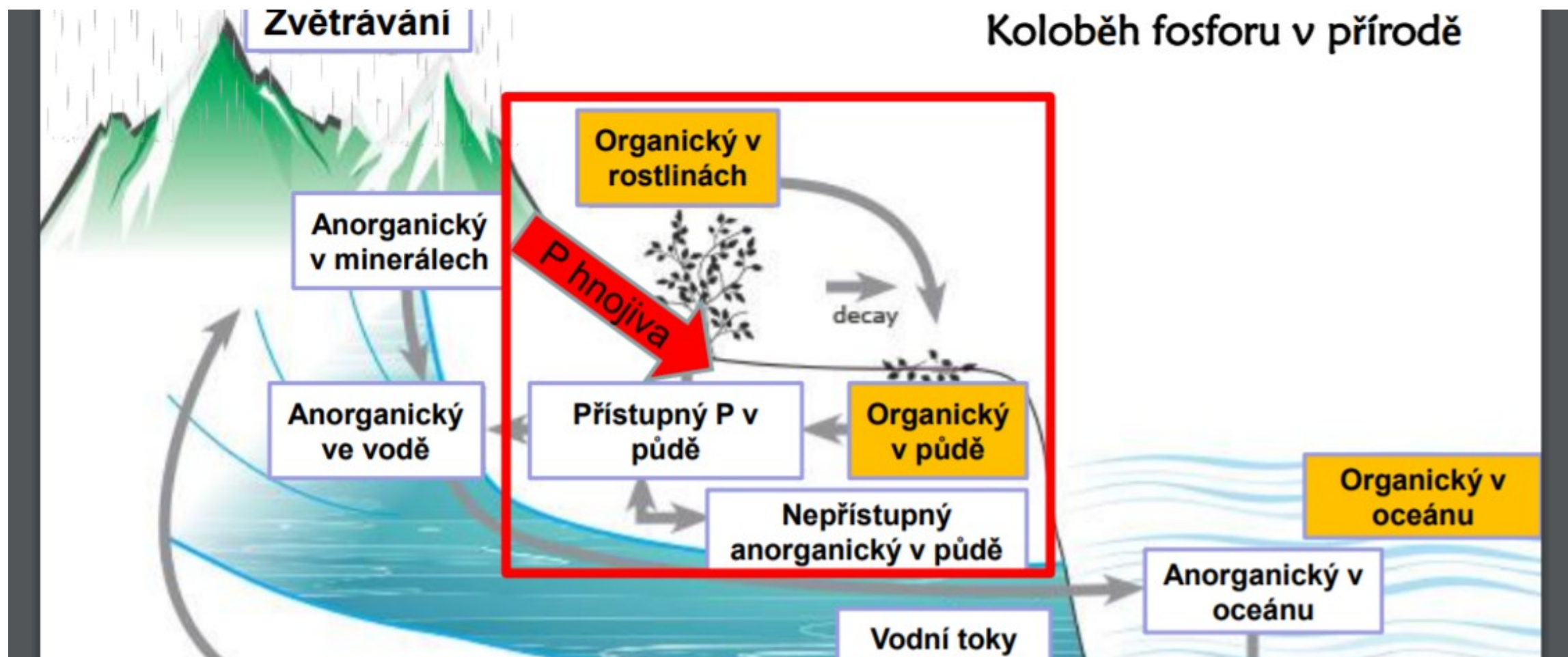


Živiny (nutrienty) ve vodách

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⁻¹ P_{celk}

Vodárenské toky – 0,15 mg l⁻¹

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

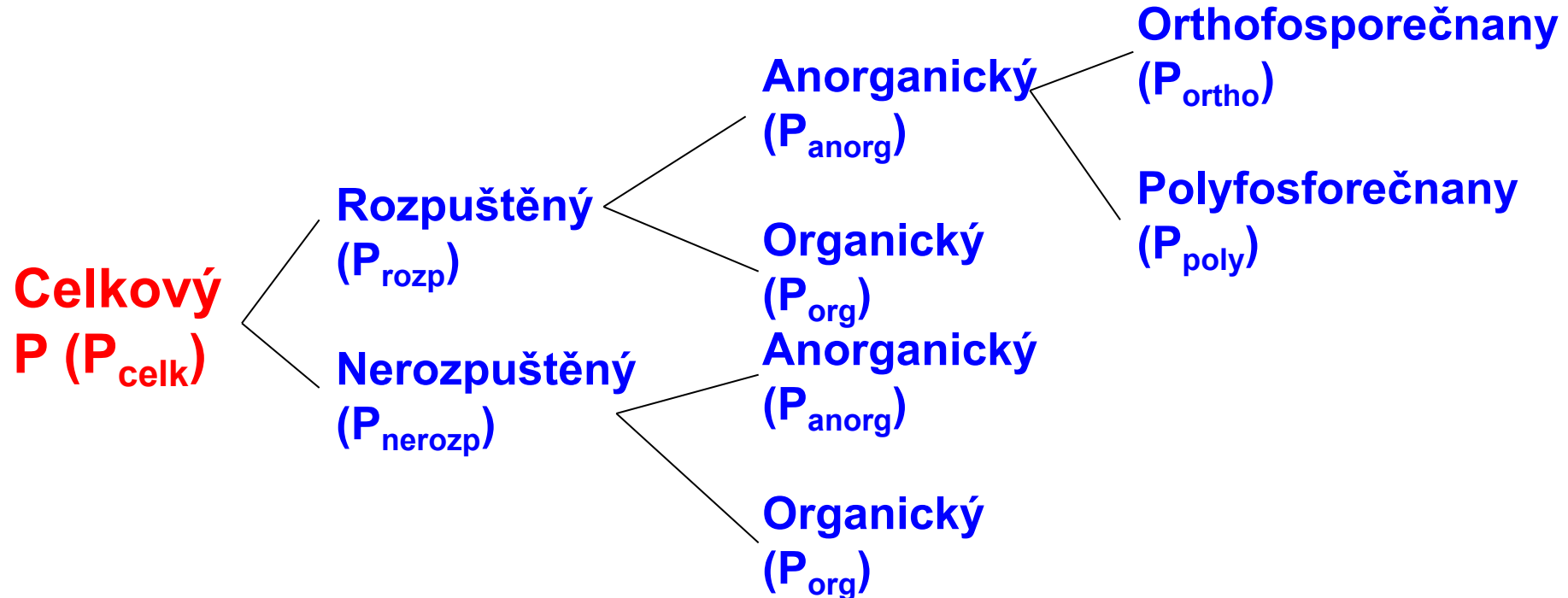


↪ Vivianit $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$



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_{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_{ortho}) + orthofosforečnany vázané na nerozpuštěných látkách

Nerozpuštěný fosfor (P_{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)

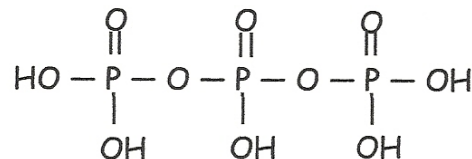
Formy výskytu P ve vodách

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.

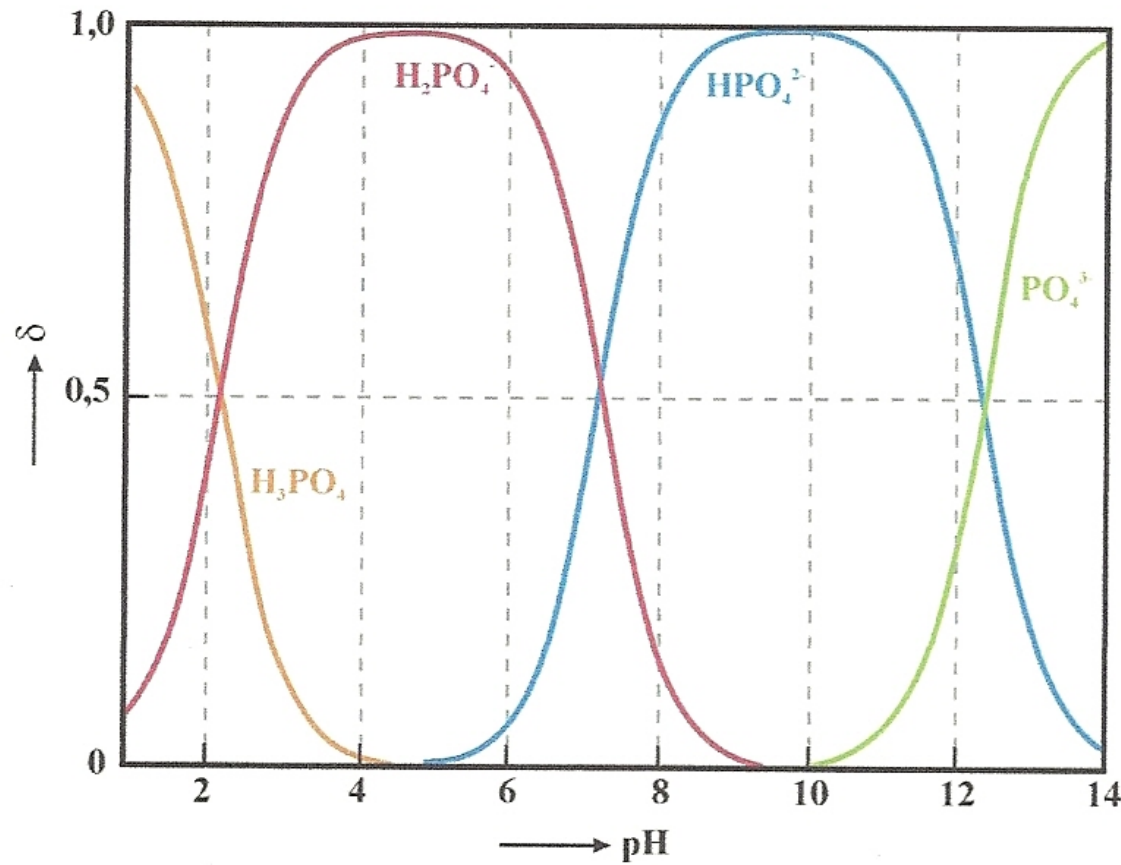
Dle struktury:

