

Amoniakální dusík

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

Závislost mezi pH, teplotou a procentickým obsahem toxické formy (NH₃) amoniakálního dusíku.

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

Amoniakální dusík

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

Amoniakální dusík

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

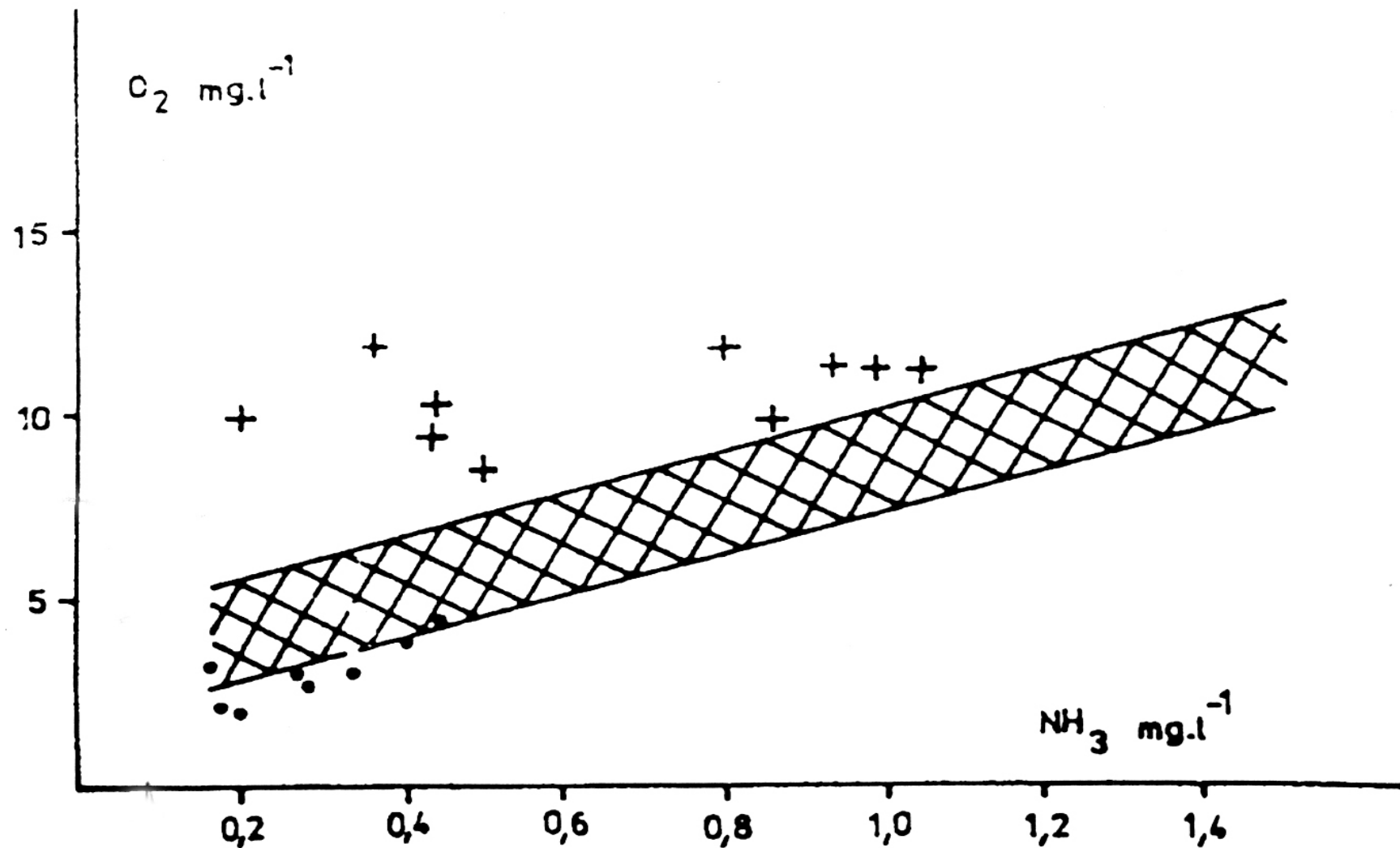
Amoniakální dusík

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

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

Amoniakální dusík

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



• případy hynutí ryb

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



letální hranice nedisociovaného amoniaku

Amoniakální dusík

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

Amoniakální dusík - stanovení

- Amonné ionty reagují v alkalickém prostředí s Nesslerovým činidlem za vzniku charakteristických žlutohnědě zbarvených roztoků. Intenzita vzniklého zbarvení je v určitém rozmezí úměrná koncentraci amonných iontů.
- Postup: K 50 ml vzorku se přidá 1 ml Seignetovy soli (50% roztok vinanu sodno-draselného) a 1 ml Nesslerova činidla (100g HgI_2 + 70g KI + 160 g NaOH do 1 litru).
- Směs se promíchá a po 15 minutách se měří absorbance při vlnové délce 425 nm.
- HgI_2 je velmi špatně rozpustný a vysoce toxický!
- Při vyšší koncentraci amonných iontů se vzorek musí ředit destilovanou vodou.