- 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

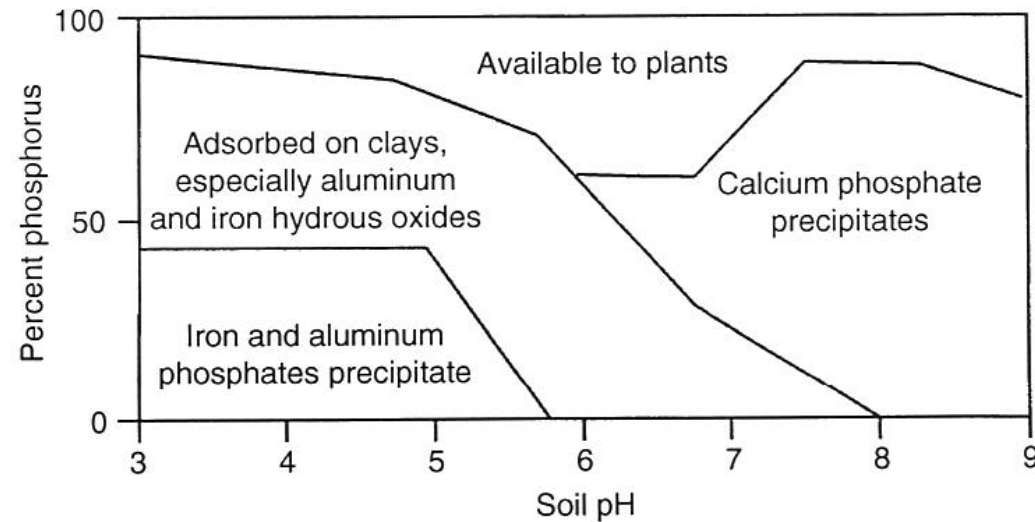


Distribuční diagram
 H_3PO_4 a jejich
iontových forem ($T = 25\text{ °C}$, $I = 0$)

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, H_3PO_4 is the dominant species.
- Between pH 2 and 7, H_2PO_4^- is the dominant species.
- Between pH 7 and 12, HPO_4^{2-} is the dominant species.
- Above pH 12, 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_{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 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 – AlPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , FeNH_4PO_4**
 - ↪ **Účinné ve slabě kyselém prostředí**, v alkalickém málo – hydrolyzují na hydroxidy
 - ↪ **Fe^{3+} soli hydrolyzují snáze než soli Al^{3+} a Fe^{2+}** - vylučování FePO_4 (s) a minimální zbytková koncentrace P při pH 4 až 5, pro 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 Al^{3+} solemi je účinnější** než Fe^{3+} solemi, pro dosažení nízkých zbytkových koncentrací P musí být soli ve značném přebytku
 - ↪ **Srážení Fe^{2+} solemi** v anoxických a anaerobních podmínkách (hypolimnium, dnové sedimenty)

Vlastnosti a význam P

2) **Srážení fosforečnanů Ca a Mg** – CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$,
 MgNH_4PO_4

↪ Účinné v **neutrální a alkalické oblasti**

↪ Komplikované zejména srážení 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, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 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 CaHPO_4 a hydroxyapatitu s kolísavým poměrem Ca:P – 1,33 – 2,00.

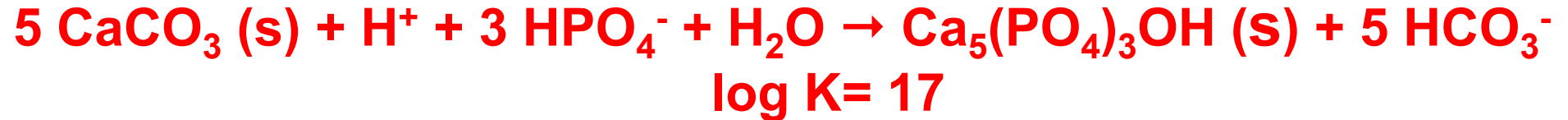
↪ CaHPO_4 postupně hydrolyzuje:



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 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 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** - $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{CaP}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$, MgP_3O_9^- , 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 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 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 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 (NH_3 , NH_4^+), kyanatany (CNO^-), kyanidy (CN^-)
- 0 – elementární dusík (N_2)
- +I – hydroxylamin (NH_2OH), oxid dusný (N_2O)
- +III – dusitanový dusík (NO_2^-)
- +V – dusičnanový dusík (NO_3^-)

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

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

Anorganicky vázaný dusík N_{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:

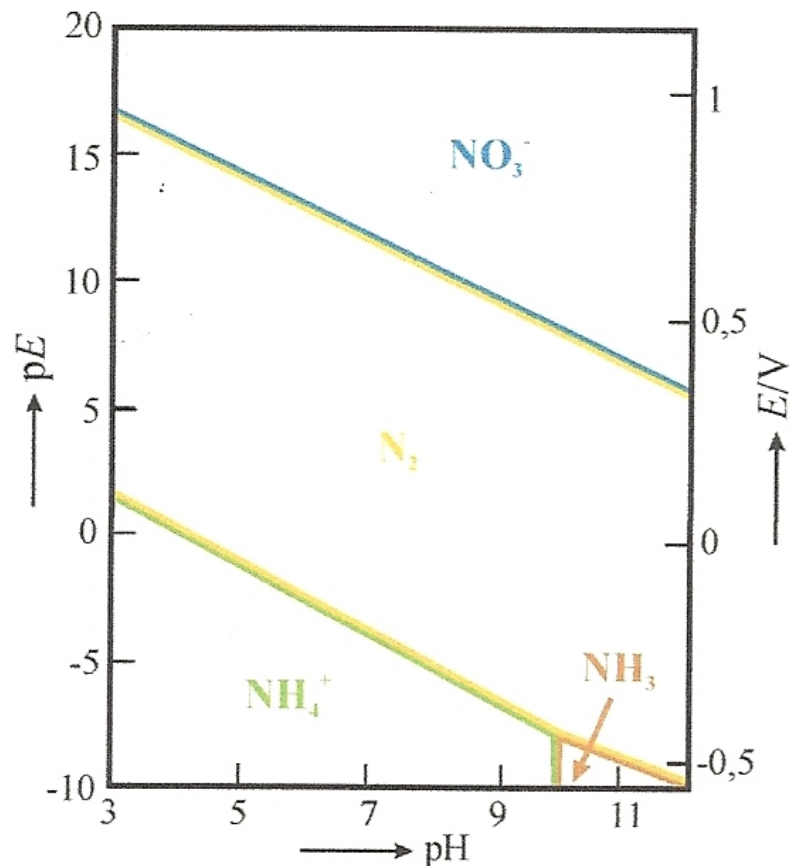
- ↪ Kyanidy
- ↪ Kyanatany
- ↪ Kyanokomplexy – například $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
- ↪ Amminkomplexy – například $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Formy organicky vázaného dusíku:

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

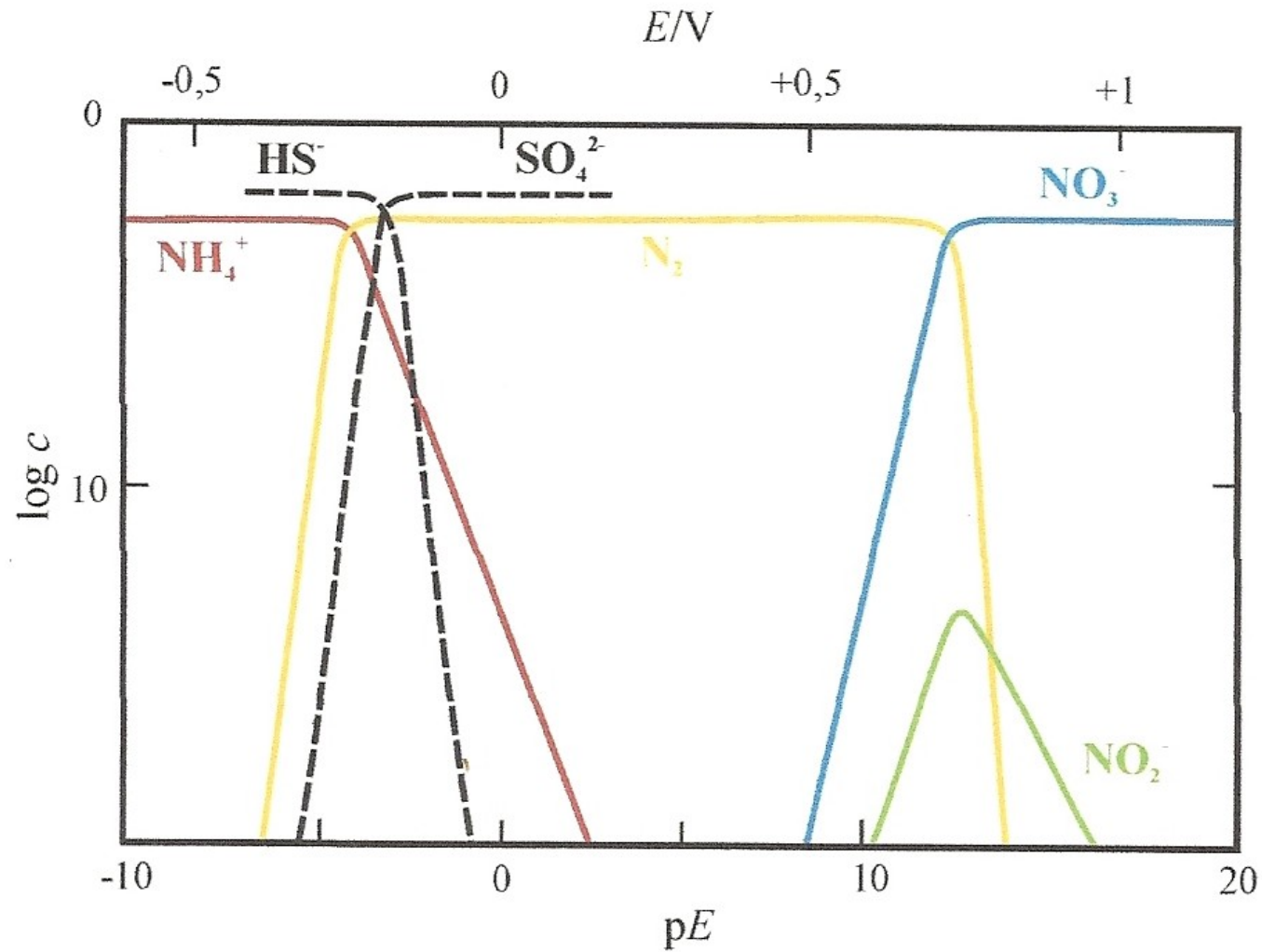
Biochemické a chemické přeměny N

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

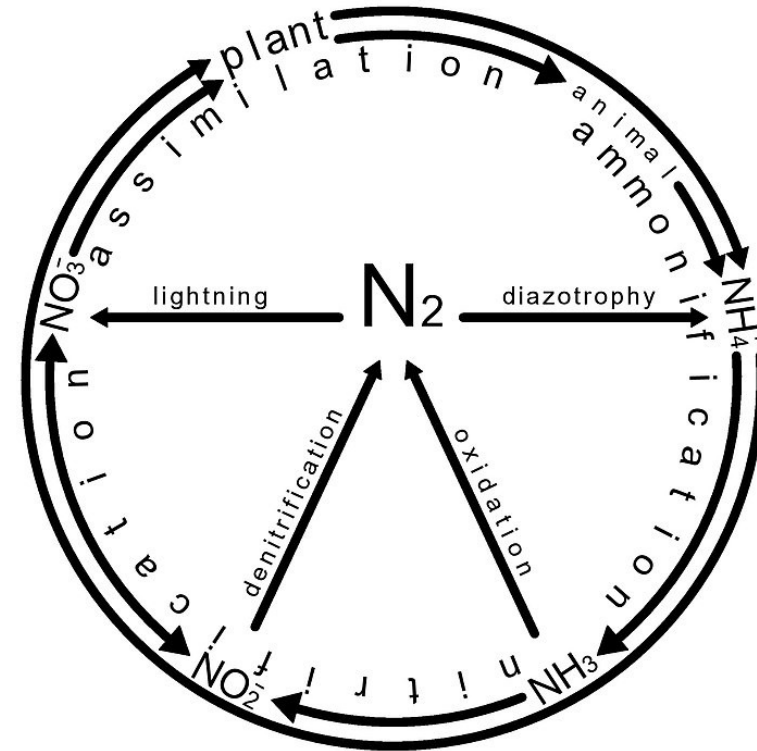
Procesy v koloběhu dusíku

- 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



Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Nitrifikace = biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany.

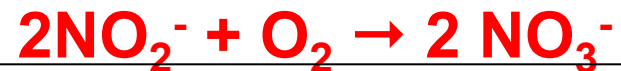
Probíhá v oxických podmínkách.

Způsobují ji chemolitotrofní nitrifikační bakterie – zdroj C je

CO₂, zdrojem energie je oxidace anorganických látek, rody

***Nitrosomonas* (část NH₄⁺ → NO₂⁻) a *Nitrobacter* (NO₂⁻ → NO₃⁻), probíhá**

tedy ve dvou stupních:



Vznikající energie se spotřebovává na syntézu nové biomasy.

Při oxidaci na dusitany – dochází k uvolňování H⁺ 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*.

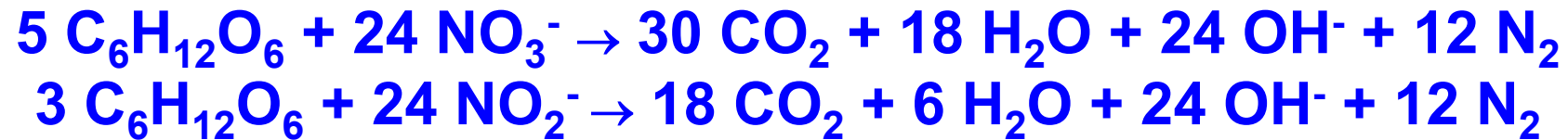
Oxidovaných forem dusíku mohou organismy využívat asimilačně nebo disimilačně.



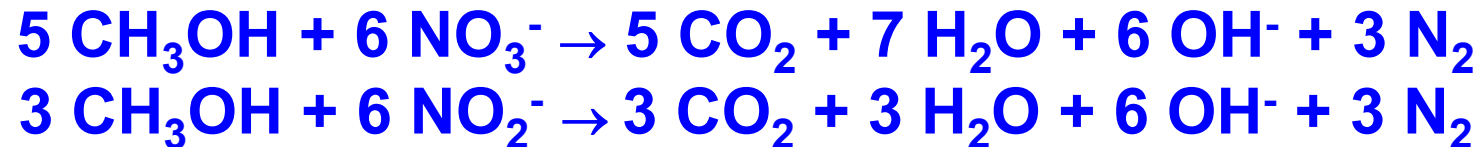
Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Schematicky je možné denitrifikaci popsat následovně:

Glukosa:



Methanol:

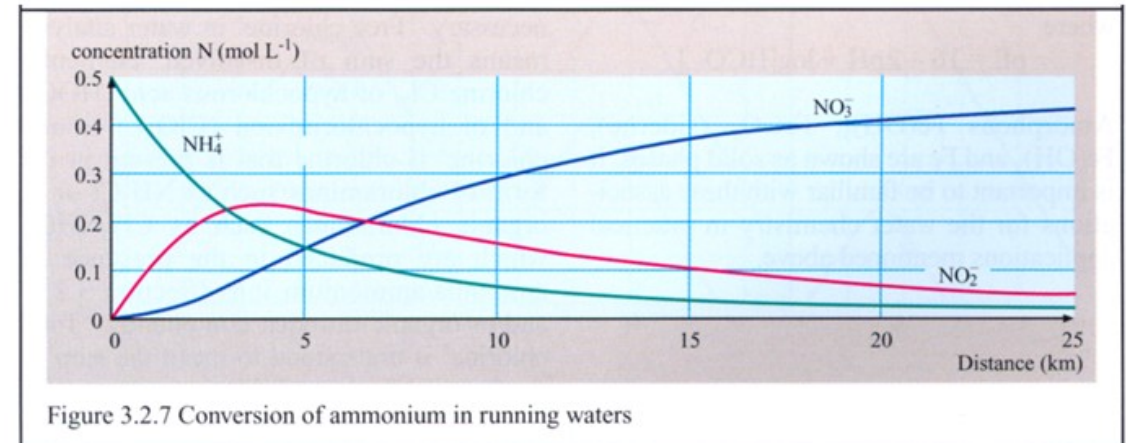
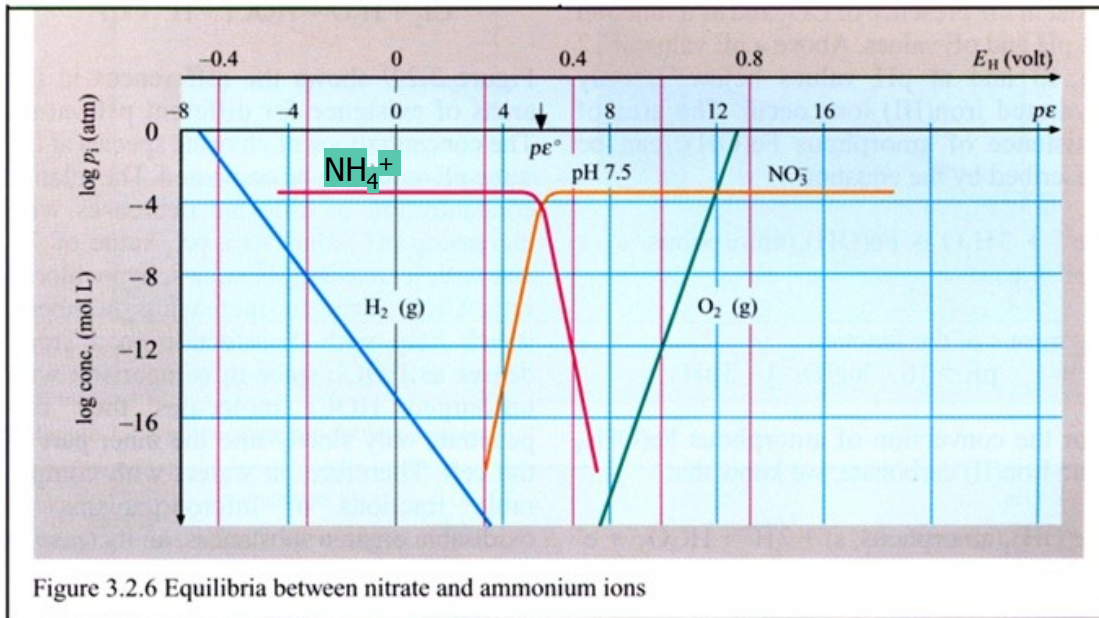


Při denitrifikaci dochází k **uvolňování OH⁻ iontů** – pH roste

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

Mohou vznikat i oxidy dusíku (N₂O), ale produkce N₂ **vždy** převažuje

Výskyt NH_4^+ a NO_3^- v závislosti na podmínkách prostředí



Amoniakální dusík (NH_3 , NH_4^+)

Geneze NH_3 , 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 Fe^{II} a Mn^{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 (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Formy výskytu NH_3 , NH_4^+ ve vodách:

Rozpuštěním NH_3 ve vodě vzniká hydrát, který přímo disociuje:



Disociace NH_4^+ je podporována zvyšující se teplotou.

Amminkomplexy

↪ Reakcí NH_3 s ionty kovů (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+)

↪ OV z galvanického pokovování

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

Výskyt (NH_3 , 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 MgNH_4PO_4 – chemické odstraňování fosforečnanů amonných solí z vody, možná příčina vzniku inkrustací v potrubí při anaerobních procesech

Výskyt NH_3 , NH_4^+ ve vodách

Amonný kation NH_4^+
Neiontová forma NH_3

Celkový amoniakální dusík:

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

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Podzemní voda – nízké koncentrace vyjma podzemních vod ropného původu, kontaminovaných fekáliemi nebo dusíkatými hnojivy.

Pitná voda – N_{amon} – setiny až desetiny mg l^{-1} – dle původu – podzemní méně, $\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ - průměrně setiny mg l^{-1}

Minerální voda – ropného původu až 100 mg l^{-1} N_{amon} – rozklad fosilní organické hmoty v anoxickém prostředí – Karlovarsko – desetiny mg l^{-1}

Povrchová voda – obvykle N_{amon} – do 1 mg l^{-1}

Mořská voda – desítky mg l^{-1} ve svrchních vrstvách, jednotky mg l^{-1} v hlubších vrstvách

Atmosférická voda - jednotky mg l^{-1} N_{amon} , desítky mg l^{-1} v průmyslových oblastech – srážkové vody jsou významným zdrojem sloučenin N v povrchových vodách.

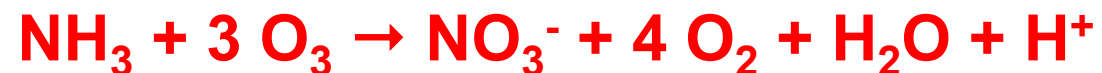
Splaškové OV – desítky mg l^{-1} – fekálie, moč, rozklad organických dusíkatých látek.

Průmyslové OV, odpady ze zemědělství - vysoké koncentrace – odpady ze silážování – až 400 mg l^{-1} ; močůvka – až $7\,000 \text{ mg l}^{-1}$, OV z nízkoteplotní karbonizace uhlí – jednotky g l^{-1}

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Vlastnosti a význam NH_3 , NH_4^+

- ↪ **Volný 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 %. 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 O_3 – alkalické prostředí (pH > 9), katalýza například MnO_2 za značného přebytku O_3 :



Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

- ↪ **Oxidace Cl_2** – jediné činidlo, kterým lze ve vodě amoniakální N snadno oxidovat – vznikají chloraminy a případně N_2 , N_2O a NO_3^-
- ↪ **Ionty 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 N_{amon} a pH – dochází k rozpouštění mědi za vzniku amminokomplexů:



Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Působí velmi toxicky na ryby – toxický účinek má pouze nedisociovaná molekula NH_3 , protože snáze proniká buněčnými membránami – LC_{50} u kaprovitých ryb – 1-1,5 mg l^{-1} ; akutní toxicita klesá u vod s vysokou koncentrací rozpuštěného O_2 .

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

Pitná voda – MH (NH_4^+) = 0,5 mg l^{-1} , NMH (volný NH_3) = 0,01 mg l^{-1}

Kojenecká a stolní voda – MH (NH_4^+) = 0,25 mg l^{-1}

Povrchové vody – N_{amon} 2,5 mg l^{-1} a volný NH_3 0,05 mg l^{-1} –
vodárenské toky 0,3 mg l^{-1}

Dusitany, NO_2^-

Geneze 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 NO_2^- :

Vzniká disociací kyseliny dusité:



pH > 5,5 – zcela převažují ionty NO_2^-

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

Nízká komplexační schopnost NO_2^- - ve vodě dobře rozpustné, vyjma 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⁻¹

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

Atmosférická voda po bouřce, železnatá a rašelinná voda
– desetiny mg l⁻¹

Splaškové OV – i přes 1 mg l⁻¹

OV ze strojírenského průmyslu (obrábění, kalení kovů) –
stovky mg l⁻¹

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 – NO_2^- jsou oxidovány na NO_3^- , redukovány na NO (g).

Silně alkalické prostředí – NO_2^- jsou redukovány až na 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 HNO_2 se sekundárními aminy v zažívacím traktu (některé jsou potenciálními karcinogeny):



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 (NO_2^-) = 0,1 mg l⁻¹

Kojenecká a stolní voda – MNH (NO_2^-) = 0,02 mg l⁻¹

Vodárenské toky – 0,02 mg l⁻¹

Ostatní povrchové vody – 0,05 mg l⁻¹

Dusičnany, 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 HNO_3
- ↪ Jednoduchý anion 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 NO_3^- v přírodní vodě je ovlivněna vegetačním obdobím – mimo vegetační období – v podzemních vodách je maximální koncentrace díky vyluhování z půd (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 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. N_2O

Vlastnosti a význam dusičnanů

- ↪ **Sorpční schopnost** oproti 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 (NO_3^-) = 50 mg l^{-1}

Kojenecká voda - NMH (NO_3^-) = 10 mg l^{-1}

Stolní voda - NMH (NO_3^-) = 25 mg l^{-1}

Povrchové vody – 11 mg l^{-1} N_{NO_3} , vodárenské toky – 3,4 mg l^{-1} N_{NO_3}

Dusičnany jsou **slabě toxické pro ryby** – toxické a letální účinky se projevují až při koncentracích nad 1 000 mg l^{-1}

Dusík

Zdrojem elementárního dusíku ve vodách je hlavně **atmosférický N₂**.

Tvorba také přímo ve vodě nebo v půdě **biochemickou denitrifikací NO₃⁻**.

Ve vodě méně rozpustný než O₂, ale má větší parciální tlak v atmosféře – vyšší koncentrace v povrchových vodách než O₂.

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 N₂ 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 N_2O o 0,2 – 0,3 %

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

Kyanidy, CN⁻

Geneze kyanidů

Ve vodách jsou většinou antropogenního původu – OV z:

- ↪ povrchových a tepelných úprav kovů
- ↪ tepelného zpracování uhlí
- ↪ výroby CaC₂
- ↪ 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⁻ 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⁻ - schopnost vytvářet komplexní kyanidy

Komplexní forma – kyanokomplexy – [Cd(CN)₄]²⁻, [Zn(CN)₄]²⁻, [Cu(CN)₄]³⁻, [Cu(CN)₄]²⁻, [Ni(CN)₄]²⁻, [Co(CN)₄]²⁻, [Hg(CN)₄]²⁻, [Ag(CN)₄]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ - 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 H₂SO₄ za přítomnosti ZnCl₂

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

Hlavní antropogenní hrozby ve vodách

Přímé



Nepřímé



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 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.

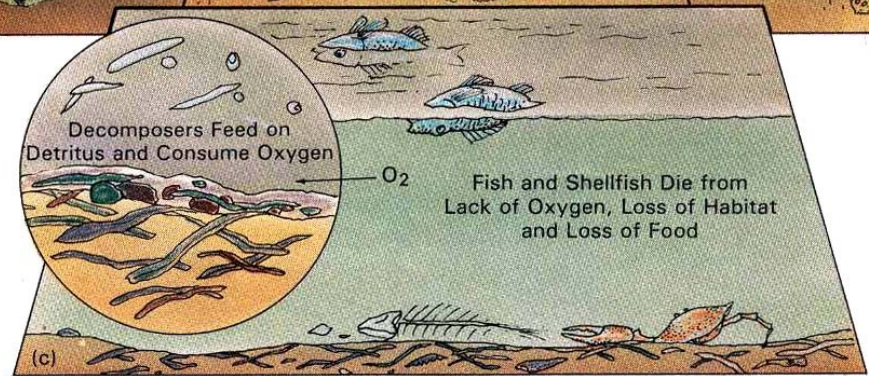
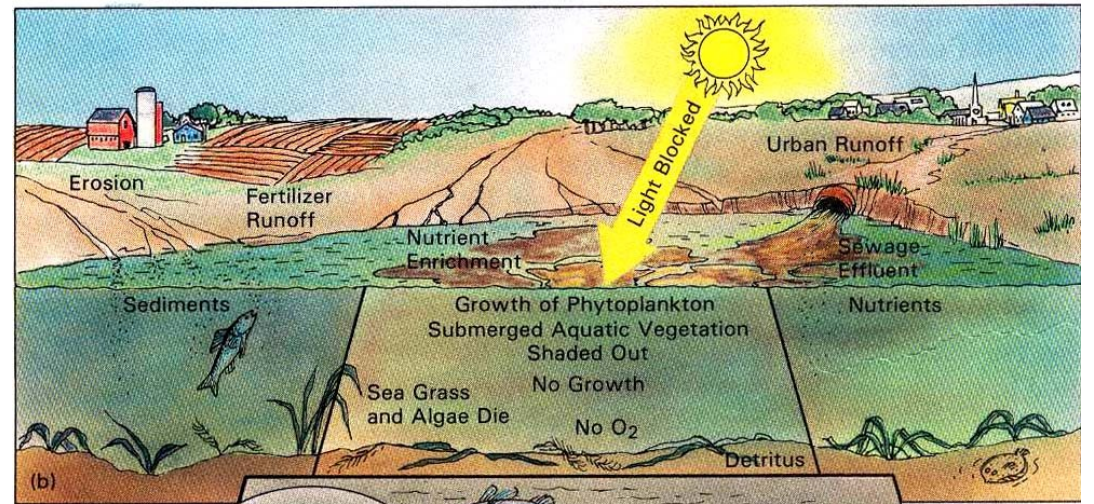
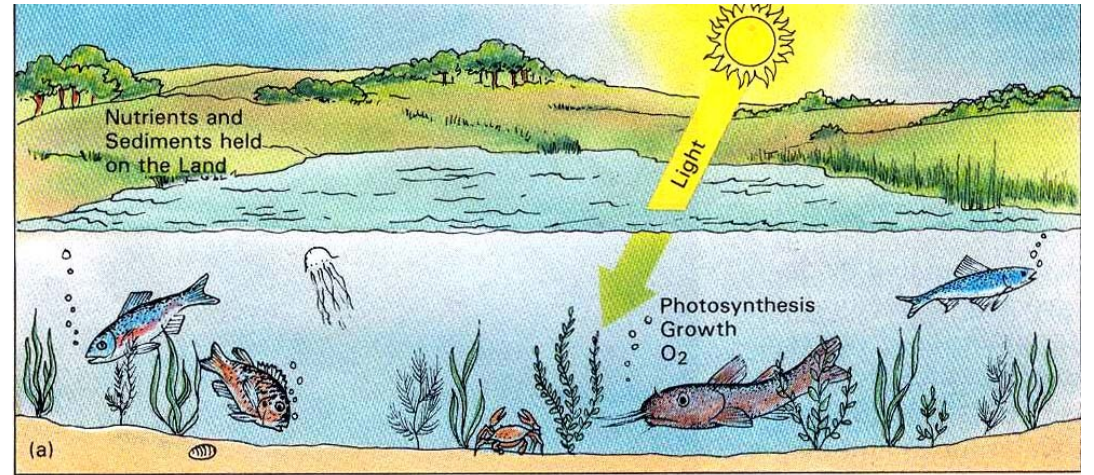
Ty neumožňují život vyšších forem života, voda je kalná, zapáchá, obsahuje **toxické produkty anaerobního rozkladu (H_2S , NH_3).**