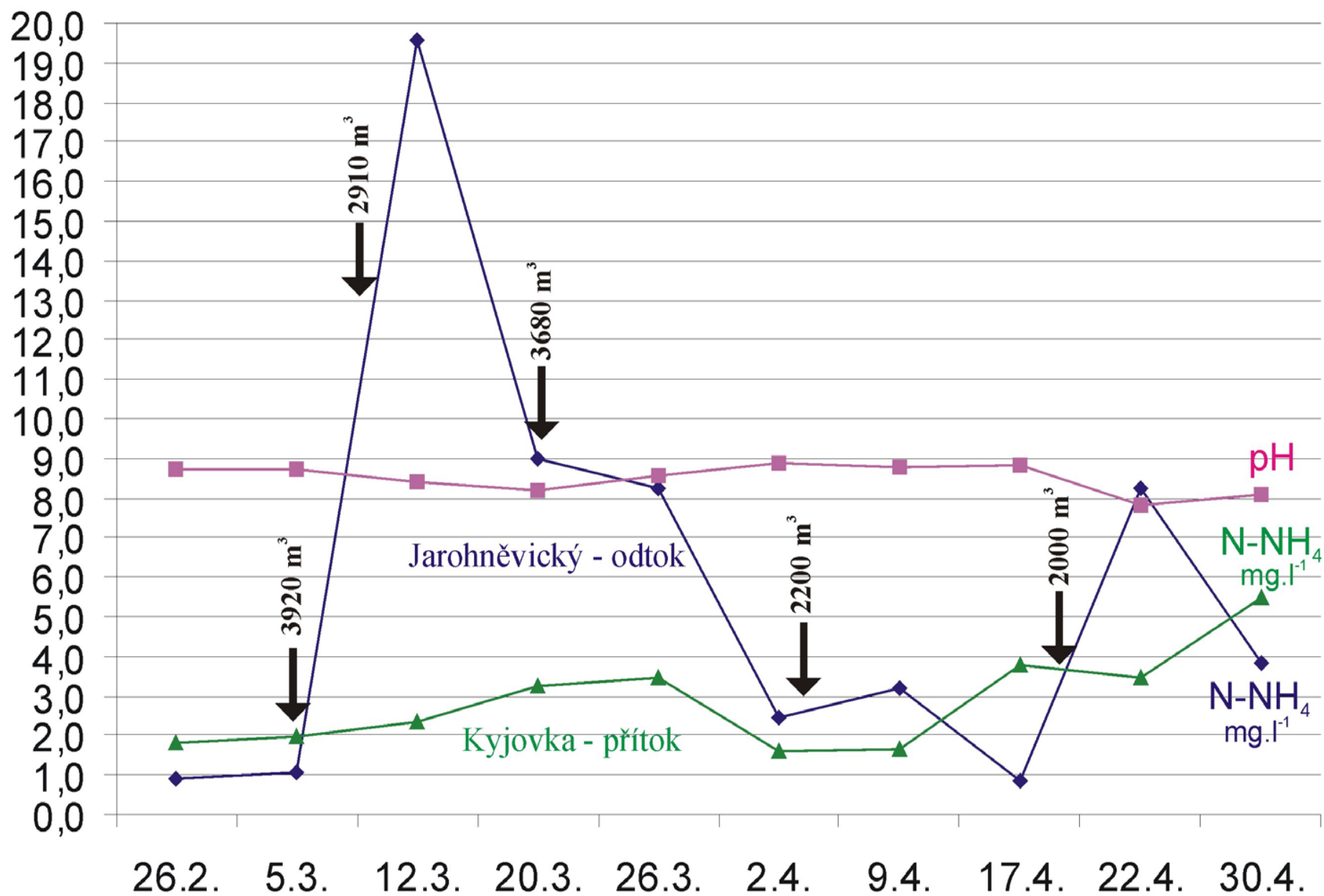
Amoniakální dusík - příklad

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

Hodnoty amoniakálního dusíku na přítoku a odtoku z Jarohněvického rybníka v období aplikace prasečí kejdy.

DATUM	NH ₃ (mg/l)		N-NH ₄ (mg/l)	
	přítok	odtok	přítok	odtok
26.2.	0,04	0,05	1,79	0,88
5.3.	0,04	0,07	1,99	1,09
12.3.	0,06	0,67	2,36	19,58
20.3.	0,07	0,20	3,24	9,00
26.3.	0,08	0,32	3,48	8,23
2.4.	0,05	0,33	1,60	2,43
9.4.	0,04	0,29	1,65	3,21
17.4.	0,09	0,11	3,77	0,84
22.4.	0,09	0,12	3,47	8,27
30.4.	0,11	0,12	5,47	3,82

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



Průměrné hodnoty amoniakálního dusíku různých typů vod.