Sekundární znečištění vod - eutrofizace

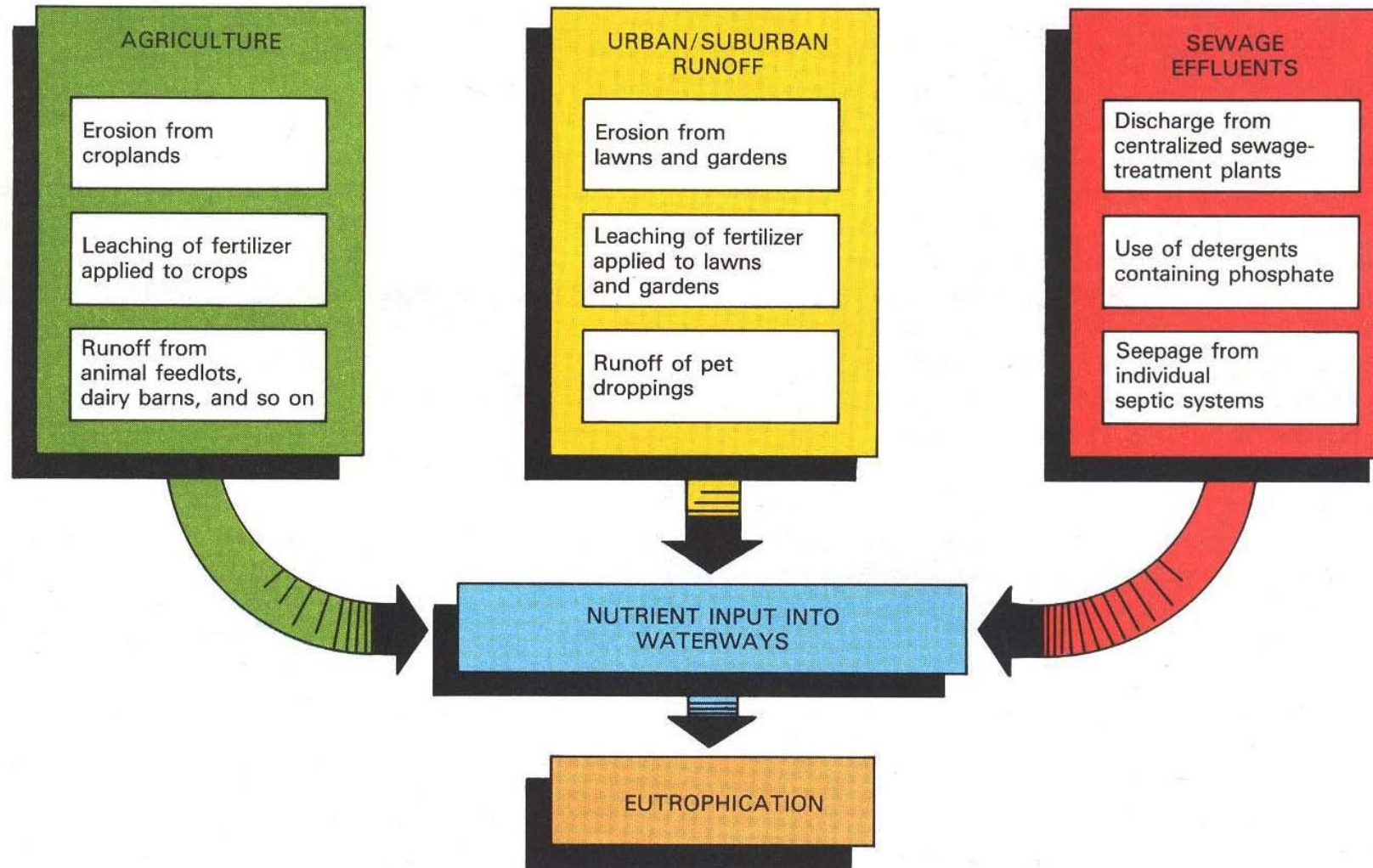
Přírodní - redukce objemu vody, zvětšování sedimentovaných nerozpuštěných podílů na dně (zásoby živin) - v rovnováze s rozpuštěnými anorganickými látkami.

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 CO₂** a jeho iontové formy – sinice a řasy jsou schopny získávat CO₂ i rozkladem hydrogenuhlíčanů.

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

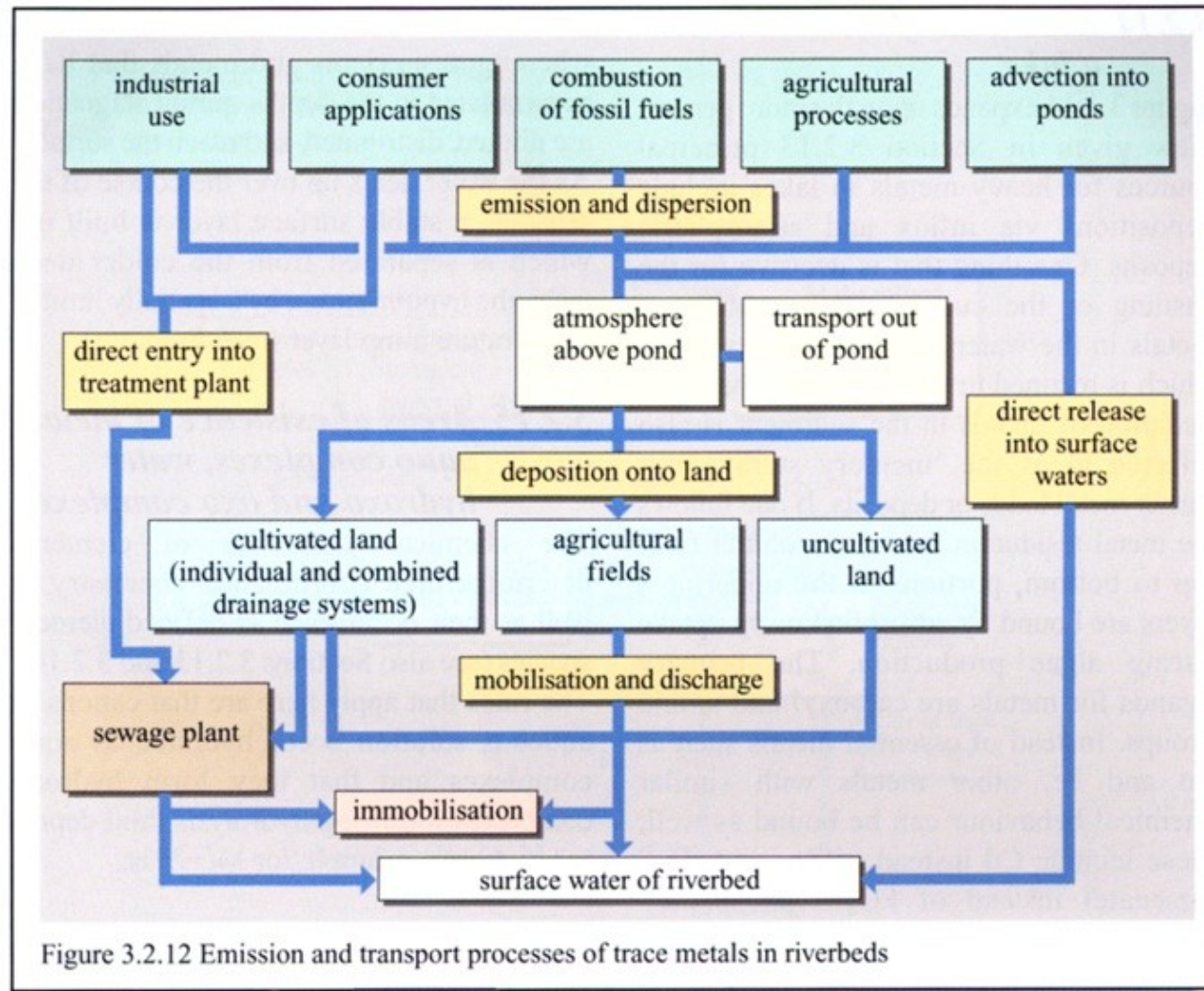
Výskyt kovů ve vodách závisí na/II:

remobilizačních procesech:

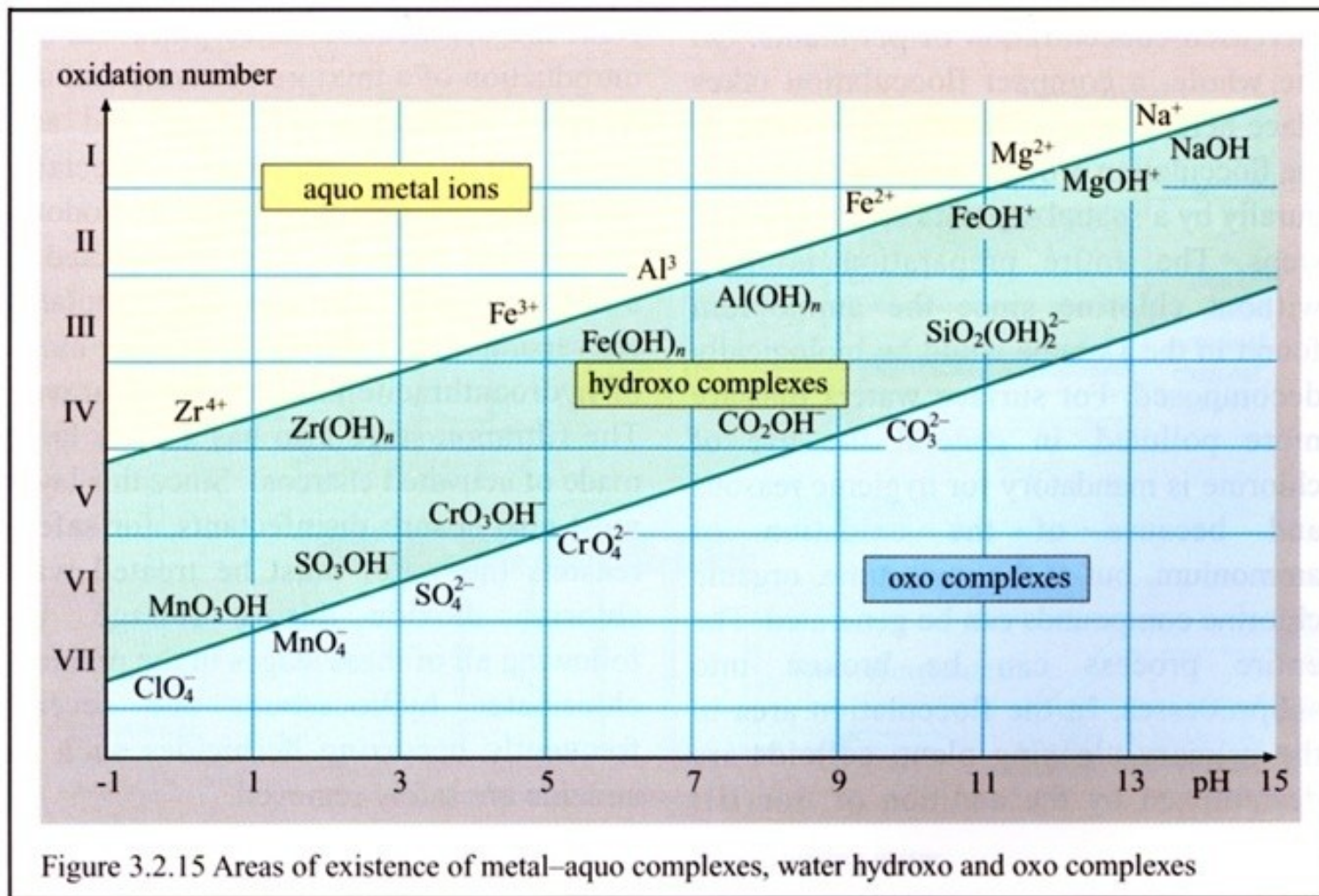
- ↪ přítomnosti komplexotvorných látek
- ↪ desorpci
- ↪ uvolňování z odumřelé biomasy
- ↪ rozpouštění při snížení hodnoty pH
- ↪ rozpouštění za redukčních podmínek

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

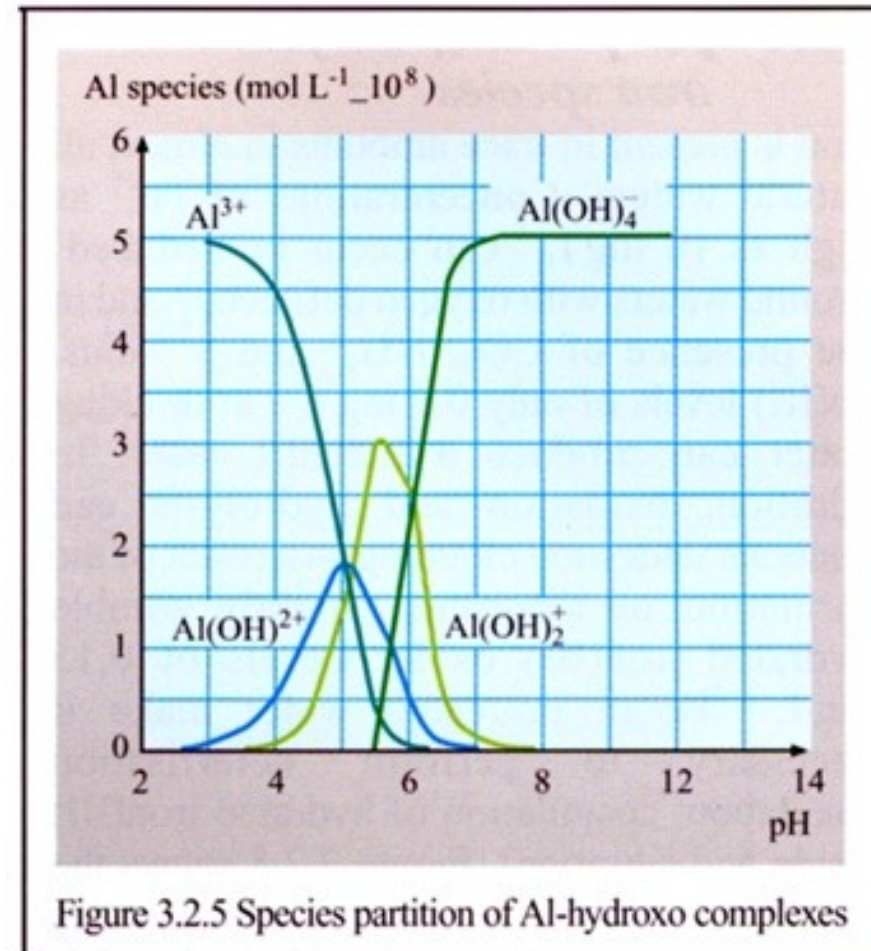
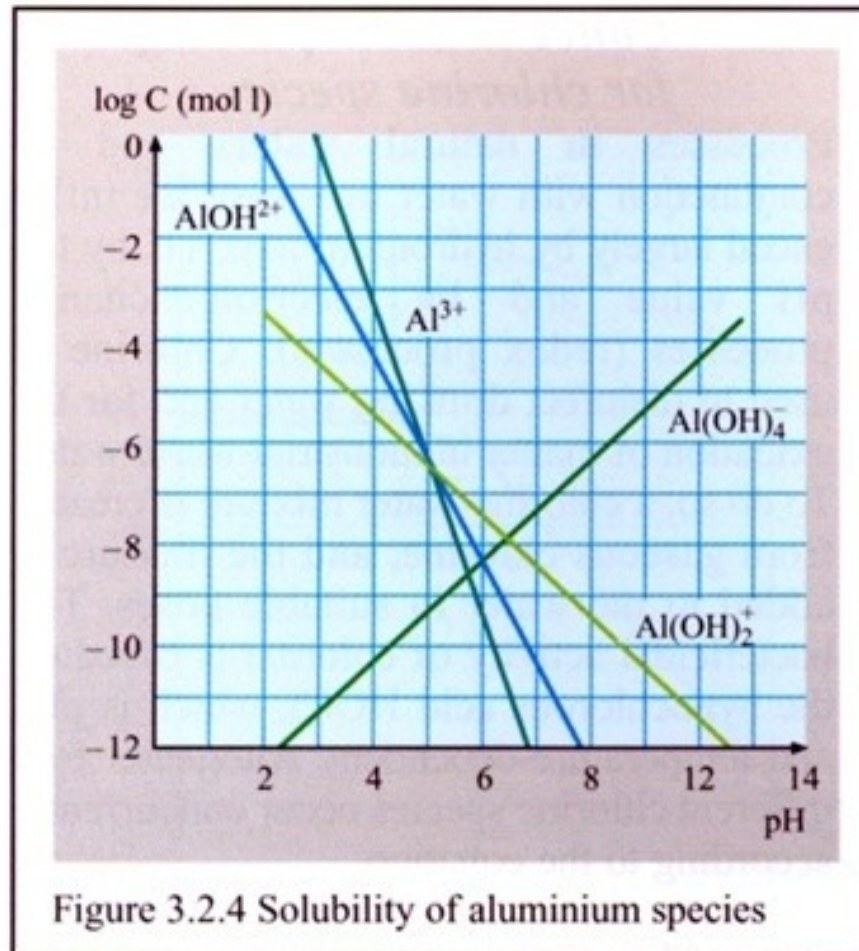
Povrchové vody – znečištění - kovy



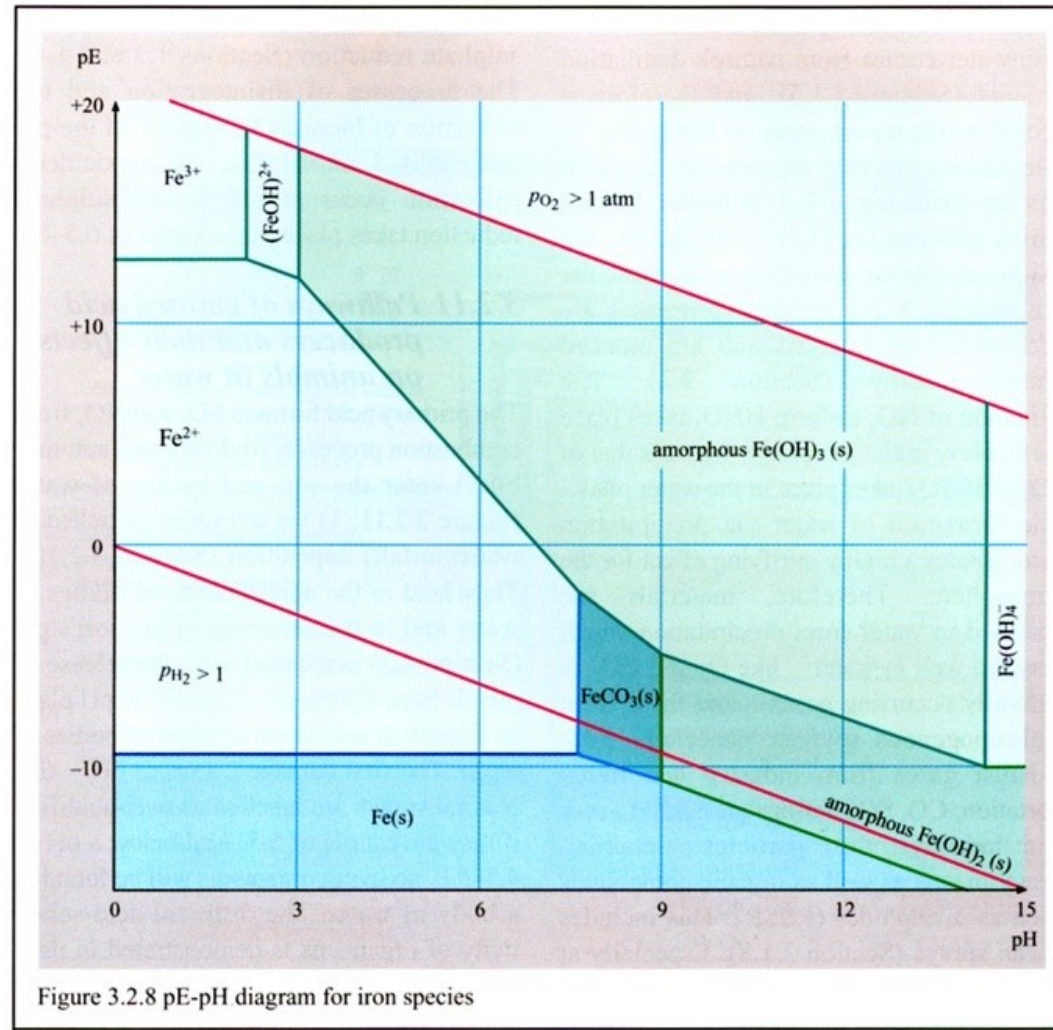
Oblasti existence akva komplexů kovů, hydroxo a oxo komplexů



Užití diagramů



pE-pH diagram železa ve vodě



Železo, Fe

K rozpouštění bez chemických reakcí téměř nedochází, je nutná přítomnost CO₂, huminových látek, případně H₂SO₄.

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



Rozklad pyritu – anoxické podmínky, vyšší obsah CO₂



Antropogenní zdroje:

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

Formy výskytu - Fe^{II} a Fe^{III}

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)²⁺, FeCO₃, FeS

Rozpuštěné formy:

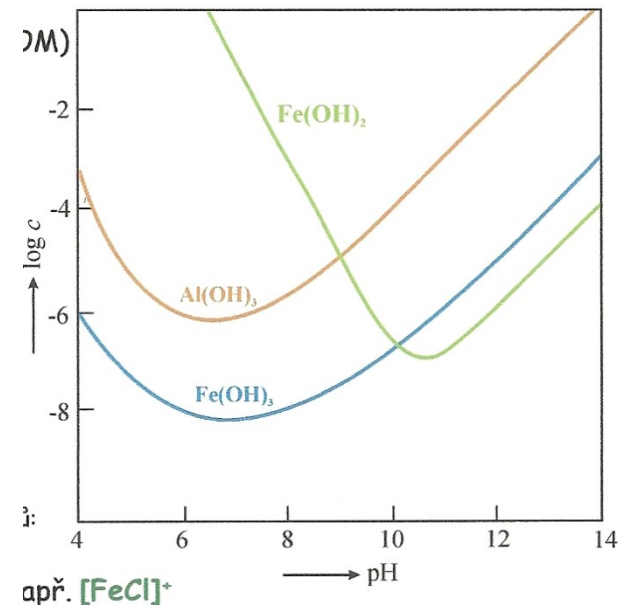
Vody s obsahem hydrogenuhličitánů: Fe²⁺, [Fe(OH)]⁺

V silně alkalickém prostředí – tvorba asociátů:

[Fe(OH)₂(aq)]⁰, [Fe(OH)₃]⁻

Kyselé pH: chloroželeznatany, například [FeCl]⁺

Síranové vody: [FeSO₄(aq)]⁰



Formy výskytu Fe – Fe^{III} – oxické prostředí

Hydrolýza Fe³⁺

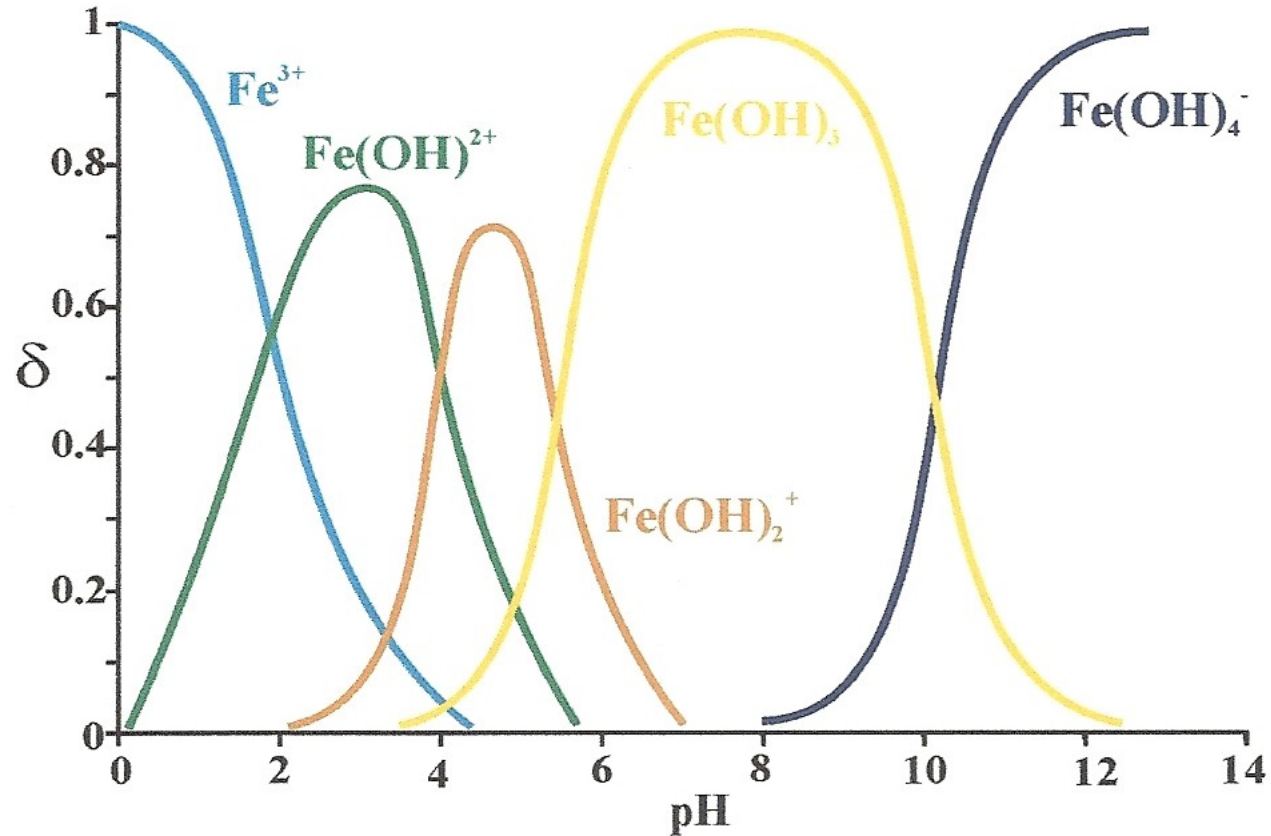
Tvorba mononukleárních hydroxoželezitanů v závislosti na pH a počáteční koncentraci Fe

Polymerační reakce vznik polynukleárních hydroxoželezitanů

Vznik koloidní sraženiny hydratovaného oxidu železitého Fe₂O₃.xH₂O (amorfní Fe(OH)₃)

Formy výskytu - Fe^{III}

Rozpuštěné formy – mononukleární hydroxoželezitany



Výskyt Fe ve vodách

Koncentrace Fe je obvykle větší než koncentrace Mn

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

Jarní/podzimní cirkulace – rozptýlení Fe^{II} do celého objemu – oxidace rozpuštěným kyslíkem na Fe^{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 (H_2S) a jeho iontové formy HS^- , S^{2-})

↪ Thiokyanatany (SCN^-)

↪ Elementární síra (S^0)

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

↪ Siřičitany (SO_3^{2-})

↪ Sířany (SO_4^{2-})



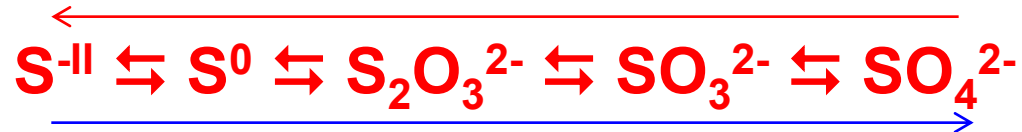
Obsah S v zemské kůře – 0,03 – 0,09 %

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

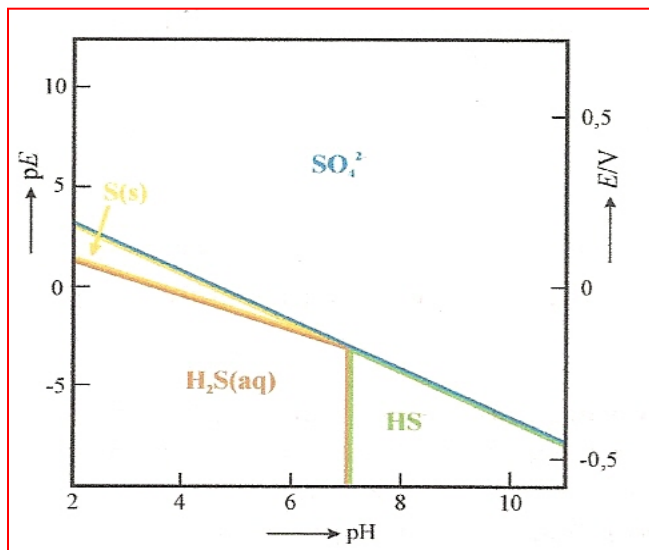
Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