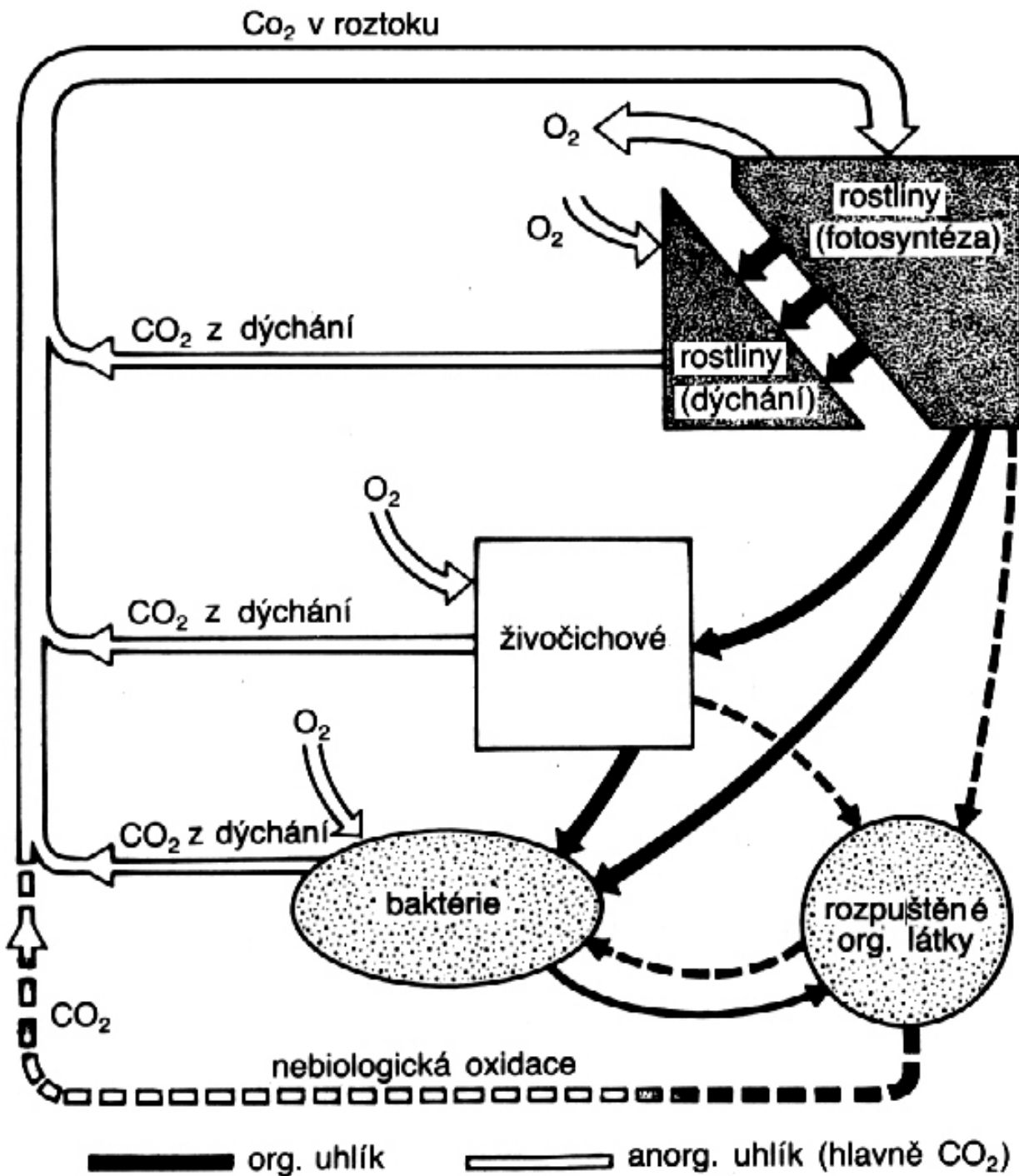
VZOREK	N-NH₄⁺
	mg.l⁻¹
Studny lednicko	0,03
Bobrava	1,85
Loučka	1,20
Plumlov	0,39
Zámecký	0,48
Růžový	0,87

Oxid uhličitý

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

**Množství rozpuštěného oxidu uhličitého při 100% nasycení vody
v závislosti na teplotě při atmosférickém tlaku 101,0 kPa a při 0,033 %
objemového obsahu CO₂ v atmosféře**

Teplota (°C)	0	10	20	30
obsah CO₂ (mg . l⁻¹)	1,005	0,70	0,51	0,38

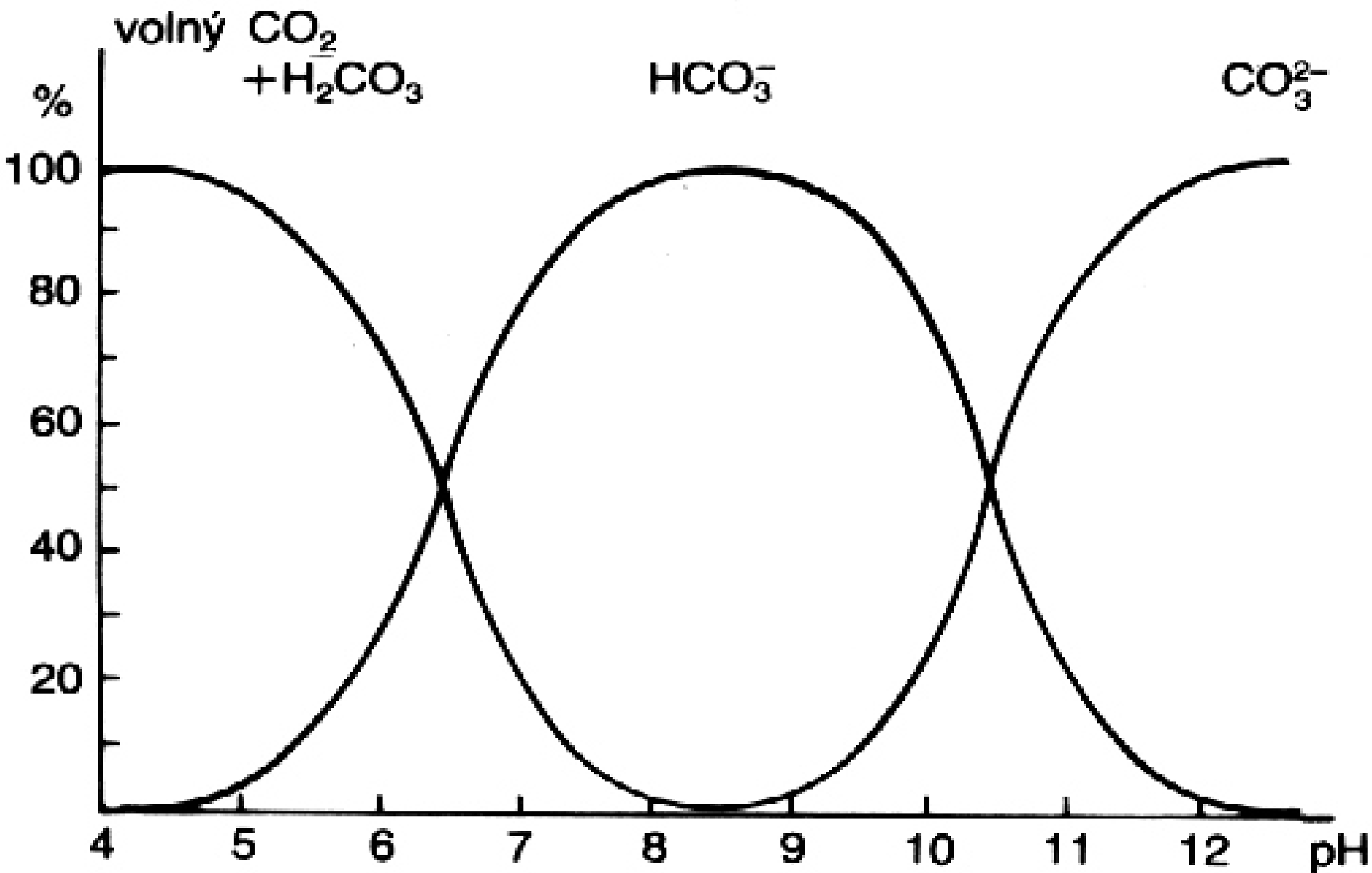


**Koloběh CO_2
ve vodních
ekosystémech.**

Oxid uhličitý

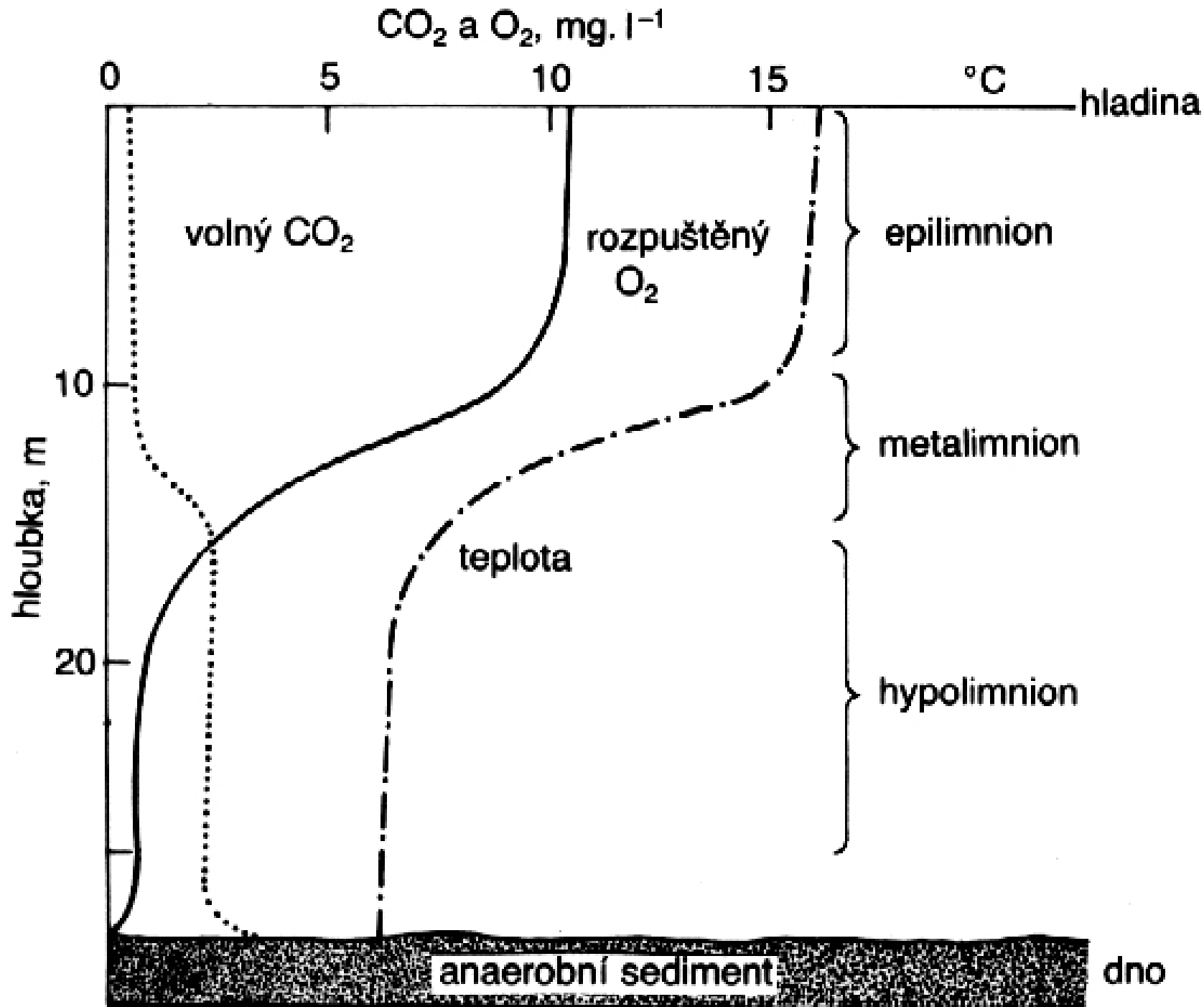
- CO_2 je rozpuštěn ve vodě převážně v molekulární formě. Jen asi necelé 1 % reaguje s vodou za vzniku H_2CO_3 .
- H_2CO_3 je ve vodě částečně disociována na ionty H^+ a hydrogenuhličitanové ionty HCO_3^- . Ionty HCO_3^- dále disociují na ionty H^+ a uhličitanové CO_3^{2-} a zvyšují tak kyselost vody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

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



Oxid uhličitý

- Rozpuštěný volný oxid uhličitý je obsažen téměř ve všech přírodních vodách, jejichž pH nepřesahuje 8,3. Obsah CO_2 se snižuje únikem do atmosféry, chemickou vazbou některými minerály (CaCO_3) a odčerpáváním rostlinami při fotosyntetické asimilaci.
- V povrchových vodách jeho obsah nepřekračuje 20 - 30 mg.l^{-1} . Podzemní vody obsahují obvykle několik desítek mg.l^{-1} CO_2 , vody minerální pak několik stovek až přes 1.000 mg.l^{-1} (kyselky).
- Ve stojatých vodách dochází ke stratifikaci obsahu CO_2 vlivem fotosyntetické asimilace. Svrchní vrstvy obsahují obvykle méně volného CO_2 než vrstvy spodní.



Oxid uhličitý

- Hydrogenuhličitany (kyselé uhličitany) - HCO_3^-
- Jsou běžnou součástí všech přírodních vod. Atmosférické vody obsahují několik desítek mg.l^{-1} HCO_3^- , povrchové vody desítky až stovky mg.l^{-1} , minerální vody stovky až tisíce mg.l^{-1} . V mořské vodě je průměrně obsaženo jen 150 mg.l^{-1} .
- Uhličitany - CO_3^{2-}
- Uhličitany se v podzemních a povrchových vodách zpravidla nevyskytují. Jejich výskyt je vázán na intenzivní fotosyntézu vodních rostlin, sinic a řas.
- Normální uhličitany se mohou vyskytovat též v užitkových nebo provozních vodách, které byly upraveny změkčením nebo odkyselováním (textilní průmysl, prádelny).

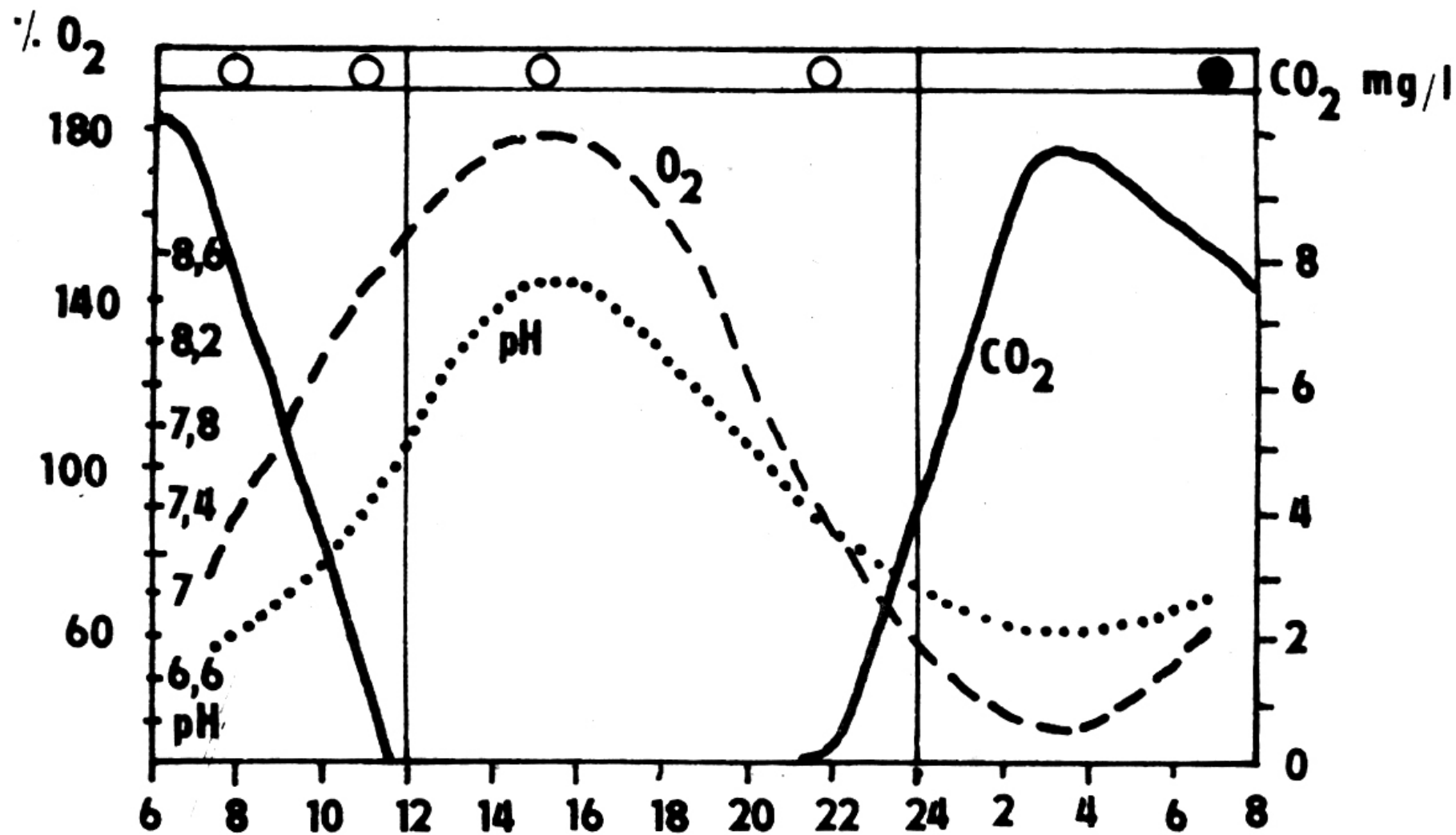
Oxid uhličitý

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

Oxid uhličitý

- Ustavuje se rovnovážný stav mezi ionty HCO_3^- , volným CO_2 , ionty Ca^{2+} a ionty CO_3^{2-} .
- CO_2 který je podle této rovnice v rovnováze s HCO_3^- a je nezbytný k tomu, aby se CaCO_3 nevylučoval z roztoku nebo naopak nerozpouštěl, se nazývá **rovnovážný (příslušný) oxid uhličitý**.
- Je-li ve vodě přítomno větší množství volného CO_2 , než odpovídá uhličitanové rovnováze, má voda tendenci rozpouštět uhličitan vápenatý a hořečnatý.
- Soli vápníku a hořčíku se působením kyseliny uhličitě mění na hydrogenuhličitan (kyselé uhličitan), čímž vzniká poměrně stálá chemická soustava, bránící většímu kolísání pH (ústojnost vody, ústojné neboli tlumivé roztoky, pufry).

Změny v obsahu rozpuštěného O_2 , pH a CO_2 během 24 hodin.



Oxid uhličitý

- Nadbytek CO_2 ve vodě může vést ke ztíženému uvolňování vydechovaného CO_2 (uvolňování přes žábry či jiné povrchy) z těl hydrobiontů.
- V přírodě však zpravidla k těmto extrémním stavům nedochází. Nadbytek CO_2 se kombinuje s dalšími nepříznivými faktory, zpravidla s nedostatkem kyslíku, nízkým pH a zvýšeným obsahem Fe.
- Rozdíl mezi obsahem volného a rovnovážného CO_2 se nazývá **nadbytečný (agresivní) oxid uhličitý**.
- Část nebo veškerý nadbytečný CO_2 může působit agresivně na různé materiály.
- Je-li ve vodě přítomno naopak menší množství volného CO_2 než odpovídá rovnovážnému stavu, má voda tendenci vylučovat CaCO_3 a tvořit inkrustace.

Oxid uhličitý - stanovení

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

Sirovodík

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

Sirovodík

- Sirovodík je jedovatý plyn, který se ve vodách vyskytuje nejčastěji u dna, kde je nedostatek kyslíku. V aerobním prostředí je nestabilní a podléhá postupně oxidaci až na sírany (SO_4^{2-}).
- Minerální vody obsahující minimálně 1 mg.l^{-1} S- H_2S se označují jako vody sirné (sirovodíkové). Bohaté na obsah sirovodíku jsou minerální vody ropného původu.
- Množství sirovodíku u dna hlubokých nádrží, kam proniká kyslík jen pozvolna, může být značné. Jeho koncentrace v hypolimniu jezer může dosáhnout hodnot až stovek mg.l^{-1} .
- Např. v Černém moři je bez sirovodíku pouze horní vrstva vody o síle 150-200 m, zatímco níže ležící vrstvy jsou sirovodíkem nasyceny a tudíž bez života.

Sirovodík

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

Sirovodík - stanovení

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

Chlor

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

Chlor

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

Metan

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