- 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
- ↙ H₂S a jeho iontové formy
- ↙ Sírany

Nestabilní:

- ↙ Thiosíray
- ↙ Thiokyanatany
- ↙ Siřičitany

Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

H₂S 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 meziproductů:
 - **Elementární S**
 - **Thiosírany S₂O₃²⁻** - 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_x²⁻** (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 H_2S a 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, SO_4^{2-}

Geneze SO_4^{2-}

Hlavní minerály:

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



↪ **Anhydrit (CaSO_4)**



Antropogenní zdroje:

↪ **OV z moříren kovů**

↪ **Spalování fosilních paliv**

↪ **Městské a průmyslové exhalace s obsahem SO_2 a SO_3**

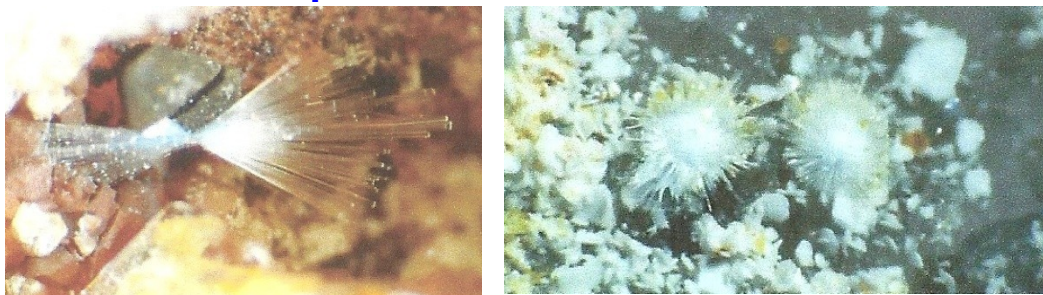
Formy výskytu síranů

Rozpuštěné:

- ↪ Síranový anion 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 BaSO_4 , 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⁻¹**
- ↪ **Atmosférická voda – jednotky mg l⁻¹ – desítky v průmyslových oblastech**
- ↪ **Mořská voda – průměrně 2 700 mg l⁻¹**
- ↪ **Důlní voda (těžba hnědého uhlí, naleziště sulfidických rud) – tisíce mg l⁻¹**
- ↪ **Minerální vody – až tisíce mg l⁻¹ – Šaratica cca 17 000 mg l⁻¹**

Sulfan a jeho iontové formy (H_2S , HS^- , 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 (H_2S , HS^- , S^{2-})

Ionty HS^- a S^{2-} :



Nedisociovaný H_2S – převládá v neutrální a slabě kyselé oblasti

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

Polysulfidy 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

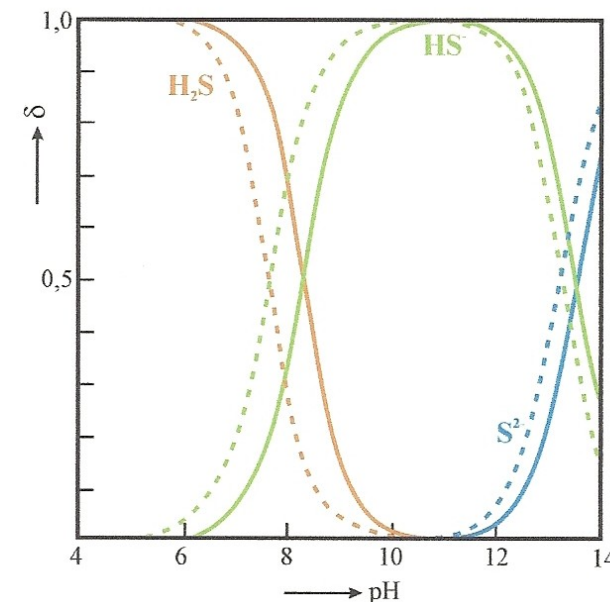
Sulfan a jeho iontové formy (H_2S , HS^- , S^{2-})

Vznik chemickou reakcí příslušných složek, v přírodních vodách často 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 H_2S
- ↪ Slabě alkalické prostředí – převaha HS^-
- ↪ Velmi zásadité prostředí – převaha 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_2S a jeho iontových forem
- **Sulfidické (sirné, sulfátové) minerální vody** – minimálně 1 mg l^{-1} sulfidické S – Piešťany – 10 mg l^{-1}
- **Minerální vody ropného původu** – stovky mg l^{-1} sulf. S – lázně Smrdáky – 500 mg l^{-1}
- **Povrchové vody** – zřídka a jen v malých koncentracích (dna hlubokých nádrží, zahnívajících sedimenty, anaerobní podmínky) – desetiny mg l^{-1} sulf. S
- **Splašková voda** – při anaerobních podmínkách – jednotky mg l^{-1} – v teplém období i kolem 10 mg l^{-1}
- **OV z tepelného zpracování uhlí** – až jednotky g l^{-1} , z textilního průmyslu, z výroby sulfátové celulózy

Vlastnosti a význam sulfanu a jeho iontových forem

H₂S velmi dobře rozpustný ve vodách – rozpustnost závisí na pH

Negativní vlastnosti sulfidické S (pach, toxicita) jsou způsobeny nedisociovaným H₂S, 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

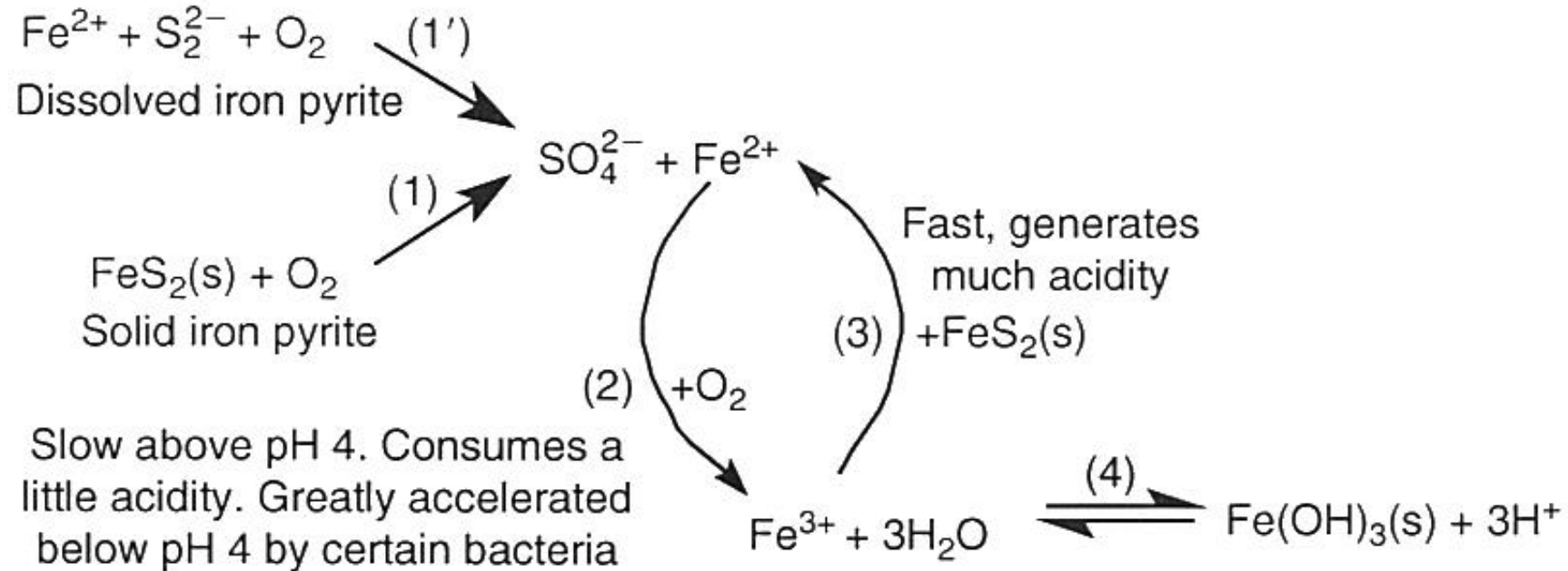
Silně jedovatý pro ryby a vodní organismy – letální již desetiny až jednotky mg l⁻¹

Koroze betonu – stovky mg l⁻¹

Pitná, kojenecká a stolní voda – volný H₂S 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, SO_3^{2-}

Geneze 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 SO_3^{2-}

Ionty SO_3^{2-} a HSO_3^- nebo nedisociovaná H_2SO_3 v závislosti na pH

Neutrální prostředí – SO_3^{2-} a HSO_3^- - zastoupení v poměru 1:1

Siřičitany netvoří komplexní sloučeniny

Thiokyanatany, 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 (1 g l^{-1})

Vlastnosti a význam SCN⁻:

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

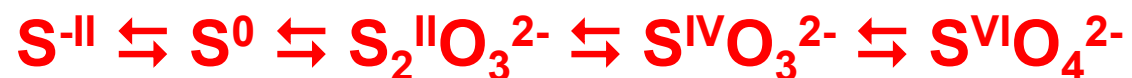
Nestabilita, snadná biologická a chemická přeměna, malá toxicita, řídký výskyt – důvod proč **nejsou stanoveny limity pro vody.**

Elementární síra, S⁰

Částečně rozpustná ve vodě – nasycený roztok cca 160 µg l-1.

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:

