

OBSAH

1 Úvod	2
2 METODY KVANTITATIVNÍ CHEMICKÉ ANALÝZY	3
3 VYBAVENÍ CHEMICKÉ LABORATOŘE PRO ANALÝZU VODY	6
4 ODBĚR VZORKŮ VODY PRO CHEMICKOU ANALÝZU	8
5 DOBA ZPRACOVÁVÁNÍ VZORKŮ A JEJICH KONZERVACE	10
6 METEOROLOGICKÉ A FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ FAKTORY	10
7 STANOVENÍ PLYNŮ ROZPUŠTĚNÝCH VE VODĚ	20
<u>7.1 Rozpuštěný kyslík</u>	20
<u>7.2 Volný amoniak</u>	25
<u>7.3 Oxid uhličitý a uhličitánová rovnováha</u>	26
<u>7.4 Sirovodík</u>	29
<u>7.5 Chlór</u>	30
<u>7.6 Methan</u>	31
8 ACIDITA, ALKALITA, LÁTKY ROZPUŠTĚNÉ A NEROZPUŠTĚNÉ, TVRDOST VODY	31
<u>8.1 Acidita, alkalita</u>	31
8.1.1 Acidita (ZNK)	31
8.1.2 Alkalita (KNK)	33
<u>8.2 Látky veškeré, rozpuštěné, nerozpuštěné, ztráta žiháním</u>	35
8.2.1 Veškeré látky	35
8.2.2 Nerozpuštěné látky	36
8.2.3 Rozpuštěné látky	37
8.2.4 Zbytek po žihání a ztráta žiháním	37
<u>8.3 Tvrdost vody</u>	37
8.3.1 Celková tvrdost	38
8.3.2 Tvrdost uhličitánová.....	40
8.3.3 Tvrdost neuhličitánová	40
9 STANOVENÍ KATIONTŮ K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Fe^{3+}	40
<u>9.1 Draslík</u>	40
<u>9.2 Vápník</u>	41
<u>9.3 Hořčík</u>	43
<u>9.4 Mangan</u>	44
<u>9.5 Dvojmocné a trojmocné železo</u>	46
10 STANOVENÍ IONTŮ SKUPINY DUSÍKU	49
<u>10.1 Dusitany</u>	52
<u>10.2 Dusičnany</u>	53
<u>10.3 Amonné ionty</u>	54
11 STANOVENÍ ANIONTŮ Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	55
<u>11.1 Chloridy</u>	55
<u>11.2 Sírany a síra</u>	57
<u>11.3 Fosfor a jeho formy</u>	58
12 STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK	62
<u>12.1 Biochemická spotřeba kyslíku za 5 dnů</u>	64
<u>12.2 Oxidovatelnost</u>	66
12.2.1 Oxidovatelnost $CHSK_{Mn}$	67
12.2.2 Oxidovatelnost $CHSK_{Cr}$	68

13 RUŠIVÉ VLIVY PŘI JEDNOTLIVÝCH STANOVENÍCH	69
14 JEDOVATÉ LÁTKY	71
15 CHEMISMUS ŘEK	77
16 HYDROCHEMIE JEZER	80
17 HYDROCHEMIE ÚDOLNÍCH NÁDRŽÍ	84
18 HYDROCHEMIE RYBNÍKŮ	85
19 HNOJENÍ RYBNÍKŮ	85
20 BIOLOGICKO-CHEMICKÉ PROCESY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ	91
21 KLASIFIKACE PŘÍRODNÍCH VOD PODLE JEJICH CHEMISMU	92
22 LITERATURA	94
PŘÍLOHY	95

1 Úvod

Cílem těchto skript bylo zpracovat pro studenty rybářské specializace event. i pro další zájemce návody k provádění chemických analýz vzorků vod. Skripta jsou záměrně sestavena tak, aby poskytla pracovní postupy podle odpovídajících norem, ale jejich provádění je podle možnosti zjednodušeno pro potřebu praxe.

U jednotlivých postupů jsou ve stručné formě uvedeny některé základní analytické pojmy a principy jednotlivých metod. Dále je zpracován význam jednotlivých stanovení v hydrochemické a vodohospodářské praxi pro posuzování jakosti vod.

Vzhledem k tomu, že tato skripta jsou určena i pro širší veřejnost, jsou uvedeny i velmi jednoduché pracovní postupy, které se však v laboratořích škol a odborných ústavů v současné době již velmi málo používají.

Podle charakteru vzorku a účelu analýzy je v řadě případů nutné škálu stanovení rozšířit o další speciální stanovení, která však nelze provádět v běžné provozní laboratoři z důvodů vyšší náročnosti přístrojové techniky.

2 METODY KVANTITATIVNÍ CHEMICKÉ ANALÝZY

Mezi hlavní metody kvantitativní chemické analýzy patří:

chemické metody - např. vážková analýza (gravimetrie)

odměrná analýza (volumetrie)

elektrochemické metody - např. konduktometrie

potenciometrie

optické metody - např. fotokolorimetrie

spektrální fotometrie

metody založené na magnetických jevech - např. hmotnostní spektrometrie

jiné metody - např. chromatografie

V rybářské praxi se většina stanovení provádí objemovou analýzou a fotokolorimetrií.

V následující části jsou uvedeny některé základní pojmy, principy a pracovní postupy těchto metod.

Vážková analýza (gravimetrie)

Při vážkovém stanovení koncentrace určené látky se postupuje tak, že se stanovovaná složka srážením vyloučí z roztoku a převede na chemickou sloučeninu známého a konstantního složení, která se zváží. Ze zváženého množství získané látky se vypočítá množství hledané látky.

Vážkové rozборы patří mezi pracné a časově náročné metody (potřeba filtrace, promývání sraženiny, sušení, žihání). Nezbytnou potřebou pro gravimetrii jsou přesné analytické váhy.

V současné době se většinou vážkové analýzy využívá pouze při stanovení koncentrace síranů.

Odměrná analýza (volumetrie)

Odměrná neboli objemová analýza je založena na přesném měření objemu roztoku činidla spotřebovaného při kvantitativní reakci s určenou látkou.

Při objemové analýze se přidává k hledané látce ve vzorku jen takové množství **odměrného roztoku**, aby proběhl kvantitativně děj, který je podstatou stanovení. V okamžiku skončení děje se dosáhne **bodu ekvivalence**. Ke zjištění tohoto bodu se užívá **indikátorů**, což jsou látky, které zvýrazní konec probíhající reakce, obvykle barevnou změnou vzorku nebo vytvořením zákalu.

Příklady indikátorů a jejich oblast barevné přeměny při pH :

indikátor	funkč. oblast	barevná změna
fenolftalein	8,2 - 10,0	bezbarvá - červená
methylovanž	3,1 - 4,4	růžová - oranžová
kongočerven	3,0 - 5,2	modrá - červená
kresolová červen	7,2 - 8,8	žlutá - červená
thymolftalein	9,3 - 10,5	bezbarvá - modrá
alizarinová žlut	10,0 - 12,1	žlutá - fialová

bromfenolová modř	3,0 - 4,6	žlutá - modrá
indikátor	funkč. oblast	barevná změna
bromfenolová červeně	5,0 - 6,8	žlutá - červená
tropeolin 00	1,3 - 3,2	červená - žlutá
bromthymolová modř	6,0 - 7,6	žlutá - modrá
tropeolin 0	11,1 - 13,0	žlutá - oranžová

Některé odměrné roztoky jsou si samy indikátorem a není třeba žádnou látku přidávat (roztok manganistanu draselného). Indikátory jsou většinou organická barviva, citlivá na změnu pH. Jiné indikátory jsou citlivé jen na určitou látku (škrob na jód), nebo tvoří s prvním přebytkem odměrného roztoku nerozpustné sraženiny.

Ze spotřeby odměrného roztoku lze vypočítat koncentraci hledané látky jen tehdy, je-li známa přesná koncentrace odměrného roztoku. Pro přípravu odměrných roztoků se používají pouze chemikálie označené p.a. (pro analýzu). V kvantitativní analytické chemii se používalo roztoků, jejichž koncentrace se označovala jako normální, nyní se užívá molární koncentrace. Stručně k pojmům normalita a molarita.

Normalita (označení **N**) vyjadřuje počet valů rozpuštěné látky v 1 litru roztoku :

$$\text{Normální (valová) koncentrace} = \frac{\text{valové množství látky A ve směsi}}{\text{celkový objem soustavy}}$$

Normalita - valová koncentrace vyjádřená v jednotkách val.l⁻¹

Roztoky se značí 1 N, 0,1 N, 0,01 N atd.

Val je takové látkové množství reagující látky, které při dané reakci právě zreagovalo s 1 molem H, tj. množství, které je schopno se s 1 molem H sloučit nebo jej nahradit.

$$\text{Molární koncentrace} = \frac{\text{počet molů látky A ve směsi}}{\text{celkový objem soustavy}}$$

Molární koncentrace se může vyjadřovat jako:

a) molalita - počet molů dané látky v 1 kg roztoku

b) molarita - počet molů dané látky v 1 litru roztoku

Roztoky se značí 1M, 0,1 M, 0,01M atd.

Přesný odměrný (titrační) roztok známé koncentrace lze připravit jen u látek, které se vyskytují v tzv. **definovaném stavu**, jako např. kyselina šťavelová, chlorid sodný a pod. Většina výchozích látek se však v přesně definovaném stavu nenachází - nebývají dostatečně čisté. V tom případě se připravují roztoky o přibližně předepsané koncentraci a přesná koncentrace se stanoví tak, že se titruje příslušným roztokem o známé přesné koncentraci. Ze spotřeby tohoto roztoku se stanoví přesná koncentrace původního přibližně připraveného roztoku. Zjištěná koncentrace se vyjadřuje titračním **faktorem**, což je číslo, kterým je třeba násobit spotřebované množství roztoku o přibližné koncentraci, aby se získaly hodnoty spotřeby roztoku o přesné koncentraci. Číselná hodnota faktoru se má pohybovat blízko hodnoty 1,0000. Je-li větší než 1,0 je roztok silnější, je-li menší než 1,0 je roztok slabší.

Pro přípravu roztoků je velmi výhodné používat **normanály**, což jsou přesně odvážené množství látek pro přípravu odměrných roztoků, dodávaná v zatavených skleně-

ných ampulích. Ampule se opatrně rozbije speciálním hrotem nad nálevkou, vloženou do odměrné baňky. Obsah se kvantitativně vypláchne do baňky a doplní na patřičný objem.

Příklad : Je třeba stanovit faktor odměrného roztoku hydroxidu, o kterém je známo, že má přibližnou koncentraci 0,1M. Je k dispozici odměrný roztok kyseliny o přesné koncentraci 0,1M. Do titrační baňky se napipetuje 10 ml roztoku hydroxidu a titruje kyselinou na methylooranž až do ekvivalentního bodu, který je v tomto případě indikován cibulovým zbarvením roztoku. Spotřeba činí např. 11,0 ml 0,1M kyseliny. Roztok hydroxidu má tedy větší koncentraci než 0,1 M roztok kyseliny a je tedy silnější. Faktor bude tedy větší než 1,0000. Vypočítá se z podílu spotřeby kyseliny a odměrného množství hydroxidu tj. $11 : 10 = 1,1111$.

K měření přesného objemu kapalin slouží odměrné baňky, pipety, byrety a odměrné válce. Při odměřování se nastavuje spodní okraj menisku kapaliny na rysku vyznačující objem, při čemž nádobu držíme tak, aby ryska byla ve výši očí. Při pipetování roztoků se kapalina z pipety při vypouštění nikdy nevyfukuje, nechá se volně vytéci. Při přesném odměřování se čeká asi 20 - 30 sekund s otvorem pipety přiloženým ke stěně baňky.

Konduktometrie

Konduktometrie je metoda, při které se měří elektrická vodivost roztoku úměrná obsahu určované látky (elektrolytu). Vodivost roztoků elektrolytů závisí na koncentraci iontů, na jejich pohyblivosti v elektrickém poli a na teplotě roztoku. Celková vodivost roztoku je při mezním zředění dána součtem na sobě nezávislých dílčích vodivostí kationtů a aniontů. V hydrochemii je vodivost (konduktivita) kritériem při posuzování množství ve vodě obsažených elektrolytů a slouží ke kontrole výsledků chemického rozboru vody. V hydrochemii se doposud užívala jednotka $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, v současné době se přechází na vyjádření v $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Přepočtení je

$$1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = 0,1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$$

Konduktivita je značně závislá na teplotě a měří se při teplotě 20°C. Vzrůst nebo pokles teploty o 1°C způsobí změnu konduktivity asi o 2% (viz tabulka, příloha č. 1).

Ke stanovení měrné elektrické vodivosti (konduktivity) se používá přístroj zv. **konduktometr**. Při měření se používají platinové elektrody. Pro každou dvojici elektrod je nutné stanovit odporovou konstantu (kapacitu) vodivostní nádoby, změřením roztoku o známé vodivosti. Standardní látkou je chlorid draselný, jehož roztok o koncentraci 0,01 mol.l⁻¹ má při 20°C konduktivitu 127,8 mS.m⁻¹, při koncentraci 0,001 mol.l⁻¹ činí konduktivita při 20°C 13,3 mS.m⁻¹.

Potenciometrie

Potenciometrie je metoda, při které se měří potenciál iontově selektivní elektrody, který je úměrný aktivitě určované látky v roztoku.

Potenciometrie slouží při analýze vody hlavně k určování pH vody, dále k indikaci konce titrace při tzv. potenciometrických titracích.

Pro potenciometrické stanovení pH v laboratoři se dnes nejběžněji používá jako měrná elektroda skleněná a jako referenční elektroda kalomelová. V terénu se používají různé přenosné aparatury.

Fotokolorimetrie

Podstatou této metody je reakce s určitým činidlem, při níž se převádí hledaná látka na silně zbarvené rozpustné sloučeniny (roztoky). Důležitou podmínkou stanovení je, aby intenzita zbarvení roztoku byla alespoň v určitém rozmezí přímo úměrná koncentraci.

raci stanovení látky. Pak se nabízí dvě možnosti: buď srovnávat vzniklé zbarvení vzorku se stupnicí barevných standardů nebo měřit stupeň pohlcení světla propouštěného zbarveným roztokem. Ke srovnávání barevných roztoků se standardy se užívá tzv. **komparátory** (Helligeho), ke stanovení pohlcení světla se používá buď **optických fotometrů** (Pulfrichův), nebo **fotokolorimetrů** (SPEKOL) s jednou nebo dvěma fotobuňkami, které přesně změří intenzitu světla, které proniklo přes zbarvený vzorek.

Při fotokolorimetrických metodách jsou velmi důležité tzv. **standardní roztoky**, což jsou roztoky, pomocí nichž se kalibrují fotokolorimetry a sestavují se **kalibrační křivky** nebo pomocí nichž se vytvářejí barevné roztoky, s kterými se srovnává zbarvení určované látky po přidání činidel. Přípravě standardů je nutno věnovat velkou pozornost, protože na základě jejich koncentrace se určuje koncentrace hledané látky.

Ze standardního roztoku se vytvoří řada roztoků o různé koncentraci hledané látky, která by měla pokrýt celý rozsah koncentrací, v němž se intenzita zbarvení roztoku po přidání činidla mění. V této řadě se pak vyvolá zbarvení podle předepsané metodiky. Zbarvené standardy se proměřují na fotokolorimetru a zaznamenává se **pohlcení světla tj. extinkce**. Od změřené hodnoty extinkce se odečítá extinkce **slepého stanovení** (standardu, který neobsahuje stanovovanou látku). Tím se vyrovnává chyba vzniklá vlastním zbarvením pomocných roztoků. Takto získaná extinkce se vynáší na milimetrový papír proti koncentraci hledané látky (v mg.l^{-1}). Proložením přímky (křivky) vyneseny body se získá **kalibrační křivka** pro dané stanovení. Pro sestavení křivky je třeba změřit nejméně pět, nejlépe však deset až patnáct členů koncentrační řady. Při vlastním stanovení obsahu hledané látky se vyvolá ve vzorku zbarvení podle předepsané metodiky a změří jeho extinkce. Pak se změří extinkce **slepého vzorku**, tj. extinkce vzorku k němuž byla přidána všechna činidla kromě toho, které vyvolává zbarvení. Tuto extinkci pak nutno od extinkce zbarveného vzorku odečíst. Extinkce se potom srovná s kalibrační křivkou a na souřadnicové síti na milimetrovém papíru odečte příslušná koncentrace v mg.l^{-1} .

U dvoubuňkových fotokolorimetrů se umísťuje do jedné z kyvet slepý vzorek, do druhé zbarvený vzorek. Hodnoty slepého vzorku se pak v přístroji automaticky od extinkce odečtou.

Proměrování extinkce se provádí v kyvetách o různé tloušťce měřené vrstvy vzorku. Kyvety musí být dokonale čisté. Vyplachují se rozpouštědlem nebo destilovanou vodou.

K dosažení maximální absorpce světla ve vzorku se používá světelný zdroj takové barvy, která je k barvě vzorku doplňková. V metodice bývá udána barva světla nebo barevného filtru společně s **vlnovou délkou barvy**. Pak se na zdroj světla nasadí příslušný barevný filtr nebo se nastaví uvedená vlnová délka a vzorek proměří. V případě, že vzorek je zakalený, zfiltruje se přes skleněný filtr S4 nebo přes nálevku s kouskem vaty.

Fotokolorimetrické metody se používají ke stanovení velkého počtu kationtů, aniontů a organických látek a pro svou vysokou citlivost se používají zvláště ke stanovení malých koncentrací látek. Vykazují sice určitou chybu stanovení (přesnost 5-10 %), avšak jsou to metody velmi rychlé.

3 VYBAVENÍ CHEMICKÉ LABORATOŘE PRO ANALÝZU VODY

Vybavení laboratoře závisí především na tom, jaké úkoly řeší. Ty určují nároky na prostorové a přístrojové vybavení, personální obsazení a pod.

Místnosti

Dobrá hydrochemická laboratoř by měla mít několik místností, aby mohly být odděleně zřízeny:

- a) laboratoř pro příjem a skladování vzorků
- b) laboratoř pro přípravu vzorků k analýze (homogenizace, rozklad, filtrace a pod.) s digestoři pro odsávání par a jedovatých zplodin, v podstatě bez přístrojů trpících korozí,
- c) váhová s analytickými váhami a předvážkami,
- d) fyzikální laboratoř pro umístění citlivých měřících přístrojů,
- e) umývárna skla

Jen ve výjimečných případech je možno zařídit laboratoř v méně místnostech. Přitom nutno dbát alespoň těchto zásad :

- a) všechny přístroje se musí chránit před korozními plyny a parami. Nutno zajistit dokonalé větrání a odtažení nežádoucích zplodin digesterů,
- b) analytické váhy nutno umístit na pevnou konzolu (event. speciální stůl),
- c) odděleně, nejlépe do kovové skříně se umísťují hořlaviny, které musí být navíc v dostatečné vzdálenosti od zdrojů tepla,
- d) odděleně do kovové uzamykatelné skříně se umísťují jedy a látky, které podléhají zvláštní evidenci a jsou vydávány pouze proti podpisu a jejich zásoba je při každém vydání znovu odpočtena.

Přístroje potřebné pro provádění hydrochemických analýz

K základnímu vybavení laboratoře náleží tyto přístroje: analytické váhy, předvážky, fotokolorimetr, pH-metr, konduktometr, sušárny, digestoř, přístroj na výrobu destilované, případně redestilované vody, stabilizátor napětí, termostat, vývěva, muflová pec, vzduchovací motorek, elektrický vařič, třepačka, chladnička s mrazícím boxem, časový spínač a budík, vodní lázeň, přenosné chladicí boxy s chladicími vložkami.

V současné době existuje řada přístrojů, které zrychlují analýzy jak v terénu tak i laboratoři. Některé z přístrojů jsou velmi drahé a nejsou proto dostupné menším provozním laboratořím. Přesto o nich alespoň následující informace :

Pro terénní měření jsou používány přenosné aparatury pro stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku, teploty vody, pH a konduktivity, které dodávají různé firmy jako např. německá WTW.

Laboratorní techniku možno doplnit přístroji :

- robotický analyzátor BSK a CHSK-Cr SP 100, pro stanovení BSK a CHSK,
- kapilární iontový analyzátor WATERS model 4000, pro stanovení aniontů a kationtů,
- analyzátor organického uhlíku - TOC,
- analyzátor AOX látek (organicky vázaný chlor),
- plynový chromatograf s detektory ECD, FID,
- plynový chromatograf s hmotnostním spektroskopem,
- atomový absorpční spektrofotometr, aj.

Laboratorní sklo a další technické pomůcky

-odměrné baňky, odměrné válce, pipety, byrety, automatické dávkovače, mikrobyrety, Erlenmayerovy baňky, varné baňky, zpětné chladiče, kádinky, prachovnice, reagenční láhve, láhve z PVC, skleněné tyčinky, pryžové hadice, filtrační zařízení (FILTRA)

na membránové filtry, membránové filtry, nálevky, filtrační papíry, kyslíkovky (kalibrované), zátky, zkumavky, exsikátory, Kjehldalovy baňky, hustoměry, sedimentační kužely podle Imhofa, homogenizátor, platinové kelímky a misky (místo porcelánových), stojanové sestavy s držáky, kahany, síťky nad kahany atd.

4 ODBĚR VZORKŮ VODY PRO CHEMICKOU ANALÝZU

Technika odběru vzorků

Technika odběru vzorků jakož i terénní vybavení musí odpovídat účelu, pro jaký se vzorky odebírají. V rybářském provozu bývají tyto důvody nejčastěji tři :

- a) zjištění stupně znečištění vody,
- b) zjištění stupně úživnosti vody, resp. obsahu biogenních prvků,
- c) zjištění příčiny úhynu ryb.

Odběr vzorků se provádí jako jednorázový, bodový nebo slévavý (po dobu 8 hodin případně 16 nebo 24 hodin). Odběr vzorku vody z toku se provádí z proudnice. Při zjišťování vlivu odpadních vod nebo přítoku odpadních vod se vzorek odebírá nad a pod zdrojem znečištění, případně i samotný zdroj, pokud je dostupný. Vzorek se pod zdrojem odebírá v místě dokonalého mísení s vodou recipientu. V případě blízkosti dalšího přítoku nebo zdroje nutno odebrat vzorky alespoň na třech místech v příčném profilu toku. Voda se odebírá **přímo do vzorkovnice**, alespoň 1x vypláchnuté vzorkem vody, ponořené alespoň 20 cm pod hladinu vody. V nádržích zpravidla dochází k teplotní i chemické stratifikaci a je proto žádoucí separátní odběr vzorků vody z různých hloubek nádrže. K tomu slouží **hloubkové odběráky**, které zabezpečí, že vzorkem bude pouze voda ze zvolené hloubky odběru. Těmto nárokům odpovídá **Friedingerův nebo Ruttnerův odběrák**, nebo jiná podobná zařízení, např. **Mayerova láhev nebo Hrbáčková láhev**, které lze jednoduše vyrobit.

Pokud uvedené typy hloubkových odběráků zabezpečují získání vody, která nepřišla do styku se vzduchem, lze ihned vodu odpustit do kyslíkovky a stanovit obsah rozpuštěného kyslíku nebo jiného plynu. Vzorek odebraný Mayerovou láhví se však pro tento účel použít nedá, neboť se v ní při plnění mísí voda vnikající do láhve se vzduchem, který z ní uniká. Mayerovu láhev lze zhotovit takto :

Litrová úzkohrdlá láhev z bílého skla se zatíží na dně vhodným závažím. Láhev se přiváže na lanko za hrdlo, nechá se krátká smyčka a znovu přiváže na lanko zátku, která se zatlačí do hrdla (musí jít lehce vytahovat). Láhev se spustí do zvolené hloubky (lanko nutno značkovat po 10 až 50 cm), trhne se lankem, čímž se začne plnit vodou z vrstvy ponoru. Když přestanou unikat bubliny vzduchu, je láhev naplněna a lze ji vytáhnout nad hladinu. Úzké hrdlo láhve při vytahování zabezpečí, že do láhve nevniká žádná další voda.

Voda se z odběráku odpustí do vzorkovnice. Jako vzorkovnice se používá dobře vymytá skleněná láhev nebo láhve z PVC, které jsou lehké a nerozbitné. Pro běžnou analýzu se odebírá 1 - 2 litry vody. Při odběru vzorku nutno zapsat tyto údaje: přesné místo odběru, typ vzorku (bodový, slévavý), způsob odběru, důvod odběru, jméno vzorkovatele, hloubku vody v místě odběru, teplotu vzduchu a vody. Dále je třeba zjistit další významné okolnosti týkající se vzorku vody, jako např. sluneční svit, srážkovou činnost, meteorologickou situaci v předcházejících dnech, sílu a směr větru, popis porostů v místě odběru event. další údaje.

Značení vzorků

Láhve s odebranými vzorky musí být dobře označeny, aby nemohlo dojít k jejich záměně. Na skleněných láhvích se označí lepící páskou (láhve musí být transportovány v suchu) číslo vzorku, datum odběru a název lokality. Stejný údaj se zapíše do **deníku odběrů**, resp. **protokolu o odběru vzorků**. Zaznamená se případně i plánek odběrových míst s příslušnou legendou.

Láhve z polyethylenu lze označit samolepicími štítky nebo popisovat nesmyvatelným Centrofixem (smývá se lihem). U lahví skladovaných dlouhodobě však Centrofix na světle časem zcela vybledne a stává se nečitelným.

Stanovení na místě odběru vzorků

Při odběru vzorku se ihned na místě měří teplota vzduchu a vody, provede se základní popis vzorku (barva, zápach zákal, sediment), uvedou se podmínky odběru (počasí atd). Podle přístrojového vybavení se stanoví pH, obsah rozpuštěného kyslíku event. konduktivita. Bez přenosného přístroje je nutno odebrat vzorek pro stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku klasickou Winklerovou metodou a vysrážet (titrace se provádí většinou až v laboratoři.).

Podle situace se rovněž zjišťuje množství odpadní vody přitékající do vodoteče nebo u malých recipientů průtok vody. Přímé měření se provádí **hydrometrickým křídlem**. Velmi malé průtoky např. odpadních vod je možno zjistit výpočtem podílu známého objemu nádoby použité k měření a času jejího plnění v sekundách. Výsledky jsou orientační. U velkých toků se zjišťuje množství vody v době odběru podle nejbližší vodočetné stanice v jejímž místě Hydrometeorologický ústav uvádí průměrný denní průtok vody.

Odběr vzorků vody při úhynu ryb

Při hynutí ryb v tekoucích vodách se musí při odběru vzorků volit místa odběru podle **předpokládaných zdrojů znečištění**. Vzorky se odebírají vždy v místě hynutí ryb, nad a pod přítokem odpadních vod. Vzorek se odebírá vždy v **proudnicí** a v takové vzdálenosti pod výtokem odpadních vod, kde již došlo k promísení těchto vod s vodou toku. Podle velikosti toku to bývá 50-200 m pod zaústěním odpadních vod. V úseku však nesmí být další přítok vody. Podle možnosti se odebírá i vzorek koncentrovaných odpadních vod přímo z jejich výtoku (pozor - infekční materiál).

Vzorky pro chemickou analýzu je vhodné v některých případech doplnit ještě vzorky pro biologickou analýzu. Tyto vzorky obsahují uhynulé ryby, řasy, povlaky na dně, na kamenech a na předmětech ponořených do vody. Analýzu je nutno provádět pokud možno v čerstvém vzorku nebo se musí konzervovat 2 - 4 %-ním formaldehydem, lépe alkoholem.

Při odběru vzorků pro arbitrážní řízení se provádí odběr za přítomnosti orgánů policie nebo obecních či okresních úřadů. **Zátky láhví se po naplnění pečeti a protokol nechá podepsat těmito svědky.**

Doprava a skladování vzorků

Vzorky se dopraví co nejrychleji v chladících přenosných boxech do příslušných laboratoří, majících oprávnění pro tento druh analýzy (akreditované chemické laboratoře, např. Výzkumné ústavy vodohospodářské, Hygienické stanice). Při přepravě vzorků je nutné zabránit zvýšení teploty vzorku a styku vzorku se vzduchem. Vzorky nutno dodat do laboratoře v den odběru a po přechování v chladniče se druhý den provádí analýza.

Normy související s rozbořem vody

Chemický a fyzikální rozbor pitné vody	ČSN 83 0520
Mikrobiologický rozbor pitné vody	ČSN 83 0521
Biologický rozbor pitné vody	ČSN 83 0522
Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody	ČSN 83 0530 část 1-50
Mikrobiologický rozbor povrchové vody	ČSN 83 0531 část 1-7
Biologický rozbor povrchové vody	ČSN 83 0532 část 1-8
Jakost vod. Kvalita jakosti povrchových vod	ČSN 75 7220
Klasifikace jakosti povrchových vod	ČSN 75 7221
Kontrola odpadních a zvláštních vod	ČSN 75 7241
Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod	ČSN 83 0522

5 DOBA ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ A JEJICH KONZERVACE

Některé chemické faktory je třeba stanovit nebo alespoň fixovat ihned na místě odběru. Týká se to zejména **pH, kyslíku, oxidu uhličitýho** a v některých případech i **acidity a alkality** (zásadové a kyselinové neutralizační kapacity, ZNK a KNK). Zatímco obsah rozpuštěného kyslíku lze nařixovat na místě odběru a přesně stanovit v laboratoři, musí se pH a rozpuštěný oxid uhličitý stanovit v polních podmínkách na místě odběru i méně přesnými metodami. Zamezí se tak větším chybám, které by nepochybně vznikly v důsledku změn v obsahu CO₂ a pH za dobu, která uplyne mezi odběrem vzorků a analýzou přesnými metodami v laboratoři.

Odebrané vzorky nutno co nejdříve dopravit do laboratoře k analýze. Vzorky vod se musí zpracovat do 24 hodin, vody silně znečištěné případně ještě v den odběru.

V období mezi odběrem a analýzou se vzorky uchovávají v chladničce při 3-4 °C. Před vlastní analýzou musí být vzorky z chladničky včas vyřmuty a před odměřováním (pipetováním) vytemperovány na teplotu kolem 20 °C. Pokud nelze vzorky analyzovat v předepsané lhůtě, je možné obsah některých iontů na určité období konzervovat (jde o dny, maximálně týdny). Pokud nelze vzorky analyzovat do 24 hodin, je možné některé ionty na určité období konzervovat:

1 ml H ₂ SO ₄	oxidovatel., NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SiO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , celk N
3 ml chloroformu	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻
H ₂ SO ₄ nebo HCl	Fe
konzervační činidlo	stanovení
Nekonzervuje se	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , tvrdost veřkerá, rozpuštěné a nerozpuš-
nelze konzervovat	ZNK, KNK, CO ₂ , pH, BSK ₅ , Cl ₂ , O ₂ , kondukt.

6 METEOROLOGICKÉ A FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ FAKTORY

Při odběrech vzorků se pozoruje, měří a zapisuje řada faktorů, které charakterizují situaci na lokalitě v době odběru a v době, která odběru předcházela. Většina těchto fak-

torů má charakter meteorologických parametrů a pomáhá objasnit příčiny chemických poměrů, které ve vodě vznikly.

Čas odběru

Čas odběru je důležitý údaj pro analýzu vzorku vody. Mají-li se srovnávat některé chemické faktory vody různých lokalit, pak u těch faktorů, které se během 24 hodin mění, je nutné odebírat vzorky pro stanovení **ve stejnou denní dobu** (pH, acidita, alkalita, kyslík, oxid uhličitý atp.)

Teplota vody a vzduchu

Tyto teploty spolu samozřejmě navzájem souvisejí. Teplotní výkyvy jsou ve vodě daleko menší než ve vzduchu a v důsledku toho působí větší nádrže v krajině jako jakési tepelné regulátory či moderátory klimatu okolní krajiny. Změny teploty v nádržích se časově opoždí za změnami teploty ovzduší a to tím více, čím je nádrž hlubší. U hlubokých údolních nádrží činí toto zpoždění až 1 měsíc.

Teplota vody přímo ovlivňuje množství plynů rozpuštěných ve vodě - čím je voda teplejší, tím méně se v ní plynů rozpustí, což platí absolutně. Dále teplota ovlivňuje rychlost chemických reakcí, jako jsou oxidace a rozkladné pochody v procesu samočištění. Sezónní střídání organismů v ekosystémech (sukcese) jak rostlinných, tak živočišných je přímo podmíněno teplotou.

Teplota vody má důležitou úlohu při tření ryb a líhnutí jiker. Např. kapr se tře až tehdy, když teplota vody trvale vystoupí nad 15 °C. Proto se také odpadní teplé vody např. z chladičů elektráren mohou využívat k uspíšení výtěru ryb. Při vyšší teplotě vody se i jikry líhnou rychleji.

Změny teploty vody během roku v hlubokých nádržích pak ovlivňují nejen jejich tepelný, ale i chemický režim v důsledku střídajících se cyklů stagnace a cirkulace během roku.

Podzemní vody mívají konstantní teplotu, jen málo závislou na ročním období a pohybuje se obvykle kolem 10 °C. Větší kolísání svědčí o rychlém pronikání povrchové vody do podzemí. Vody, které mají při vývěru teplotu vyšší než 25 °C se nazývají **vody termální**. Optimální teplota pitné vody je 8-12 °C. Voda o teplotě nad 15 °C již neosvěžuje a pod 5 °C může způsobit žaludeční potíže.

Teplota vzduchu se měří rtuťovými, lihovými či odporovými **teploměry, vždy ve stínu**, asi 1 m nad zemí. Pro stanovení procentického nasycení vody kyslíkem je nezbytné měřit teplotu vody s přesností na 0,1-0,2 °C. V jiných případech stačí dělení teploměru po 1,0 °C. Při měření teploty se uvádí také čas měření.

Sluneční svit

Sluneční svit a oblačnost ovlivňují především intenzitu fotosyntézy všech rostlin v nádrži a tím přímo i množství kyslíku a oxidu uhličitého, nepřímo pak pH vody v nádrži. Tak jak se spotřebovává či uvolňuje CO₂, mění se i rovnováha v systému CO₃²⁻ - HCO₃⁻ - CO₂ a tím i kyselost vody.

V druhé řadě má pak sluneční svit velký vliv na teplotu vody, která určuje rychlost biochemických a chemických procesů v nádrži. Dlouhodobě zatažená obloha (několik dnů) může mít za následek nedostatečné krytí nároků fytoplanktonu na kyslík a v důsledku toho i vznikající kyslíkové deficity.

Sluneční svit se měří zejména při stanovení primární produkce, a to **heliografem**, **Bellaniho pyranometrem** nebo různými přístroji na měření záření (solarimetry nebo přístroje na měření fotosynteticky aktivního záření - integrátory FAZ). Pro potřeby rybářského provozu stačí slovní popis světelné situace: jasno, polojasno, oblačno, zataženo, déšť atp. Popis slunečního svitu se obvykle kombinuje s popisem oblačnosti. Možno použít též údajů o slunečním svitu z blízké meteorologické stanice.

Srážky

Dešťové srážky splachují s pozemků v povodí nejrůznější látky, které pocházejí obvykle z hnojiv a postřikových látek aplikovaných na polích. Kromě toho splavují s polí i nejjemnější půdní částice, což se projeví v tocích zákalem vody, v nádržích pak mj. jejich pozvolným zanášením. Zvlášť silné jsou přínosy nejrůznějších forem dusíku, který je z půd deštěm lehce vyplavován, zatím co fosfor půda poměrně pevně váže. Zanedbatelné nejsou ani deštěm strhávané oxidy dusíku z atmosféry, které mohou v oblastech se zvláště znečištěným ovzduším představovat přísun až 40 kg.ha⁻¹ čistého N za rok. Prudký déšť strhává do vody i další plyny z atmosféry, zejména oxid uhličitý a kyslík a může v některých případech významným způsobem zmírnit některá kyslíková minima.

Srážky v podobě sněhu mají negativní vliv na nádrž, pokryjí-li dosud průhlednou ledovou plochu. Dřívější domněnka, že již 1 cm vysoká sněhová pokrývka na ledu snižuje průchod světla natolik, že pod ledem fotosyntéza prakticky ustává, se ukázala být mylnou. Fytoplankton nádrží je schopen adaptace na neuvěřitelně nízkou světelnou intenzitu a projevy fotosyntézy byly pozorovány i pod 20 cm silnou sněhovou pokrývkou po dlouhodobější adaptaci. Ve sněhu a jinovatce se během zimy hromadí kyselé produkty emisí, které pak při jarním rychlém tání mohou způsobit v nádržích náhlý pokles pH, jenž v některých případech může vést až k úhynu ryb.

Kyselé deště působí i u nás postupné snižování pH nádrží, které je zatím zřejmé jen u vysokohorských ples s nedostatkem solí vápníku a jiných kationtů, které by mohly nárazy těchto slabých roztoků kyselin zmírnit.

Při zápisu srážek se uvádí, zda byl odběr uskutečněn **za deště**, nebo se uvádí **množství srážek** (v mm) a **jejich intenzita** v době před odběrem. Srážky se zpravidla zjišťují na nejbližší meteorologické stanici.

V zimním období je důležitá informace, zda je na ledu zamrzlé nádrže **sníh**, který brání v pronikání slunečních paprsků pod led (udáváme sílu sněhové pokrývky v cm a sílu ledu).

Síla a směr větru

Vítr promíchává vodu a tím ruší zonaci jednotlivých faktorů ať už chemických či fyzikálních nebo biologických (rozvrstvení organismů a vytváření různých zón ve vodě nádrže) a urychluje výměnu plynů mezi vodou a vzduchem. To znamená, že jsou všestranně vyrovnávány rozdíly a gradienty a napomáhá se provzdušňování a větrání vody. Jako negativní jev však nutno posuzovat hromadění velké biomasy sinic vodního květu v

zátokách v důsledku nafoukání větrem. V takových zátokách pak při rychlém rozkladu nahromaděné biomasy dochází ke vzniku extrémních podmínek v chemismu vody, což může být doprovázeno i úhynem ryb.

Sílu a směr větru se zjišťuje zpravidla jen při odběru a zaznamená se výrazy jako **bezvětří, vánek, slabý vítr, silný vítr, velmi silný vítr**. Směr větru se vyjadřuje výrazy **severní, severoseverozápadní, severozápadní** atp. a značíme **S, SSZ, SZ** atp. K vyjádření síly větru lze použít i odhadní meteorologické dvanáctičlenné stupnice.

Hloubka vody na lokalitě

Hloubka vody se měří při každém odběru buď **olovnicí**, nebo se odečítá na instalovaném **vodočtu**. Šňůra olovnice se dělí po 10 cm nejlépe barevnými uzlíky. Pro přesné hydrobiologické práce na větších nádržích se sestavují **batymetrické mapy** tak, že podle zvolené sítě se měří na mnoha místech hloubka nádrže (nejlépe v zimě v děrách prosekaných do ledu). Spojnice bodů o stejné hloubce vytvoří **vrstevnice nádrže**. Podle nich se pak vypočítá objem vody v jednotlivých vrstvách v nádrži. Vzájemný poměr objemů vody v jednotlivých vrstvách nádrže udává, v jakém poměru se musí mísit vzorky vody odebrané z jednotlivých vrstev, aby se získal **reprezentativní směsný vzorek**. U mělkých nádrží se tomuto měření a výpočtům možno vyhnout, použije-li se k odběru **planktonní trubice**, kterou se odebere vzorek vody z celé výšky vodního sloupce, od hladiny až po dno. Pro kontinuální měření a zápis kolísání vodní hladiny se používají zvláštní registrační přístroje - **limnigrafy**. O kolísání vodní hladiny informují **vodočty**, což jsou latě s červenobílou stupnicí, dělené po 2 cm, umístěné např. na pilíři mostu nebo na svahu břehu tak, aby bylo možno odečítat výšku vodní hladiny. Z výšky vodní hladiny se vyhodnocuje průtočné množství vody v $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ v době odběru.

Průhlednost vody

Propustnost vody pro světlo závisí především na barvě vody a zákalu, tj. množství suspendovaných látek. V rybnících vykazuje několik decimetrů a nanejvýš 1-2 metry, v jezerech několik metrů až desítek metrů (Bajkal - 40 m), v mořích a oceánech několik desítek až stovek metrů. Na propustnosti vody pro světlo závisí hloubka tzv. **kompensačního bodu fotosyntézy**, v němž se intenzita fotosyntézy fytoplanktonu vyrovnává s intenzitou jeho dýchání (měřeno produkcí a spotřebou kyslíku), primární produkce společenstva, produktivita nádrží a nepřímo i chemismus vod.

Zákal vody

může být způsoben buď neživými, jemně rozptýlenými částicemi (abiosestonem) nebo drobnými planktonními živými organismy (biosestonem). Rozlišení biogenního a nebiogenního zákalu je pro rybářskou praxi velmi důležité, poněvadž biogenní zákal nepřímo informuje o intenzitě primární produkce planktonu, kolísání obsahu O_2 a CO_2 a pH, i o dostatku biogenů a potřebě hnojení rybníků.

Zákal dodává vodě nežádoucí vzhled, což je významné zejména při hodnocení vod pitných, užitkových a vod určených k rekreaci. Bílý zákal, který někdy dočasně vzniká při vypouštění vody z potrubí, je způsoben bublinkami vzduchu, který se uvolňuje z vody v důsledku snížení tlaku a změny teploty vody v potrubí. Podzemní vody jsou zakalené jen zřídka a zákal je tvořen převážně nerozpuštěnými anorganickými látkami. Po-

vrchové vody bývají zakaleny velmi často splachem půdních vrstev (jílové částice), hydratovanými oxidy železa a hliníku, planktonem nebo zvířenými sedimenty dna.

Velmi nepříjemně se může zákal vody projevit v rybích líhních, když se jílovité částice usazují na povrchu jiker, ztěžují výměnu plynů a mohou vést až k odumření zárodků. Mohou způsobit i hynutí vykuleného plůdku, jemuž mechanicky ucpou žábry. Na SR Pohořelice docházelo z těchto příčin téměř každoročně k velkým ztrátám při odchovu kapřího plůdku, když se silný zákal ve výtažnicích objevil současně s masovým rozvojem škeblívek.

Průhlednost vody určuje sílu **eufotické vrstvy**, tj. vrstvy vody, v níž probíhá fotosyntetická asimilace. Podle průhlednosti vody, pokud je funkcí rozvoje fytoplanktonu, je možno rozhodovat o nasazení či zastavení hnojení nádrže.

Průhlednost vody se měří tzv. **Secchiho deskou**. Je to plechový kotouč o průměru 30 cm, rozdělený na kvadranty střídavě černé a bílé. Kotouč se spouští do vody na šňůře značkové po 10 cm tak dlouho, až zmizí rozdíly mezi bílými a černými kvadranty. Při ponořování desky je nutno eliminovat zrcadlení vodní hladiny.

Průhlednost vody závisí na intenzitě světla dopadajícího na hladinu (tj. na slunečním svitu, denní a roční době) a na množství pevných částic rozptýlených ve vodě (zákal). Zjištěná hodnota je silně ovlivněna rozlišovací schopností pozorovatele.

Průhlednost vody se dá stanovit i tzv. **čtecí zkouškou** (dle Snella). Skleněný válec o průměru 2,5 cm a výšce 50 cm s rovným, opticky upraveným dnem, dělený po centimetrech, se podloží **vzorem písma** vysokého 3,5 mm. Válec se naplní vzorkem a voda se odpouští dolním kohoutem, až je písmo čitelné. Pak se odečte výška vodního sloupce. Písmo musí být osvětleno nepřímým denním světlem.

Barva vody

Barva vody má různé tóny od žluté a zelené až do hnědozelené až hnědé. Pokud má odstíny zelené, bývá to vyvoláno zpravidla vegetačním zbarvením vody mikroskopickými planktonními řasami. Intenzivně hnědé zbarvení vody rašelinišť je způsobeno huminovými kyselinami, avšak může to být i důsledek rozvoje hnědých planktonních rozsovek. Dalším zdrojem barevnosti povrchových vod mohou být některé průmyslové odpadní vody, zejména z textilního průmyslu. Barva vody ovlivňuje spektrum procházejícího světla, což má svůj význam pro intenzitu fotosyntézy fytoplanktonu a submersních rostlin vůbec. V menších nádržích je možno omezit intenzitu fotosyntézy třeba i dávkováním dobře rozpustných a neškodných potravinářských barviv. Při kolorimetrickém stanovení může silnější zbarvení některých vzorků značně vadit. Proto se musí v takových případech vzorky vody nejdříve odbarvit přeléváním přes vrstvu granulovaného aktivního uhlí.

Barva vody se měří obvykle jen při stanovení průhlednosti vody přímo na lokalitě. Po změření průhlednosti Secchiho deskou se vytáhne kotouč **do poloviny hloubky průhlednosti** a proti bílým kvadrantům se odhaduje barva vody. Barevný odstín a jeho intenzita se popíše pak slovně, např. silné hnědozelené zbarvení se zákalem atp.

Barvu vody lze stanovit i srovnáním vzorku s **barevnými standardy**, připravenými z roztoků chloroplaticitanu draselného a chloridu kobaltnatého, nebo dvojchromanu draselného a síranu kobaltnatého. Stanovení se provádí v Nesslerových trubiciích a podle množství standardního roztoku chloroplaticitanu, potřebného k vytvoření barevného standardu shodného se vzorkem, se vyjadřuje barva vzorku v **miligramech platiny** v 1 litru

vody (mg.l^{-1} Pt). Stanovení ruší zákal; jeho vliv se zmenší filtrací pře skleněnou fritu G4 nebo odstředěním.

pH vody - koncentrace vodíkových iontů

Pro posouzení reakce vodných roztoků je významné, jaké koncentrace v nich dosahují vodíkové ionty. Tato koncentrace závisí jednak na povaze rozpuštěných látek, jednak na vodě samé. Část molekul vody je **disociována** na vodíkové a hydroxylové ionty H^+ a OH^- . Ve zcela čisté vodě a ve zředěných roztocích lze koncentraci nedisociované vody považovat za konstantní; molární koncentrace obou iontů se navzájem rovnají a mají při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $10^{-7}\text{ mol.l}^{-1}$. Součin obou koncentrací má pak hodnotu $10^{-14}\text{ mol.l}^{-1}$. Tento součin zůstává konstantní i za přidání látek, které uvolňují vodíkové nebo hydroxylové ionty. Stačí proto určit koncentraci pouze jednoho z nich. V praxi se vžilo určování koncentrace H^+ iontů.

Poněvadž koncentrace vodíkových iontů kolísá ve velmi širokém rozmezí mnoha řádů, používá se k vyjádření **záporně vzatý dekadický logaritmus jejich koncentrace** (aktivity).

$$(a_{\text{H}^+}) = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$$

Platí následující rovnice: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

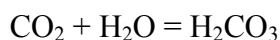
V čisté vodě je tedy $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. Neutrálně tudíž reaguje roztok, jehož $(a_{\text{H}^+}) = 10^{-7}$, čili $\text{pH} = 7$. Kysele reaguje roztok, jehož (a_{H^+}) je větší než 10^{-7} , čili jehož pH je menší než 7 a zásaditě reaguje roztok, jehož (a_{H^+}) je menší než 10^{-7} , čili jehož pH je větší než 7. Podle toho můžeme vynést následující schéma:

reakce kyselá	neutrální										zásaditá			
$(a_{\text{H}^+}): 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}$														
pH:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Dobrá rybniční voda má mít pH mezi 7,0 až 8,0, tj. slabě alkalickou reakci. O udržení pH v těchto mezích rozhoduje především dostatečné množství $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, který společně s H_2CO_3 brání většímu kolísání pH. Nižší hodnoty pH vyvolávají onemocnění ryb, nebo alespoň vytvářejí příznivé podmínky pro onemocnění. Kapr hyne, klesne-li pH pod 4,8. Nízké pH vody bývá nejčastěji tam, kde je ve vodě málo vápníku a kde se rozkládá mnoho organických látek (listí, jehličí, rašeliníště). Snížení pH povrchových vod bývá často způsobeno kyselými odpadními vodami, které nebyly dostatečně nebo vůbec neutralizovány, nebo též splachy z okolí toků (pověstné kyselé deště).

Pro pochopení biochemických procesů ve vodě, které působí denní a noční proměnlivost různých chemických faktorů, zvláště pH, O_2 , CO_2 , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , je třeba znát následující rovnice a fakta:

1. Plynný CO_2 se ve vodě rozpouští na slabou kyselinu uhličitou a vyvolává kyselost vody



2. Množství rozpuštěného CO_2 (či H_2CO_3) ovlivňuje rovnovážný stav v rovnici



vyjadřující vznik kyselých uhličitánů (hydrogenuhličitánů) vápníku.

Je-li vodě při fotosyntéze odebírán oxid uhličitý, zvýší se pH vody (úbytek kyseliny uhličitě) a současně se rozkládá část hydrogenuhličitanu vápenatého na normální CaCO_3 a H_2CO_3 , neboť rovnovážný stav musí být zachován. Tím také klesá titrační alkalita (kyselinová neutralizační kapacita), neboť voda je ochuzována o vápník, který byl přítomen v rozpuštěném hydrogenuhličitanu a nyní se sráží jako téměř nerozpustný uhličitan.

Při opačném pochodu, tvoří-li se ve vodě CO_2 (H_2CO_3), pH klesá a CaCO_3 se rozpouští v H_2CO_3 na $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a titrační alkalita stoupá až dojde k rovnováze a k dosažení příslušné hodnoty pH. Dokud je ve vodě dostatek CaCO_3 nemůže celý pochod vybočit z bezpečných mezí, vhodných pro život ve vodě, neboť pH obvykle neklesá pod 6,9. Je-li však do vody neustále vylučován CO_2 , může se zásoba CaCO_3 vyčerpat, dojde k náhlému zlomu a pH začne rychle klesat. V důsledku vysokého obsahu CO_2 může pH klesnout na 4,4 i poněkud níže. Podobně v alkalické oblasti dochází při neustálém odčerpávání CO_2 k rozpadu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, až se veškeré zásoby hydrogenuhličitánů vyčerpají a všechn Ca je převeden do téměř nerozpustného CaCO_3 . V tom okamžiku nastává v nárůstu pH vody náhlý zlom a pH se zvýší někdy až na hodnotu 10,0.

Aktivní reakce (pH) vody má velký vliv na fyzikálně-chemický režim vody. Ovlivňuje rozpustnost celé řady látek, které mají značný význam ve fyziologických procesech vodních organismů. S veličinou pH např. těsně souvisí rozpustnost solí železa a vápníku a rovněž tak i fosforu, které mají velký význam pro metabolismus řas.

Při silné fotosyntéze řas a rostlin dochází k neustálému odčerpávání CO_2 z vody a tím k dalšímu rozkladu hydrogenuhličitánů. Hodnota pH se při tom zvyšuje. Při dosažení hodnot kolem pH 10,5 však vzniká prostředí, které má na samotné původce tohoto zvýšení pH nepříznivý vliv, což je spojeno patrně též s tím, že při posunu pH na zásaditou stranu přecházejí některé pro život řas důležité látky do nerozpustného stavu. Snižuje se též propustnost buněčné blány pro některé ionty. Odolnost vůči vysokému pH je u řas a sinic různá. Zatímco sinice dobře snášejí zvýšení pH až na 10,0-11,0, chlorokokální řasy špatně snášejí zvýšení pH již nad 9,0.

Vody s pH menším než 5,5 nejsou již vhodné pro chov ryb. Nebezpečí pro ryby nastává, stoupne-li pH nad 9,0. Z rybářského hlediska lze tedy rozdělit vody podle hodnoty pH takto:

- méně než 4,5 - vody velmi značně kyselé, nehodí se pro rybářství
- 4,5 - 5,5 - značně kyselé, často dochází k hynutí ryb; je třeba často vápnit a stále kontrolovat pH
- 5,5 - 6,5 - slabě kyselé, často kontrolovat pH a vápnit
- 6,5 - 7,5 - neutrální, dobré rybniční vody, vápní se jen někdy
- 7,5 - 8,5 - slabě alkalické, platí o nich totéž
- 8,5 - 9,5 - značně alkalické, zvláště v zarostlých rybnících hrozí případné hynutí ryb

Stále je třeba mít na paměti, že pH vody se mění jak v průběhu roku, tak v průběhu 24 hodin.

Metody měření pH vody

Řada organických sloučenin mění barvu v závislosti na pH a jsou proto užívány jako **indikátory pH**. Takovými indikátory jsou např. metyloranž, lakmus, fenolftalein aj. Změna zbarvení indikátoru se vysvětluje přechodem disociované formy barviva v nedisociovanou při změně pH. Úplná změna barvy indikátoru nastane obvykle v rozmezí dvou jednotek pH. Poněvadž interval barevné změny indikátorů spadá u různých indikátorů do různých oblastí pH, možno vhodnou volbou indikátorů pokrýt téměř celý rozsah pH od 1 do 14. Vhodnou kombinací několika indikátorů v jednom roztoku se získá **univerzální indikátor**, který indikuje pH téměř v celém rozsahu stupnice, nebo alespoň v nejdůležitější oblasti pH 2-10, resp. 3-11.5. Tyto indikátory se používají k orientačnímu stanovení pH, neboť přesnost stanovení je asi $\pm 0,3 - 0,5$ pH. Hodnoty pH se měří kolorimetricky nebo potenciometricky.

Kolorimetrická měření

Kolorimetrických metod se používá nejčastěji v terénu, poněvadž jsou velmi rychlé, nezávislé na zdroji elektrického proudu a při tom pro rybářskou praxi dostatečně citlivé. Ke kolorimetrickým metodám patří stanovení s univerzálním acidobazickým indikátorem, pH papírky a stanovení s komparátorem.

Univerzální indikátor Čúta-Kámen

Jedná se o **kombinovaný indikátor** (směs roztoků organických barviv), měřící pH v rozsahu 1.2 - 12.7 a pracující s přesností $\pm 0.3 - 0.5$ pH podle údajů stupnice (podle poznatků z praxe spíše s přesností $\pm 0.5 - 1.0$ pH). Výhodou stanovení je naprostá nenáročnost na zařízení (stačí zkumavka), rychlost a pohotovost. Indikátor se dodává v lahvičkách s kapací zátkou, provedenou jako zabroušená pipeta. Ke stanovení se užívá zkumavka o průměru 13 mm, která se zatemní obalem z černého papíru tak, aby dno zkumavky zůstalo nezakryté.

Postup:

Do zkumavky vypláchnuté zkoumanou vodou se nakape 0.2 ml indikátoru (4-5 kapek), přileje 10 ml vzorku, zatemní pouzdrům z černého papíru a pozoruje zbarvený vzorek seshora, při čemž se posunuje zkumavka nad bílou částí podložky s barevnou srovnávací stupnicí, dodávanou s roztokem indikátoru. Po nalezení shodně zbarveného standardu se odečte hodnota pH na stupnici.

Poznámka: Doporučuje se každou novou lahvičku indikátoru přezkoušet proti potenciometrickému pH-metru a stanovit korekční křivku pro indikátor.

Papírky pH-an

Papírky pH-an (zvané též Lyphan) jsou úzké proužky filtračního papíru, napuštěné uprostřed indikátorem. Kolem širšího proužku indikátoru jsou nad ním i pod ním tři barevné proužky srovnávacích standardů. S papírky se pracuje tak, že se proužek ponoří na 1-3 sekundy do vzorku vody a po vyjmutí položí na bílou, nejlépe porcelánovou desku, opláchnutou vodou vzorku. Během 15 sekund se pak zjistí, kterému z postranních standardních proužků se indikační proužek barvou nejvíce blíží. Podle přiložené tabulky se odečte pH.

Papírky pH-an se vyrábějí pro různé rozsahy pH, při čemž pro rybářské účely připadají v úvahu tyto rozsahy: 3,9 - 5,4; 5,2 - 6,7; 6,6 - 8,1; 8,2 - 9,7 a 9,2 - 11,0. Přesnost měření je udávána $\pm 0,3$ pH, avšak chyba může dosáhnout až 1,0 pH, zvláště při použití starších a nevhodně skladovaných papírků. Proto se neužívají papírky starší 1/2 roku. Skladovat se musí v suchu, chladnu, ve tmě a stranou všech chemikálií.

Helligeho komparátor

Je to jednoduchý optický přístroj, vyráběný firmou Hellige (SRN) již řadu desetiletí pro stanovení celé řady iontů, zvláště pak pro stanovení pH. Do jedné přihrádky přístroje se vkládá kyveta s indikátorem, k němuž se přileje vzorek, do druhé se vkládá kyveta se vzorkem poněkud zředěným destilovanou vodou (4:1). Za touto kyvetou se vyměňují barevná skla kotouče srovnávacích standardů. Optickým systémem se pak vedou paprsky zbarveného vzorku a barevného skla (korigovaného zbarvením vody bez přidání indikátoru) do jednoho pole v okuláru, v němž se pak barvy obou polovin srovnávají.

Postup: Pokud není známo v jaké oblasti se bude pH vzorku pohybovat, zjistí se jeho pH orientačně univerzálním indikátorem, např. Čúta-Kámen nebo Merckův univerzální indikátor dodávaný firmou Hellige ke komparátoru. Na základě toho se zvolí pro stanovení vhodný indikátor s příslušným kotoučem. Vhodné jsou indikátory pracující v následujících rozsazích pH:

methylořanž	2,8 - 4,4
methylerveň	4,4 - 6,0
bromfenolčerveň	5,4 - 7,0
fenolčerveň	6,9 - 8,4
fenolftalein	8,9 - 10,2

Stanovení se provádí v malých, 13 mm širokých kyvetách. Do levé kyvety, za níž se střídají barevná skla standardů, se dává 8 ml vzorku a 2 ml destilované vody. Do pravé kyvety pak předepsané množství indikátoru (množství je uvedeno na pouzdře kotouče standardů) a 10 ml vzorku. Pak se pozoruje barva vzorku s indikátorem v okuláru přístroje a srovnává s barvou standardů, které se vyměňují za levou kyvetou otáčením kotouče. Okulár nutno držet ve vzdálenosti asi 20 cm od oka tak, aby se hranice mezi oběma barevnými poli okuláru jevila jako ostrá čára. Přístroj se drží proti jasné obloze (nikoli proti přímému slunci). Po nalezení standardu shodné barvy se zbarveným vzorkem se odečte hodnota pH v okénku přístroje.

Poznámky:

- Kyvety se musí před použitím řádně vypláchnout vzorkem vody a po vnější straně otřít do sucha,
- připadá-li zjištěné pH na samý začátek nebo konec rozsahu použitého indikátoru, musí se provést stanovení znovu s indikátorem takového rozsahu, který na předchozí v tom směru navazuje nebo se s ním v tomto místě překrývá,
- dodávané roztoky indikátorů se objednávají již hotové přímo u výrobce (firmy Hellige). Je však možné si roztoky připravit, ovšem je třeba upravit je vhodným přidáním kyselin či hydroxidů tak, aby dávaly výsledky shodné s firemními roztoky.

Potenciometrická měření

Základem této metody je úkaz, že při ponoření elektrody do roztoku vzniká na rozhraní elektroda-roztok potenciální rozdíl elektrického napětí. Toto napětí se srovnává s napětím srovnávací elektrody, jež je stálé a neměnné. Tím se vytváří galvanický člunek, jehož elektromotorickou sílu lze měřit citlivým galvanometrem.

Pro **indikační (měřicí) elektrodu** se užívá různých kovů: platiny, rtuti, stříbra, antimonu aj. Jako **srovnávací elektroda** se užívá nasycená **kalomelová elektroda**. Pro měření pH vody se však jako nejvhodnější měřicí elektroda osvědčila **skleněná elektroda**, neboť bylo zjištěno, že elektrické napětí vytvářející se na povrchu skleněné bubliny, ponořené do vody, je přímo závislé na pH vody a mění se v širokém rozsahu pH hodnot. Skleněná elektroda pracuje v širokém rozsahu pH a je zatěžována jen chybou v alkalické oblasti, při měření pH vyšších než 10. Při měření se skleněnou elektrodou je třeba dbát zvýšené opatrnosti, protože skleněná bublina se snadno rozbije.

Nové skleněné elektrody bývají někdy opatřeny ochranným parafinovým povlakem, který je třeba nejprve odstranit vhodným rozpouštědlem (např. ethanolem). Po odstranění ochranné vrstvy se opláchne elektroda vodou a musí se před prvním použitím ponořit na 24 hodin do destilované vody. (někteří výrobci udávají pro své elektrody 2-7 dnů). Jednou namočená elektroda již **nesmí oschnout**, neboť pak se již zpravidla nedá uvést znovu do provozu. Proto mimo vlastní měření se ponechává její měřicí část ponořená v destilované vodě. Funkce skleněné elektrody je omezena znečištěním, zvláště zamaštěním (nutno očistit ethanolem nebo detergentem a opláchnout dest. vodou). Kalomelová srovnávací elektroda není na rozbití tak choulostivá. Mimo měření se uzavírá její konec ochrannou čepičkou, nebo, což je lepší, ponoří se tento konec do nasyceného roztoku KCl. To lze ovšem uskutečnit jen při oddělené kalomelové elektrodě. Je-li však kombinována do jednoho kusu s elektrodou měřicí, nelze tento způsob přechovávání realizovat.

V dolní části kalomelové elektrody u elektrolytického můstku musí být stále přítomny krystaly pevného KCl na důkaz, že je v elektrodě nasycený roztok KCl. Nejsou-li přítomny, nasype se jich několik do otvoru, který je za tímto účelem umístěn v horní části elektrody a zakryt vodotěsnou páskou či zátkou. Není-li v elektrodě nasycený roztok KCl, projevuje se to nepřesnostmi v měření a v delším ustalování ručičky měřicího přístroje.

Potenciometricky se měří pH vzorků vody zpravidla v laboratoři. Pro terén byla vyvinuta (jak bylo již uvedeno) řada přenosných přístrojů, které měří spolehlivě s dostatečnou přesností (minimálně na 0,1 pH). Laboratorní přístroje měří s přesností 0,01 pH i vyšší, což je však pro potřeby rybářského provozu zbytečné. Životnost skleněných elektrod není velká, vyměňují se zpravidla již po roce. Pro větší pohodlí a lepší manipulaci se používá nejčastěji skleněné elektrody kombinované do jednoho kusu s elektrodou kalomelovou.

Postup měření:

Síťový přístroj se zapojuje v laboratoři nejčastěji přes stabilizátor napětí a nechává 15-20 minut zahřát a ustálit. Před prvním měřením je třeba přístroj okalibrovat použitím **tlumivých roztoků o známém pH**. Tyto roztoky dodává zpravidla výrobce přístroje, nebo je možno připravit je z p.a. chemikálií podle návodů uvedených v laboratorních tabulkách. Přístroj se nastavuje na 2 - 3 roztoky o různém pH, nejlépe na tlumivé roztoky o pH 7,0 a 9,0 (pohybuje-li se pH v zásadité oblasti), nebo 4,0 a 7,0, (pohybuje-li se pH v kyselé oblasti). Vzhledem k tomu, že stanovení pH je ovlivněno teplotou, musí se před měřením pH změřit teplota měřených vzorků a nastavit na přístroji **teplotní korekce**. Když je přístroj seřízen, opláchnou se a jemně osuší elektrody (pouze dotykem filtračního papíru) a ponoří se do vzorku. Přístroj se přepne na měření a vyčká se ustálení ručičky

měřicího přístroje (stačí obvykle 20 - 30 sekund). U citlivých přístrojů je zařazena hrubá předvolba, přepínající rozsah přístroje po jednotkách pH, při čemž stupnice vyjadřuje rozsah jednoho pH, rozdělený na setiny. Před vytažením elektrod ze změřeného vzorku a vložení do dalšího vzorku se přepíná přístroj do mezipolohy (vypíná se měření, ale přístroj je zapnut). Mezi jednotlivými měřeními se elektrody oplachují destilovanou vodou a osuší.

7 STANOVENÍ PLYNŮ ROZPUŠTĚNÝCH VE VODĚ

7.1 Rozpuštěný kyslík

Kyslík je nejvýznamnější z rozpuštěných plynů ve vodě. Množství kyslíku ve vodě značně ovlivňuje většinu biochemických procesů a často proto bývá limitujícím faktorem pro život různých organismů. Množství rozpuštěného kyslíku ve vodě závisí na atmosférickém tlaku a především na teplotě vody. S rostoucí teplotou se ve vodě rozpouští stále méně kyslíku:

Teplota ve °C	kyslík	
	v mg.l ⁻¹	v ml.l ⁻¹
0	14,65	10,19
5	12,79	
10	11,27	7,87
15	10,03	
20	9,02	6,36
25	8,18	
30	7,44	5,26

Starší literatura někdy uvádí kyslík v ml.l⁻¹

Do vody se kyslík dostává jednak ze vzduchu, jednak z fotosyntézy vodních rostlin, řas a sinic. Kyslík je nezbytný pro všechny živé organismy ve vodě s výjimkou anaerobních bakterií. Proces fotosyntézy je vyjádřen rovnicí



Dojde-li k porušení rovnováhy, tj. stoupne-li nebo klesne-li množství kyslíku ve vodě nad nebo pod stupeň nasycení, dochází k pozvolnému vyrovnávání s atmosférou. Rychlost vyrovnávání je závislá na rozdílu hodnot nasycení, velikosti styčné plochy a rychlosti promíchávání vody a ovzduší. Proto je nedostatek kyslíku u pitných a podzemních vod, ve kterých se žádný kyslík neprodukuje, neboť zde nejsou žádné rostliny, ale naopak, stále spotřebovává a než se dostane voda na zemský povrch nemá prakticky žádný styk s ovzduším. Kyslík ve stojatých vodách pochází nejčastěji z fotosyntézy rostlin, zatímco v tekoucích vodách převažuje kyslík atmosférického původu. Kyslík je z vody spotřebováván na dýchání všech organismů a na veškeré oxidační procesy jak organických, tak anorganických látek. Vodu, která má obsah kyslíku odpovídající daným fyzi-

kálním podmínkám (tj. tlaku a teplotě), označujeme jako vodu nasycenou kyslíkem na 100 %. V praxi stanovíme procento nasycení vody kyslíkem porovnáním s tabulkou 100 % nasycení vody pro různé teploty (někdy i s příslušnou korekcí na atmosférický tlak podle nadmořské výšky - viz příloha Rovnovážné koncentrace rozpuštěného kyslíku). V přírodních vodách dochází často ke značným odchylkám od 100 %-ních hodnot nasycení, a to na obě strany. Tyto odchylky jsou tím větší, čím více organismů voda obsahuje. Po-
něvadž obsah kyslíku ve stojatých vodách je závislý především na fotosyntetické činnosti rostlin na jedné straně a dýchání všech organismů na straně druhé, kolísá obsah kyslíku během 24 hodin v nádrži a to tím výrazněji, čím je biotop na organismy bohatší. Hlavní příčinou různého obsahu kyslíku v různých vrstvách vody v hlubokých nádržích je skutečnost, že v důsledku vertikální tepelné stratifikace a vzniku letní stagnace se nemůže kyslíkem bohatá horní vrstva epilimnia smísit s hlubšími, na kyslík chudšími vrstvami. Zatímco povrchové vrstvy bývají přes den zpravidla kyslíkem výrazně přesyceny v důsledku asimilační činnosti fytoplanktonu, v hlubších vrstvách bývá kyslíku nedostatek, protože je tu málo světla a protože je tu větší množství organické hmoty podléhající oxidaci.

Toto vše platí ovšem jen pro vody stojaté. V tekoucích vodách jednoznačně převažuje syčení vody kyslíkem z atmosféry a v horních a středních částech toků se nasycení vody kyslíkem pohybuje neustále kolem 100 %. Případné nedosycení nebo přesycení vody kyslíkem je neustále vyrovnáváno pohybem vody, zejména jejím vířením a přepadáním v peřejích, jímž je oboustranná výměna plynů mezi vodou a atmosférou neustále urychlována. Pouze v dolních částech toků, v nichž se výrazně zpomaluje pohyb vody a téměř mizí peřejnaté úseky, setkáváme se v důsledku stále častějších znečišťujících přítoků s poklesem kyslíku, spotřebovávaného na oxidaci přitékajících organických látek. Při masivním znečištění a pomalém pohybu vody může v takových úsecích řek poklesnout nasycení vody kyslíkem a jeho koncentrace může klesnout až na hodnotu 0,0 - 1,0 mg.l⁻¹

Nedostatek kyslíku v hypolimniu hluboké nádrže může být způsoben tím, že jde o nádrž eutrofní, s bohatou sedimentací odumřelých těl hydrobiontů, nebo o nádrž oligotrofní, u níž objem epilimnia značně převyšuje objem hypolimnia. V některých případech můžeme zaznamenat v metalimniu silný pokles obsahu rozpuštěného kyslíku až na nulové hodnoty v hypolimniu, který pak bývá prosycen sirovodíkem a představuje anaerobní prostředí s typickým společenstvem anaerobních organismů, složeného ze sirných (*Achromatium*, *Chromatium*, *Lamprocystis*) a železitých (*Siderocapsa*, *Ochrobium*) bakterií.

V jiných případech naopak nepozorujeme v metalimniu výraznější pokles v obsahu kyslíku a hypolimnion je kyslíkem bohatý dokonce i v období letní stagnace. K tomu dochází v případech, kdy je nízká produkce organické hmoty v epilimniu (oligotrofní jezera), nebo když je objem hypolimnia značně větší než objem epilimnia. Tyto podmínky se vyskytují nejčastěji u oligotrofních jezer se srážně klesajícími břehovými svahy.

V podzemních vodách bývá kyslíku vždy méně, než odpovídá 100 % nasycení a v některých případech klesá jeho obsah až na nulu. To souvisí s tím, že vzduch v půdních pórech obsahuje podstatně méně kyslíku a více oxidu uhličitého než atmosférický vzduch, a také s tím, že je kyslík postupně spotřebováván na oxidaci organických látek, jimiž se voda při prosakování půdou obohacila.

Nízké procento nasycení podzemních vod kyslíkem se dříve považovalo za hlavního činitele výběru živočišných zástupců v podzemních vodách. Avšak absolutní množství kyslíku v těchto vodách není až tak malé, neboť voda je velmi chladná a metabolismus podzemních organismů je pomalý.

V tekoucích vodách a mělkých nádržích nacházíme kyslík ve všech hloubkách. V mělkých rybnících lze zaznamenat vertikální zonaci kyslíku plynoucí z toho, že svrchní vrstvy vody jsou při stejném množství fytoplanktonu v podstatně lepších světelných podmínkách, které umožňují intenzivnější fotosyntézu, zatímco v hlubších vrstvách vody je světla podstatně méně. Vodní vrstva nade dnem pak je trvale o kyslík ochuzována, neboť v ní probíhá oxidace těl odumřelých organismů.

Podle vztahu ke kyslíku se dělí organismy na euroxybiontní a stenoxybiontní. K **euroxybiontním** náleží např. korýš *Cyclops strenuus*, červ *Tubifex tubifex* (nítěnka), plž *Viviparus viviparus* (bahenka živorodá), k **stenoxybiontním** červ *Planaria alpina* (ploštěnka), korýš *Bythotrephes* (perloočka), larva komára *Lauterbornia* aj. Obsah kyslíku v hypolimniu má značný vliv na složení bentické fauny jezer. Je-li v období letní stagnace u dna dostatek kyslíku, jsou zde početně zastoupeny larvy pakomárů sekce *Tanytarsus*, zatímco při nedostatku kyslíku larvy pakomárů sekce *Chironomus*. Klesá-li obsah kyslíku nade dnem často na nulu, jsou v bahně přítomny početné larvy komárů rodu *Chaoborus* (koretra). Podle toho byla také Thienemannem označována jednotlivá jezera jako **tanytarsová**, **chironomová** nebo **chaoborová**.

Přítomnost či nepřítomnost rozpuštěného kyslíku je určujícím faktorem, zda budou ve vodě probíhat aerobní či anaerobní procesy. Dojde-li při aerobním rozkladu organických látek - např. ve špatně aerovaných čistírnách odpadních vod - k jeho vyčerpání z okolní vody, počnou mikroorganismy provádějící rozklad získávat kyslík pro biochemickou oxidaci nejprve redukcí některých anorganických látek (např. dusičnanů) a po vyčerpání těchto zdrojů počnou redukovat látky organické, při čemž se tvoří různé páchnoucí plyny. K tomuto přechodu dochází obvykle při poklesu obsahu kyslíku pod 2 mg.l⁻¹

Obsah kyslíku ve vodě je jedním z nejdůležitějších faktorů při chovu ryb. Časté, každoročně se opakující úhyny ryb, mají svou příčinu nejčastěji v nedostatku kyslíku, který bývá deficitní zpravidla v důsledku jeho spotřeby na oxidaci organických látek, jež jako odpad zatěžují vodu. Jednotlivé druhy ryb mají dosti odlišné nároky na obsah kyslíku ve vodě.

Pro lososovité v letních měsících je kritické množství kyslíku 5,0 - 5,5 mg.l⁻¹. Při 4,0 mg.l⁻¹ lze pozorovat obtíže při dýchání a při 1,0 - 2,0 mg.l⁻¹ již v krátkém čase hynou. Poněkud méně citlivé jsou štika a některé kaprovité ryby, avšak i pro kapra je obsah kyslíku 3,0 - 3,5 mg.l⁻¹ již dlouhodoběji nepřijatelný. V zimním období se metabolismus ryb výrazně snižuje a představuje asi 1/5 - 1/6 metabolismu letního. Většina druhů ryb se zvedá ze svých zimních loží při poklesu kyslíku na 3,0 - 4,0 mg.l⁻¹ a stěhuje se na místa s vyšším obsahem kyslíku. Při 0,5 mg.l⁻¹ kyslíku trpí kapr i v zimě silným dušením a přijíždí k otvorům vysekaným v ledu. Ve vodě tak chudé na kyslík může žít jen krátce.

Citlivý je i candát, hyne při 2,0 mg.l⁻¹, citlivá je i plotice a ouklej. Nejméně citlivé jsou koljuška a karas. Pro karase stačí podle okolností ještě 0,50 - 0,75 mg.l⁻¹, pak plynule přechází na anaerobní dýchání, při čemž potřebný kyslík získává štěpením svých tukových zásob. V zimě vystačí s tímto režimem desítky dnů, v létě pak řadu hodin. Dřívější tvrzení, že úhoř vystačí s nepatrným množstvím kyslíku, není pravdivé. Obsah kyslíku ve vodě je důležitý i pro vývoj jiker a plůdku. Lososovité ryby, žijící v chladné a na kyslík bohaté vodě, mají jikry poměrně veliké, zatímco kaprovité ryby, které žijí ve vodách na kyslík chudších, mají jikry daleko menší, aby poměr objemu jikry k jejímu povrchu byl co nejvýhodnější a zásobování zárodku kyslíkem co nejlepší.

Ke kritickým stavům v obsahu kyslíku dochází ve vodách z nejrůznějších příčin. V zimě je to zejména zámraz vodní hladiny, kdy led zabrání přístupu atmosférického kys-

líku k vodě. Jde-li o ledový kryt bez sněhu a dobře průhledný či se slabou vrstvou sněhu (několik cm), může světlo pronikat pod hladinu v dostatečné míře a umožnit nový rozvoj fotosyntetizujícího fytoplanktonu i pod ledem, neboť je schopen adaptace na velmi nízké intenzity světla. Tehdy může dostoupit obsah rozpuštěného kyslíku koncentrace až přes 30 mg.l^{-1} . Nádrž, která má na svém ledu silnou vrstvu sněhu, je závislá pouze na kyslíku v přítokové vodě, protože okna prosekaná do ledu nemohou kyslíkový režim výrazněji zlepšit. Slouží spíše jen k úniku jedovatých plynů (sirovodík, metan), které by se jinak pod ledem hromadily.

V letním období dochází ke kyslíkovým deficitům zejména v ranních hodinách v silně eutrofních vodách, kdy se ještě nerozběhla fotosyntéza, během dne i v nádržích značně přesazených rybami nebo zaplněných zooplanktonem, v nichž není ani fytoplankton, ani submersní vegetace, dále při náhlém odeznění vodního květu sinic, kdy je nádrž najednou zatížena velkým množstvím odumřelé, jemné, organické, rychle se rozkládající hmoty, dále při rozkladu herbicidem zasažených nebo posekaných vodních rostlin, které nebyly z vody včas vytaženy a zkompostovány, při zatížení nádrže odpadními vodami a konečně při přepravě většího množství ryb v malých nádržích.

Stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě

Koncentrace rozpuštěného kyslíku může ve vodách kolísat v širokém rozmezí. Jako u všech plynů je jeho rozpustnost ve vodě závislá na teplotě vody a atmosférickém tlaku. V tabulkách udávajících stoprocentní nasycení vody kyslíkem při jednotlivých teplotách za tlaku 1 atmosféry (0,1 Mpa) se zjistí pro vodu 0°C $14,65 \text{ mg.l}^{-1}$, pro 30°C pouze $7,44 \text{ mg.l}^{-1}$.

V praxi se stále ještě používá k měření obsahu rozpuštěného kyslíku klasické Winklerovy metody, stále častěji se už využívají přenosné aparatury.

Podstata stanovení: Podstatou Winklerovy metody je oxidace hydroxidu manganatého na manganitý kyslíkem rozpuštěným ve vodě. Po okyselení vzorku se sraženina hydroxidu rozpustí a za přítomnosti přebytku jodidu (KI) se uvolní takové množství jódu, které je ekvivalentní množství rozpuštěného kyslíku obsaženého ve vodě. Uvolněný jód se titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného.

Činidla :

Síran manganatý, srážecí roztok: 48 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo 42,5 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v destilované vodě, doplní na 100 ml a zfiltruje.

Hydroxidu s KI, srážecí roztok: 40 g NaOH nebo 57 g KOH se rozpustí spolu s 31,5 g KI v destilované vodě a doplní na 100 ml.

Kyselina sírová H_2SO_4 : zředěná 1 + 4 (1 díl konc. kyseliny sírové, 4 díly vody)

Indikátor: 0,5 g rozpustného škrobu (škrob pro jodometrii) se rozmíchá s malým množstvím studené destil. vody a vleje do 100 ml vroucí destil. vody. Několik minut se povaří a nechá přes noc stát. Čirý roztok se používá jako indikátor

Dichroman draselný, standardní roztok 0,0033 M nebo 0,00167 M: Naváží se přesně 0,9808 g (0,4904 g) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, rozpustí v destil. vodě a doplní v odměrné baňce na 1 litr.

Jodid draselný, 15 % roztok: 15 g KI se rozpustí v dest. vodě, přidá se 1 ml 0,1 M NaOH a doplní do 100 ml.

Thiosíran sodný, odměrný roztok: 0,02 M nebo 0,01 M. Naváží se 4,964 g (resp. 2,482 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rozpustí v destil. vodě a doplní v odměrné baňce na 1 litr. Faktor roztoku je nutno kontrolovat.

Stanovení faktoru odměrného roztoku thiosíranu:

Do zabroušené Erlenmayerovy baňky se naleje 100 ml dest. vody, přidá se 10 ml 15 % roztoku KI, 5 ml zředěné H_2SO_4 (1+4) a odpipetuje 10 ml standardního roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zazátkovaná titrační baňka se nechá asi 10 min. na chladném, tmavém místě a pak titruje odměrným roztokem thiosíranu, přičemž původně hnědý roztok žlutne. Pak se přidá 1 ml indikátoru tj. škrobu. Intenzivně modře zbarvený roztok se dotitruje do vymizení modrého zbarvení.

$$\text{Faktor thiosíranu} = \frac{10}{\text{spotřeba thiosíranu}}$$

Postup stanovení

a) Speciální odběr a fixace vzorku

Vzorek vody se odebírá do speciální reagenční lahvičky - kyslíkovky, přesného objemu 100 - 200 ml, se zabroušenou, šikmo seříznutou zátkou, pod hladinou. Kyslíkovka se uzavře tak, aby pod zátkou nezůstala bublina. Při odběru vzorku vody odběrákem se voda do kyslíkovky vypouští pomocí gumové hadičky, dosahující až ke dnu lahvičky. Voda se do kyslíkovky nechá proudit tak, aby se objem alespoň jednou vyměnil. Pak se lahvička zazátkuje. Znovu se zátka vyjme a pipetou se ke dnu kyslíkovky přidá 1 ml manganaté soli a další pipetou pod hladinu 1 ml hydroxidu (POZOR: roztoky se přidávají v tomto pořadí a nesmí se zaměnit pipety). Kyslíkovka se uzavře, hrdlo se opláchne vodou a obsah se promíchá několikanásobným obrácením kyslíkovky. Po chvíli vzniklá sraženina začne klesat. Nechá se dobře usadit (do druhého dne v lednici).

b) Vlastní stanovení

Část roztoku nad sraženinou se opatrně odleje nebo odsaje vývěvou. Přidá se 5 ml kyseliny sírové (zředěné 1+ 4) a sraženina se rozpustí krouživým pohybem kyslíkovky. Pomalu se titruje roztokem thiosíranu. Hnědé zbarvení přechází do žluté. Přidá se několik kapek škrobu a vzorek se dotitruje do vymizení modrého zbarvení. Vraccující se modré zbarvení se již nedotitrovává.

Výpočet:

$$\text{rozpuštěný kyslík } \text{mg.l}^{-1} = \frac{F \cdot a \cdot 80}{V - 2}$$

F - faktor thiosíranu

a - spotřeba thiosíranu

V - objem kyslíkovky

Vzorec platí pro 0,01M thiosíran. Při použití 0,02 M thiosíranu se nahradí číslo 80 ve vzorci číslem 160.

Nasycení vody kyslíkem se vypočte pomocí tabulek:

$$\text{nasycení v \%} = \frac{100 \cdot a}{b}$$

- a - obsah kyslíku v mg.l^{-1} stanovený titrací
- b - obsah kyslíku v mg.l^{-1} v tabulce v závislosti na teplotě

Vysoký obsah organických látek stanovení ruší. V tom případě se alkalický roztok jodidu nahradí alkalickým roztokem jodidu s azidem sodným připraveným následovně :

50 g NaOH + 15 g KJ se rozpustí v destilované vodě a doplní na 100 ml. Přidá se 1 g azidu sodného NaN_3 rozpuštěného ve 4 ml vody.

Poznámka

V případě, že voda neobsahuje žádný rozpuštěný kyslík, zůstává sraženina bílá.

Jak bylo uvedeno, velmi často se pro terénní měření používají automatické analyzátory kyslíku. Podstatou těchto stanovení je měření elektrického proudu, který vzniká depolarizací elektrodového systému ponořeného do vody. Depolarizace kyslíku se uskutečňuje přes polopropustnou membránu, která dovoluje průchod pouze plynům. Přesnost měření závisí na konstrukci přístroje.

7.2 Volný amoniak

Amonné soli - NH_4^+ - se vyskytují v přírodních vodách jako různé složité organické látky živočišného i rostlinného původu, obsahující v sobě bílkoviny. V důsledku složitého biochemického procesu, probíhajícího za účasti různých bakterií a fermentů dochází k hydrolytickému štěpení bílkovin na aminokyseliny a dále až na amoniak. Do vody je amoniak vylučován i v procesu metabolismu živých organismů, zejména živočichů, a to buď močí nebo přes žábry při dýchání ryb. Protože uvolňováním přes žábry se ryby zbavují přes 90 % veškerého amoniaku, vznikajícího v důsledku metabolismu v jejich těle, může stoupající koncentrace amoniaku v okolní vodě 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.

Plynný amoniak se ve vodě ihned rozpouští za tvorby hydroxidu amonného a amonných solí. Ve formě amonných solí je pro hydrobionty neškodný i v množství několika desítek mg.l^{-1} . To však platí pouze pro vody s pH do 8,0. Nad touto hodnotou se již začíná z amonných solí uvolňovat plynný amoniak, který je pro ryby značně toxický. Hranice toxicity pro tloušť je 1,0 - 1,2 mg.l^{-1} , pro plůdek pstruha duhového však již 0,006 - 0,010 mg.l^{-1} . NH_3 zpravidla nezjišťujeme zvláštním stanovením ale vypočítáváme jeho obsah z množství NH_4^+ a pH. K přibližnému výpočtu použijeme následující tabulku.

Disociace NH_4OH v závislosti na pH vody při 17 °C (dle WUHRMANNA a WOKERA, CZENSNY 1960)

pH	$\text{NH}_3\%$	NH_4^+
----	-----------------	-----------------

		%
6	0	100
7	1	99
8	4	96
9	25	75
10	78	22
11	96	4

Procentický obsah amoniakálního dusíku je však silně závislý též na teplotě vody. Proto daleko lépe vypovídá o jeho množství tabulka, která bere v úvahu i parametr teploty:

Závislost mezi pH, teplotou a procentickým obsahem amoniakálního dusíku dle Steffense (1981)

	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0 pH
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

7.3 Oxid uhličitý a uhličitánová rovnováha

Pomíne-li se sopečný zdroj, pak většina oxidu uhličitého ve vodách pochází z atmosféry a z různých chemických a biochemických procesů ve vodě, dýchání hydrobiontů a rozkladu organ. látek. Oxid uhličitý chemického původu vzniká např. rozkladem minerálů kyselými vodami, objevujícími se při oxidaci siřičkových rud, nebo se uvolňuje při oxidaci dvojmocného železa v hydrogenuhličitánových (bikarbonátových) vodách.

Oxid uhličitý biochemického původu vzniká při biologickém rozkladu organických látek. Obsah CO₂ v půdní atmosféře obnáší až 3 objemová % .

Oxid uhličitý je rozpuštěn ve vodě převážně v molekulární formě. Jen asi necelé 1 % reaguje s vodou za vzniku kyseliny uhličitě, která při nedostatku vápenatých a hořečnatých solí ve vodě může vyvolat zřetelný vzrůst kyselosti vody (pokles pH).

Oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě se nazývá **volný oxid uhličitý** nebo **volná kyselina uhličitá** a pod těmito názvy se rozumí součet koncentrací volně hydratovaného CO_2 + H_2CO_3 . Vzhledem ke kvantitativnímu zastoupení molekulárního CO_2 v roztoku je název "volný oxid uhličitý" nejvýstižnější.

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**.

Rovnovážný stav mezi CO_2 a jeho iontovými formami závisí na pH, které určuje poměrné zastoupení jednotlivých forem ve vodě. Při pH pod 4,5 se ionty HCO_3^- prakticky ve vodě nevyskytují a převládá pouze volný CO_2 , při pH kolem 8,3 se ve vodě vyskytují převážně jen ionty HCO_3^- a při pH nad 10,5 převládají ionty CO_3^{2-} .

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 tekoucích vodách je obsaženo několik mg až několik desítek mg.l^{-1} CO_2 , ve stojatých eutrofních vodách obsah volného CO_2 v dopoledních hodinách klesá na nulu a objevuje se opět až v pozdně odpoledních hodinách. Svého maxima tu oxid uhličitý dosahuje brzy ráno před východem slunce. V eutrofních vodách může být tedy i látkou limitující rozvoj rostlin. **Při odčerpání volného oxidu uhličitého dochází k rozkladu kyselých uhličitanů a pH vody může vystoupit až nad hodnotu 10,0, při rozkladu normálních uhličitanů pak až na hodnoty kolem pH 11,0.** 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).

Hydrogenuhličitaný (bikarbonáty, kyselé uhličitaný) - HCO_3^-

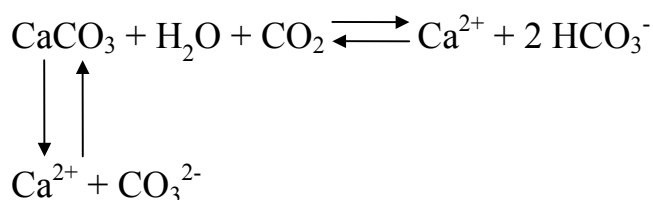
Jsou běžnou součástí všech přírodních vod. Atmosférické vody obsahují několik desítek mg.l^{-1} HCO_3^- , povrchové vody desítky až stovky mg.l^{-1} , minerální vody stovky až tisíce mg.l^{-1} . Množství kyselých uhličitanů stanovíme výpočtem, jak vyplývá z dalšího.

Uhličitaný - CO_3^{2-}

Uhličitaný se v podzemních a povrchových vodách zpravidla nevyskytují. Pouze při intenzivní fotosyntéze vodních rostlin a řas, když dojde k vyčerpání volného oxidu uhličitého, posune se uhličitanová rovnováha ve směru normálních uhličitanů, což se projeví již zmíněným posuvem pH až k hodnotě 10,0. Normální uhličitaný se mohou vyskytovat též v užitkových nebo provozních vodách, které byly upraveny změkčením nebo odkyselováním. Dále jsou obsaženy v alkalických odpadních vodách z textilního průmyslu a prádeln.

Uhličitanová rovnováha a agresivní oxid uhličitý

Rozpustnost CaCO_3 ve vodě je asi 15 mg.l^{-1} , pokud voda neobsahuje rozpuštěný CO_2 . Ve větší míře se může CaCO_3 rozpouštět jen za přítomnosti rozpuštěného CO_2 .



Ustavuje se rovnovážný stav mezi ionty HCO_3^- , volným CO_2 , ionty Ca^{2+} a ionty CO_3^{2-} . Oxid uhličitý, 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 uhličitánové rovnováze, má voda tendenci rozpouštět uhličitán vápenatý a hořečnatý. Soli vápníku a hořčíku se působením kyseliny uhličitě mění na hydrogenuhličitany (kyselé uhličitany), čímž vzniká poměrně stálá chemická soustava, bránící většímu kolísání pH (ústojnost vody, ústojné neboli tlumivé roztoky, pufry). Větší kolísání pH má negativní vliv na metabolismus všech organismů, tedy i ryb; proto je třeba zabezpečit v rybnících dostatečné množství vápence (CaCO_3), aby se celá soustava stabilizovala.

Oxid uhličitý je nepostradatelný pro fotosyntetickou asimilaci rostlin jako nejdostupnější zdroj uhlíku pro tvorbu organických látek. V eutrofních stojatých vodách je látkou, která se často dostává do minima a určuje tak společně se světlem a teplotou velikost primární produkce. Křivka průběhu jeho obsahu ve vodě během 24 hodin bývá zpravidla zrcadlovým obrazem křivky průběhu kyslíku: maximum kyslíku odpovídá minimum CO_2 a naopak. Většinou se však zjišťuje, že již v dopoledních hodinách klesá obsah volného CO_2 v eutrofních stojatých vodách na nulu a volný CO_2 se objeví zase až v pozdně odpoledních či večerních hodinách. Během absence volného CO_2 ve vodě mohou submersní rostliny, řasy a sinice získávat oxid uhličitý rozkladem hydrogenuhličitanů vápenatých a hořečnatých. V zařízeních pro masovou kultivaci řas se doplňováním CO_2 do vody kultur dosahuje značného zvýšení produkce.

Nadbytek CO_2 ve vodě může vést ke ztíženému uvolňování vydechovaného oxidu uhličitého (uvolňování přes žábry či jiné povrchy) z těl hydrobiontů. V přírodě však zpravidla k těmto extrémním stavům nedochází. Úhyn ryb z přebytku CO_2 ve vodě nebyl dosud popsán, není však pochyb o tom, že se jeho zvýšený obsah kombinuje i s jinými 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, má voda tendenci vylučovat CaCO_3 a tvořit inkrustace.

Stanovení volného CO_2

Volný CO_2 by bylo možno ve vodě titrovat roztokem hydroxidu. V praxi se obvykle provádí stanovení výpočtem. Při stanovení, které je totožné se stanovením celkové acidity, reaguje CO_2 s titračním roztokem hydroxidu, přičemž vzniká kyselé uhličitany. Výpočet má platnost jen potud, pokud je acidita tvořena výhradně rozpuštěným CO_2 . Nedá se použít, má-li vzorek zjevnou aciditu, neboť pH menší než 4,5 indikuje přítomnost silných kyselin.

Výpočet

$$\text{volný CO}_2 \text{ v mg.l}^{-1} = \text{celková acidita v mmol.l}^{-1} \cdot 44$$

7.4 SIROVODÍK

Sirovodík a jeho iontové formy se vyskytují v přírodních vodách jen zřídka a pouze v malých koncentracích (vzhledem k jejich snadné oxidaci).

Výskyt sirovodíku v přírodních vodách může mít organický i anorganický původ. Sirovodík je jedním z produktů rozpadu bílkovin, obsahujících ve své molekule síru, a proto se jeho výskyt pozoruje často ve vrstvách u dna nádrží, při hnití různých organických zbytků. Kromě toho může být uvolňován sirovodík ze síranů jejich redukcí v anaerobních podmínkách. Podle posledních výzkumů se sirovodík dostává do vody právě tímto způsobem. Umělým zdrojem mohou být některé průmyslové odpadní vody z koželužen, zpracování ropy, výroby sulfátové celulózy, odpadní vody hutního a chemického průmyslu aj. Sirovodík je pro většinu hydrobiontů jedovatý, i když některé druhy jsou vůči němu překvapivě odolné.

Sirovodík je jedovatý plyn, který se ve vodách vyskytuje nejčastěji u dna, kde je nedostatek kyslíku. V aerobním prostředí podléhá totiž postupně oxidaci až na sírany - SO_4^{2-} . Voda s obsahem sirovodíku, který se prozradí charakteristickým zápachem po zkažených vejcích, věští vždy nedostatek kyslíku. Množství sirovodíku v povrchových vodách se pohybuje od 0,001 do 10,0 mg.l⁻¹.

Množství sirovodíku u dna hlubokých nádrží, kam proniká kyslík jen pozvolna, může být značné a poněvadž je H_2S pro většinu vodních živočichů jedovatý, může vzniknout sirovodíkem nasycená "mrtvá zóna" v síle mnoha metrů. 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. Podle Kuzněcova může jeho koncentrace v hypolimniu jezer dosáhnout hodnoty až 787 mg.l⁻¹. Na horní hranici sirovodíkové zóny dochází často k rozvoji sirných bakterií čeledi *Rhodothiobacteriaceae* (*Chromatium* aj.), které syntetizují organické látky za světla ze sirovodíku a oxidu uhličitého. Některí živočichové snesou i zvýšenou koncentraci sirovodíku, podle Hrbáčka larvy *Chaoborus*, *Cyclops vicinus*, *Cyclops viridis* aj. (až několik mg.l⁻¹). Velmi citlivé na H_2S jsou naopak *Daphnia longispina* a červ *Nereis zonata*. Z ryb je vůči působení sirovodíku nejodolnější karas. Kromě barevných bakterií se nacházejí v sirovodíkové vrstvě i bezbarvé druhy bakterií a sinic (*Thiospira*, *Beggiatoa*), které pomocí svého enzymatického aparátu oxidují sirovodík až na kyselinu sírovou a energie takto uvolněné využívají v procesu **chemosyntézy** k tvorbě organických látek z látek anorganických za absence světla. Norma pro pitnou vodu připouští nejvýše 0,01 mg.l⁻¹, ve vodárenských tocích se přítomnost H_2S nepřipouští, v ostatních může být nejvýše 0,1 mg.l⁻¹.

Stanovení sirovodíku

Podstata stanovení: Již velmi malá množství sirovodíku lze prokázat pouhým čichem, zvláště při zahřátí vzorku. Pach sirovodíku je zřetelný i při koncentraci 0,01 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 $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg.l}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$.

Činidla:

Nitroprussid sodný, 2 % roztok: 2 g nitroprussidu sodného se rozpustí v dest. vodě a doplní do 100 ml. Roztok se připravuje vždy čerstvý.

Hydroxid sodný, 10% roztok: 10 g NaOH se rozpustí v 90 ml destilované vodě a doplní do 100 ml.

Výpočet : Výsledek kvalitativní zkoušky se vyjadřuje pouze symboly: -, +, ++.

7.5 CHLÓR

Volný chlór se v přírodních vodách nevyskytuje. Velmi často se však objevuje ve vodovodních sítích, neboť je nejčastěji používaným dezinfekčním činidlem ve vodárenství. Nejvíce se používá k bakteriologickému zabezpečení nezávadnosti pitné vody upravené z povrchových vod. Dále se používá i k zabezpečení nezávadnosti vypouštěných bakteriologicky závadných odpadních vod.

Volný chlór se často používá jako bělicí prostředek v různých průmyslových odvětvích (textilní a papírenský průmysl), nebo jako desinfekční prostředek na koupalištích. Může se též objevit v odpadních vodách z prádel a čistíren, cukrovarů a škrobáren, nemocnic a lázeňských zařízení.

Volný chlór působí na ryby a jejich potravu toxicky. Rozrušuje žábra (žaberní lístky se bělavě zbarvují) až po úplné odumírání žaberního epitelu. Nehledě na počáteční podráždění, působí v dalším průběhu chlór na ryby vysloveně ochromujícím vlivem. Působení subletálních koncentrací je pomalé a plíživé. 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. Už $0,15 \text{ mg.l}^{-1}$ může při 4-5 °C vyvolat úhyn ryb, zatímco totéž množství je při 10-15 °C neúčinné. Z vodních bezobratlých jsou na chlór citlivé zejména perloočky. Poněvadž vodovodní voda ve většině měst bývá silně chlоровána, nutno na tuto skutečnost brát ohled při přechovávání ryb v protékající vodovodní vodě. Časté úhyny ryb nakoupených s předstihem na vánoce a držných doma na vodovodní vodě jsou snad pro toto varování dostatečným důkazem.

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. Tuto metodu můžeme provádět i v terénu vizuálním srovnáním se standardy.

Podstata stanovení: Aktivní chlór oxiduje o-tolidin v kyselém prostředí za vzniku žlutooranžového zbarvení. Intenzitu lze vizuálně porovnat s umělými srovnávacími roztoky.

Činidla:

o-tolidin, roztok: 1,35 g o-tolidinhydrochloridu se rozpustí v 500 ml dest. vody a smísí se s 500 ml kyseliny chlorovodíkové (ρ 1,19 g.cm⁻³) zředěné 15 + 35. Roztok se uchovává v temnu při teplotě laboratoře, je stálý asi 6 měsíců.

Postup stanovení

V terénu se používá přenosný fotokolorimetr, který obsahuje v zatavených ampulích standardní roztoky o koncentracích volného chlóru 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,5 mg.l⁻¹. Do ampule se naleje vzorek vody po rysku a přidá se 1 ml roztoku o-tolidinu. Po 5 min. se porovná vzniklé žluté zbarvení se standardními roztoky.

7.6 Methan

Methan neboli bahenní plyn vzniká ve vodách při rozkladu celulózy. Postrádá charakteristického zápachu a jeho toxicita není výrazná. K nebezpečnému nahromadění methanu ve vodě může dojít pouze v zimě pod ledem. Jeho množství ve vodě může dosáhnout několika mg.l⁻¹. Nejvyšší dosud naměřené množství bylo 38,5 mg.l⁻¹.

Jedovatost methanu je vlastně jen nepřímá a projevuje se tak, že svou přítomností vytlačuje z vody kyslík a tak může způsobit dušení ryb. K ochuzování vody o kyslík dochází navíc ještě tím, že bubliny methanu uvolňující se ze dna a vystupující k hladině strhávají s sebou části neprohnilého sedimentu do pelagiálu, kde jsou intenzivně okysličovány. Jeho hromadění v zimě pod ledem můžeme pozorovat v podobě velkých bublin. Nejvíce methanu se vyskytuje pochopitelně ve vodách silně zarostlých, v bahnu mrtvých ramen řek, v tůních, malých mělkých rybnících a v odpadních vodách z potravinářského průmyslu (cukrovary).

8 ACIDITA, ALKALITA, LÁTKY ROZPUŠTĚNÉ A NEROZPUŠTĚNÉ, TVRDOST VODY

8.1 Acidita, alkalita

Názvy acidita a alkalita (resp. titrační acidita a alkalita) přežívají stále v hydrochemické a ještě spíše rybářské a hydrobiologické praxi, ačkoliv moderní hydrochemie již řadu let používá termínu **kyselinová a zásadová neutralizační kapacita vody** (KNK a ZNK). Je to tedy schopnost vody vázat určité látkové množství kyseliny nebo zásady.

8.1.1 Acidita (ZNK, zásadová neutralizační kapacita)

Většina přirozených vod reaguje alkalicky na methylovanž (bod přechodu 4.4 pH) a kysele na fenolftalein (8.3 pH). Acidita (tedy obsah kyselin a kyselých solí) může být způsobena přítokem kyselých odpadních vod, ale může mít též svůj přirozený původ, např. vznik huminových kyselin v nádrži rozkladem organických zbytků rostlin. Na aciditě celkové se podílí velkou měrou i rozpuštěný oxid uhličitý a hydrogenuhličitany. Naproti tomu na **aciditě zjevné**, která vzniká u vod s pH nižším než 4.5 se podílejí již silné minerální kyseliny a volný CO₂ se v takových vodách téměř nevyskytuje. Reaguje-li voda kysele i na methylovanž, znamená to, že je příliš kyselá a je zcela nevhodná pro chov ryb (acidita zjevná). V takové vodě jsou obvykle přítomny volné organické kyseliny, zejména

jedná-li se o tok znečištěný průmyslovými odpadními vodami. Takové jsou zejména odpad. vod z válcoven, galvanizačních podniků a chem. průmyslu. Zvláště nebezpečná je kyselina kyanovodíková HCN z galvanizačních podniků, která působí smrtelně již v koncentraci 0.1-0.15 mg.l⁻¹ na ryby. Volné organické kyseliny se vyskytují v odpad. vodách z cukrovarů, škrobáren a chemického průmyslu.

U kyselých vod s pH vyšším než 4,4 je jejich kyselost vyvolávána hlavně rozpuštěným oxidem uhličitým a kyselými solemi. Při titraci přírodních vod roztoky hydroxidů do pH 8.3 se stanovuje tzv. **celková acidita**. Při pH nad 8,3 se však již ve vodě žádný volný oxid uhličitý nevyskytuje.

Podstata stanovení: Acidita vzorku se stanovuje titrací hydroxidem k pH 4,5 (acidita zjevná) na methyloranž a k pH 8,3 (acidita celková) na fenolftalein. Zčervená-li voda po přidání fenolftaleinu, pak je její acidita nulová a stanovení se neprovádí (má pH vyšší než 8,3).

Činidla:

Roztok hydroxidu sodného NaOH 0,1 M: 4 g NaOH se rozpustí a doplní do 1.000 ml destil.vodou. Faktor hydroxidu se stanoví 0,1 M HCl na methyloranž.

Indikátor - methyloranž, 0,05 % roztok: 0,05 g sodné soli methyloranže se rozpustí ve 100 ml horké destil.vody a po vychladnutí zfiltruje.

Indikátor - fenolftalein, 0,5 % roztok: 0,5 g fenolftaleinu se rozpustí v 50 ml 96 % ethyl-alkoholu a zředí 50 ml destil.vody.

Postup:

Acidita zjevná: Ke 100 ml vzorku se přidají 3 kapky methyloranže. Zbarví-li se roztok žlutě, nemá vzorek zjevnou aciditu. Zbarví-li se červeně, pak se titruje roztokem NaOH do žlutého zbarvení.

Výpočet:

$$\text{zjevná acidita v mmol.l}^{-1} = \frac{a \cdot M \cdot 1000}{V}$$

Acidita celková: Ke 100 ml vzorku se přidají 3 kapky fenolftaleinu. Zbarví-li se roztok růžově až červeně, nemá vzorek celkovou aciditu. Zůstane-li bezbarvý, titruje se roztokem NaOH do prvního růžového zbarvení.

Výpočet:

$$\text{celková acidita v mmol.l}^{-1} = \frac{b \cdot M \cdot 1000}{V}$$

a - spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného v ml při titraci na methyloranž

b - spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného v ml při titraci na fenolftalein

V - objem vzorku v ml

M - molarita odměrného roztoku hydroxidu sodného

8.1.2 Alkalita (KNK, kyselinová neutralizační kapacita)

Při alkalitě neboli kyselinové neutralizační kapacitě platí obdobná fakta jako u acidity. Většina přírodních vod reaguje na fenolftalein (8,3 pH) kysele, na methyloranž

(pH 4,4) zásaditě. Avšak při pH nad 8,3 nemusí být nutně přítomny hydroxidy, neboť těchto hodnot může být dosaženo již v důsledku intenzivní fotosyntézy vodních rostlin a řas. Většinou bývá alkalita vyvolána kyselými a normálními uhličitany. Jejich vzájemný poměr bývá obvykle vypočítáván podle tabulek a nomogramů. Nereaguje-li voda alkalicky na fenolftalein, nejsou přítomny hydroxidy ani normální uhličitany, ale pouze kyselé uhličitany (hydrogenuhličitany). Při alkalické reakci na fenolftalein připadá pak největší podíl hydroxidům. Hodnota alkality nás vlastně nepřímo informuje o množství rozpuštěného vápníku a hořčíku ve vodě, které spolurozhodují o hodnotě pH. Velmi nízká hodnota alkality - pod 1 mol.l^{-1} - hrozí nebezpečím náhlého poklesu pH. Alkalita $1 - 2 \text{ mol.l}^{-1}$ je ještě malá a je příčinou častého kolísání pH. Takové vody bývají obvykle oligotrofní a chudé na živiny. Při alkalitě $2 - 5 \text{ mol.l}^{-1}$ již pH nekolísá nebo jen málo a zdravotní stav ryb zpravidla není ohrožen (zpravidla jde o vody bohaté na živiny, eutrofní). Při alkalitě nad 5 mol.l^{-1} se již pH téměř nemění, avšak tyto hodnoty se vyskytují jen zřídka.

Činidla:

Roztok kyseliny chlorovodíkové 0,1 M: 8,5 ml HCl konc. (37 %) se zředí do 1.000 ml destil. vodou v odměrné baňce.

Indikátor - methyloranž, 0,05 %-ní roztok: stejný jako při stanovení acidity.

Indikátor - fenolftalein, 0,5 %-ní roztok: stejný jako při stanovení acidity.

Stanovení faktoru 0,1 M HCl na KHCO_3

Na analytických vahách se naváží asi 0,30 g KHCO_3 (kyselý uhličitán draselný) s přesností na 4 desetinná místa. Navážka se převede do titrační baňky asi 30 ml destil. vody a po rozpuštění se přidá 5 kapek methyloranže. Po zamíchání se titruje žlutý roztok roztokem 0,1 M HCl do prvního oranžového zbarvení. Poté se zahřeje roztok opatrně k varu (ústí baňky je přikryto hodinovým sklem), aby se vypudil vzniklý oxid uhličitý. Varem by měl roztok opět zežloutnout. Po ochlazení se opláchne hodinové sklo trochou destil. vody do baňky a za stálého míchání dotitruje roztok do trvale oranžového zbarvení.

Výpočet:

$$\text{faktor } 0,1 \text{ M HCl} = \frac{\text{navážka } \text{KHCO}_3 \text{ v g} \cdot 30}{0,3003 \times \text{spotřeba v ml}}$$

Stanovení se provádí 3x a z vypočtených faktorů se počítá průměr.

Postup stanovení:

Alkalita zjevná: Do titrační baňky se odměří 100 ml vzorku, přidají se 3 kapky fenolftaleinu. Zbarví-li se vzorek růžově, titruje se 0,1 M HCl do odbarvení. Nezbarví-li se vzorek po přidání fenolftaleinu, je jeho zjevná alkalita nulová.

Výpočet:

$$\text{zjevná alkalita v } \text{mmol.l}^{-1} = \frac{a \cdot M \cdot 1000}{V}$$

Alkalita celková: Do titrační baňky se odměří 100 ml vzorku vody, přidají 3 kapky methyloranže a titruje až do cibulového zbarvení indikátoru roztokem HCl. Uvolněný CO_2 ,

který ruší stanovení, možno odstranit opatrným povařením vzorku, nebo se koriguje spotřeba vynásobením koeficientem 1,04.

Výpočet:

$$\text{celková alkalita v mmol.l}^{-1} = \frac{b \cdot M \cdot 1000}{V}$$

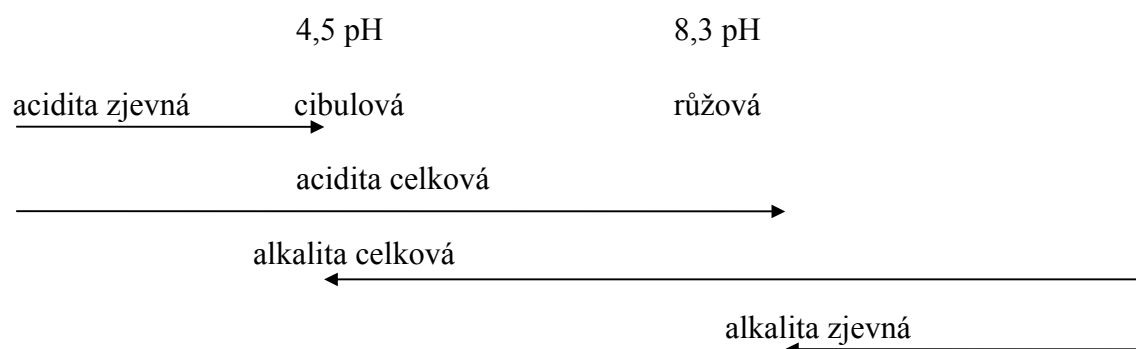
a - spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové v ml při titraci na fenolftalein
 b - spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové v ml při titraci na methylořanž
 V - objem vzorku v ml
 M - molarita odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

Poznámky:

Pro stanovení ekvivalenčního bodu v oblasti 4,4 - 4,5 pH doporučuje řada autorů použít místo methylořanži Tashirova směsného indikátoru se zřetelněji barevným přechodem:

Pro přípravu zásobního roztoku se smísí 200 ml 0,1 % alkoholického roztoku methylčerveni (0,2 g barviva se rozpustí ve 120 ml 95 % alkoholu a přidá se 80 ml destil.vody) s 50 ml 0,1 % roztoku metylénové modři v alkoholu (0,05 g barviva se rozpustí v 50 ml 95 % alkoholu). Pro použití se smíchá 1 díl zásobního roztoku s 1 dílem 96 % alkoholu a 2 díly destil.vody. Tento roztok se upraví opatrným přidáváním 0,01 M NaOH do vzniku špinavě zeleného zbarvení. Při stanovení celkové alkality se přidává ke 100 ml vzorku asi 0,5 ml indikátoru. Titruje se do přechodu zeleného zbarvení v růžové.

Pomocné schéma pro stanovení acidity a alkality



Výpočet iontových forem CO_2 a OH^- z alkality

poměr zjevné a celkové alkality	kyselý uhličit. HCO_3^- v mmol.l^{-1}	normál. uhličit. CO_3^{2-} v mmol.l^{-1}	hydroxidy OH^- v mmol.l^{-1}
$f = 0$	m	0	0
$2f < m$	$m - 2f$	$2f$	0
$2f = m$	0	$2f$	0

$2f > m$	0	$2(m - f)$	$2f - m$
$f = m$	0	0	m

f = alkalita zjevná v mmol.l⁻¹

m = alkalita celk. v mmol.l⁻¹

1 mg HCO₃⁻ = 0,0164 mmol. HCO₃⁻

1 mmol HCO₃⁻ = 61,02 mg HCO₃⁻

1 mg CO₃²⁻ = 0,0167 mmol

1 mmol CO₃²⁻ = 60,01 mg CO₃²⁻

1 mg OH⁻ = 0,0588 mmol OH⁻

1 mmol OH⁻ = 17,01 mg OH⁻

Závislost jednotlivých forem CO₂ na pH vody v % při 25°C

pH	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
volný CO ₂	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
HCO ₃ ⁻	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,9	62,5	14,3
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

8.2 Látky veškeré, rozpuštěné, nerozpuštěné, ztráta žiháním

Všechny látky obsažené ve vodě lze z fyzikálního hlediska rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Při analýze se nerozpuštěné látky od rozpuštěných oddělí filtrací. Stanovení spočívá v odpaření vody, vysušení odparku a zvážení. U obou složek se zjistí ztráta žiháním vzorku v peci. Z výsledků se vypočte minerální a organický podíl.

Stanovení se provádí v platinové, tenkostěnné křemenné nebo porcelánové misce resp. kelímku (není přípustná porcelánová miska se dnem bez glazury).

Obsah těchto jednotlivých typů látek se vyjadřuje jako hmotnostní koncentrace, obvykle v mg.l⁻¹, někdy též v g.l⁻¹.

8.2.1 Veškeré látky

Podstata stanovení: Veškeré látky se stanoví odpařením známého množství zhomogenizovaného vzorku na vodní lázni, vysušením při 105 °C do konstantní hmotnosti a zvážením.

Postup stanovení: Očištěná, vysušená a označená miska se zváží na analytických vahách. Pak se do ní odměří zhomogenizovaný vzorek, a to v takovém množství, aby se váha vysušeného odparku pohybovala v rozmezí 10 - 250 mg. Obsah misky se pak na vodní lázni odpaří do sucha. Vnější část misky se otře tkaninou namočenou ve zředěné kyselině chlorovodíkové a opláchne destil.vodou. Odparek se 2 hodiny suší v sušárně při 105 °C, nechá vychladnout v exsikátoru a váží.

Výpočet:

$$\text{veškeré látky v mg.l}^{-1} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}$$

m_1 - hmotnost misky v mg

m_2 - hmotnost misky s vysušeným vzorkem v mg

V - objem vzorku vzatý do práce v ml

8.2.2 Nerozpuštěné látky

Obsah nerozpuštěných látek informuje o množství organických i minerálních (anorganických) látek suspendovaných ve vodě. Stanovení spočívá v zachycení nerozpuštěných látek ze známého množství zhomogenizovaného nebo rozmíchaného vzorku na membránovém filtru, sušení do konstantní váhy a zvážení.

Membránové filtry (velikosti 0,6 až 0,3 μm) o průměru 30 mm se před použitím vyvaří ve vodě, která se alespoň 3x vymění. Pak se vysuší (2 hod. při 105 °C), zváží a uchovají k dalšímu použití.

Postup stanovení:

K analýze se odměří většinou 100 ml vzorku vody. Vysušený a zvážený membránový filtr se vloží do filtrační aparatury (FILTRA 50), vzorek přefiltruje pomocí vývěvy a promyje destil.vodou. Filtr se vyjme a na hodinovém skle nechá v sušárně 2 hod. při 105 °C vysušit. Pak se pinsetou přenese na analytické váhy a zváží.

Výpočet (při použití membránového filtru)

$$\text{nerozpuštěné látky v mg.l}^{-1} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}$$

m_2 - hmotnost filtru s nerozpuštěnými látkami po usušení v mg

m_1 - hmotnost čistého filtru v mg

V - objem vzorku vzatého do práce v ml

Výpočet:

$$\text{nerozpuštěné látky v mg.l}^{-1} = \frac{(m_3 - m_1 - m_2) \cdot 1.000}{V}$$

m_1 - hmotnost vysušeného membránového filtru v mg

m_2 - hmotnost kelímku v mg

m_3 - hmotnost kelímku s membránovým filtrem a nerozpuštěnými látkami po vysušení v mg.l⁻¹

V - objem vzorku vzatý do práce v ml

8.2.3 Rozpuštěné látky

Rozpuštěné látky jsou zastoupeny hlavně kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ a anionty HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , dále některými organickými látkami, koloidními sloučeninami křemíku, železa, hliníku a manganu, huminovými látkami a bílkovinami atd.

Obsah rozpuštěných látek informuje o obsahu rozpuštěných solí (čili mineralizaci) vody.

Podstata stanovení: Odpaří se většinou 100 ml vzorku, zfiltrovaného přes papírový filtr „modrá páska“ nebo skleněný filtr S4, suší 2 hod. při 105 °C a zváží se.

Postup stanovení: Stejný jako při stanovení veškerých látek s tím, že se zpracovává pouze filtrát.

Výpočet: Stejný jako při stanovení veškerých látek.

8.2.4 Zbytek po žihání a ztráta žiháním

Kromě sušiny látek veškerých, rozpuštěných nebo nerozpuštěných se stanovuje též jejich zbytek po žihání a ztráta žiháním. Žiháním dochází především k rozkladu organických látek, dále k rozkladu některých látek anorganických (amonné soli), oxidaci minerálních látek, ztrátě krystalové vody, vypuzení plynů atd. U silně znečištěných vod má ztráta žiháním význam pro posouzení obsahu organických látek. Zbytek po žihání tvoří látky, které při žihání sušiny za teploty 550 °C zůstaly stabilní. Ztráta žiháním zahrnuje složky sušiny, které při žihání ze sušiny vytékaly. Hlavní podíl zbytku po žihání tvoří anorganické látky, kdežto většina organických látek je zahrnuta v hodnotě ztráty žiháním.

Podstata stanovení: Vzorek po stanovení veškerých, rozpuštěných nebo nerozpuštěných látek, zvážený po vysušení do konstantní váhy, se žihá v muflové peci při 550 °C po dobu 1 hod. Po vychladnutí v exsikátoru se vzorek znovu zváží.

Pokud se pracuje s membránovým filtrem, ten se složí a vloží do platinového zvaženého kelímku, kde se pokape asi 5 kapkami acetonu, aby se membránový filtr rozložil (jinak v peci vybuchuje). Rozpouštědlo se nechá vypařit a teprve pak se kelímek vloží do muflové pece a žihá 1 hod. při teplotě 550 °C.

Výpočet

zbytek po žihání v mg = a - b

a - hmotnost misky po žihání v mg

b - hmotnost čisté misky v mg

ztráta po žihání v mg = A - B

A - hmotnost misky s vysušeným vzorkem v mg

B - hmotnost misky po žihání v mg

Celkové množství nutno přepočítat z objemu vzorku vzatého k analýze, na 1 litr.

8.3 Tvrdost vody

Původně byla tvrdostí vody označována její schopnost srážet roztoky mýdel. Nerozpustná mýdla vytváří většina dvojmocných a vícemocných kationtů, avšak v přírodních vodách připadají v úvahu prakticky jen kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} , poněvadž všechny ostatní kationty se v rozpuštěném stavu nacházejí jen v nepatrném množství. Proto je **celková tvrdost** vody definována jako součet obsahu iontů vápníku a hořčíku, vyjádřený v milimolech nebo v německých stupních. **Tvrdost uhličitánová (přechodná)** je množství vápníku a hořčíku obsažené v kyselých uhličitanech, které se varem rozkládají na uhličitany normální, které se ve varné nádobě vysrážejí v podobě **kotelního kamene**. Je totožná s obsahem HCO_3^- iontů a odpovídá celkové alkalitě přírodních vod. Rozdíl obou tvrdostí nám udá **tvrdost neuhličitánovou (trvalou)**, která je tvořena jinými solemi vápníku a hořčíku, hlavně sírany a chloridy.

Novější odborná literatura uvádí, že tvrdost vody není definována jednotně a vychází buď z hlediska technologického nebo analytického. Tvrdostí vody se rozumí buď obsah všech kationtů s nábojovým číslem větším než + 1 nebo součet obsahu Ca + Mg + Sr + Ba, zjednodušeně jen Ca + Mg.

Přesto pro zjednodušení a potřeby praxe lze vycházet ze staršího pojetí tvrdosti vody a jejich jednotlivých forem.

Voda o celkové tvrdosti menší než 1 mmol.l⁻¹ (5,6 °N) se označuje jako měkká, od 1 do 1,5 mmol.l⁻¹ (5,6 - 8,4 °N) mírně tvrdá, od 1,5 do 3 mmol.l⁻¹ (8,4 - 16,8 °N) tvrdá a nad 3 mmol.l⁻¹ velmi tvrdá. Srážkové vody jsou nejměkčí. Říční vody mají tvrdost kolem 0,5 - 1,0 mmol.l⁻¹, horská jezera kolem 0,05 - 0,1 mmol.l⁻¹, pitné vody většinou 1 - 3 mmol.l⁻¹, rybníky 1 - 3 mmol.l⁻¹ některé povrchové vody na vápencovém podloží 4 - 8 mmol.l⁻¹ a v blízkosti slanisek až kolem 8 - 15 mmol.l⁻¹. Taková voda má již projímavé účinky. Se zřetelem na tvrdost vody lze říci, že rybám svědčí vždy lépe voda měkká; nebylo však pozorováno, že by celková vysoká tvrdost rybám škodila. V akvaristice je však podmínkou tření některých ryb a kulení jiker některých ryb měkká voda.

Hydrogenuhličitany vápníku a hořčíku se při varu vody rozkládají a usazují se na stěnách varné nádoby jako tzv. **kotelní kámen**. Tento kotelní kámen je špatným vodičem tepla a proto výrazně snižuje účinnost parních kotlů. Aby se tomu zabránilo, musí se voda pro výrobu páry změkčovat (odstraňovat tyto soli), nebo se pára po průchodu parním strojem jímá, kondenzuje a vrací se do kotle zpět prakticky v kvalitě destilované vody.

Nebylo dosud pozorováno, že by vysoká celková tvrdost vody byla rybářsky škodlivá. Jednostranný vysoký obsah hořčíku může snad škodlivě působit na ryby, avšak ve většině případů je negativní vliv hořčíku dostatečně fyziologicky zneškodňován přítomností vápníku. Lze však všeobecně říci, že rybám je vždy prospěšnější voda měkká. Též při transportu ryb, sádkování a v akvaristice se dává přednost měkké vodě. Někteří autoři tvrdí, že při sádkování štik, candátů a j. ryb vyvolává tvrdá voda větší ztráty uhynutím.

8.3.1 Celková tvrdost

Podstata stanovení: Podstatou stanovení celkové tvrdosti je reakce mezi chelatonem 3 (sodná sůl kyseliny ethyléndiaminotetraoctové) a dvojmocnými kationty Ca²⁺ a Mg²⁺ v silně alkalickém prostředí (amoniakální tlumivý roztok o pH 10). Při stanovení se titruje odměrným roztokem chelatonu 3 současně vápník i hořčík. Konec titrace (dosažení ekvivalentního bodu) indikuje přidavek eriochromové černi T, která tvoří s hořčíkem vínově červenou sloučeninu. Kdyby vzorek obsahoval jen malá množství hořčíku, zbarvení by nebylo dosti intenzivní a přechod indikátoru by nebyl zřetelný. Proto se přidává do tlumivého roztoku trochu hořečnaté soli, kompenzované přidavkem ekvivalentního množství chelatonu. Vápník ve vzorku vytěsni z Mg-komplexonátu ekvivalentní množství Mg a barevný přechod je pak ostřejší.

Činidla:

Roztok chelatonu 3: 6,635 g sodné soli kyseliny ethyléndiaminotetraoctové se rozpustí v destilované vodě a doplní do 1.000 ml. 1 ml tohoto roztoku odpovídá 1 °N (německému stupni tvrdosti).

Indikátorová směs: 1 g eriochromové černi T se roztře ve třecí misce se 100 g NaCl na jemný prášek. V této úpravě je barvivo asi měsíc stálé.

Tlumivý roztok pH 10: 8,92 g chloridu amonného NH₄Cl se rozpustí v litrové odměrné baňce ve 100 ml destilované vody, přidá 62 ml 25 % hydroxidu amonného NH₄OH, 56 ml odměrného roztoku chelatonu a 20 ml roztoku chloridu hořečnatého (20,3 g MgCl₂·6H₂O se rozpustí a doplní do 1.000 ml). Po smíchání a roz-

puštění všech těchto složek se doplní na 1.000 ml destilovanou vodou. Pak se zkontroluje pH, které má být 10,0, případně se upraví.

Kontrola: Ke 100 ml dest. vody se odpipetuje přesně 10 ml tlumivého roztoku a přidá se eriochromová čern T. Má vzniknout špinavě modrofialově zbarvený roztok, který se musí jednou, nejvýše dvěma kapkami odměrného roztoku chelatonu 3 zbarvit čistě modře. Zbarví-li se čistě fialově, je třeba přidat k tlumivému roztoku další chelaton, až roztok splní výše uvedenou podmínku. Byl-li roztok po přidání tlumivého roztoku a eriochromové černi T čistě modrý, svědčí to o nedostatku hořčíku a je třeba přidávat roztok chloridu hořečnatého. Tuto zkoušku nutno provádět tak dlouho, až tlumivý roztok vyhoví daným podmínkám.

Postup stanovení:

Ke 100 ml vzorku se po odstranění celkové alkality ekvivalentním množstvím HCl přidá 5 ml tlumivého roztoku a tolik indikátorové směsi, aby byl roztok zřetelně vínově červeně zbarven. Důkladně se zamíchá a titruje za stálého míchání tak dlouho, až vínově červené zbarvení přejde přes fialové do čistě modrého.

Výpočet:

$$\text{celková tvrdost vody v mmol.l}^{-1} = \frac{a \cdot M \cdot 1000}{V}$$

a - spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 v ml

V - objem vzorku vzatého do práce v ml

M - molarita odměrného roztoku chelatonu 3

Poznámky:

- Titrace se musí provádět ihned po přidání činidel a musí být skončena do 5 minut. Nelze připravit k titraci více vzorků najednou !!!
- Pro přesná stanovení je třeba kontrolovat faktor odměrného roztoku chelatonu 3, většinou pomocí odměrného roztoku uhličitanu vápenatého. Pro uvedený roztok chelatonu se navažuje 1,7841 g CaCO₃, vysušeného při 105 °C. Rozpustí se v mírném nadbytku HCl (1+10), přidá se asi 200 ml destilované vody a mírně povaří. Po vychlazení a přidání několika kapek methylerčveni se roztok upraví na barevný přechod indikátoru 3 M roztokem hydroxidu amonného. Pak se odměrná baňka doplní destilovanou vodou do 1 000 ml. 20 ml tohoto roztoku, jenž má poloviční molaritu vzhledem k roztoku chelatonu, se v titrační baňce zředí na 100 ml destilovanou vodou a ztitruje odměrným roztokem chelatonu podle uvedeného postupu.

c) Vztah mezi stupni tvrdosti a milimoly

	mmol.l ⁻¹	Stupně tvrdosti			
		něm. °N	franc. °F	angl. °A	amer. °US
1 mmol.l ⁻¹	1.000	5.60	10.00	7.00	5.82
1 °N	0.179	1.00	1.79	1.25	1.04
1 °F	0.100	0.56	1.00	0.70	0.58
1 °A	0.143	0.80	1.43	1.00	0.83
1 °US	0.178	0.96	1.72	1.20	1.00

8.3.2 Tvrdost uhličitanová (přechodná)

Postup stanovení: Neprovádí se zvláštní stanovení, ale stanoví se výpočtem.

Výpočet:

$$\text{tvrdost uhličitanová v mmol.l}^{-1} = \text{celková alkalita v mmol.l}^{-1}$$

8.3.3 Tvrdost neuhličitanová (trvalá)

Postup stanovení: Neprovádí se zvláštní stanovení, ale stanoví se výpočtem.

Výpočet:

$$\text{tvrdost neuhličitanová v mmol.l}^{-1} = T_c - T_p$$

T_c = tvrdost celková v mmol.l⁻¹

T_p = tvrdost uhličitanová v mmol.l⁻¹

9 STANOVENÍ KATIONTŮ K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Fe^{3+}

9.1 Draslík

Draslík se uvolňuje z půdy zvětřováním nejrozličnějších hlinitokřemičitanů (živce, křídly, ortoklas aj.), nebo se do vody dostává ze slanisek nebo odklizových draselných solí, které převrstvují naleziště soli kamenné. Povrchové vody obsahují zpravidla jen málo množství alkálií a draslík tu bývá přítomen nejčastěji jako KNO_3 . Proto se ve vodách s větším množstvím dusičnanů může počítat i se zvýšeným množstvím draslíku. V tocích mohou způsobit zvýšené množství draslíku odpad. vody z chemických závodů, pracujících se solemi draslíku. Draslík se může do vody dostat i splachem s polí hnojených draselnými hnojivy. Část draslíku může mít svůj původ i v živočišných výkalech.

Draslík se ve vodách vyskytuje obvykle současně se sodíkem, proto odkaz i na tuto kapitolu. Množství draslíku představuje obvykle 4-10 % obsahu sodíku s největším podílem v málo mineralizovaných vodách. Větší obsah sodíku se vysvětluje jednak větší adsorbcí K na půdní komplex, jednak tím, že draslík jako důležitý biogenní prvek je organismy z vody rychle odčerpáván, a to v daleko větší míře než sodík.

Draslík je biogenní prvek, který je nutno čas od času do vody rybníků dodávat hnojením kainitem nebo draselnou solí. V rybnících s dobrým podkladem, tj. na půdách prahorních, bohatých živcem, je třeba jen minimálních dávek nebo se nemusí hnojit vůbec. V opačném případě se hnojí množstvím 30 kg K_2O na hektar. Jen na půdách vysloveně chudých se zvyšuje tato dávka na 60 kg.ha⁻¹.

Stanovení draslíku

Podstata stanovení: K přesnému stanovení se používá buď plamenové spektrofotometrie, nebo atomové absorpční spektrometrie. Obě metody dle ČSN 83 0530 vyžadují drahou přístrojovou techniku. Vzhledem k tomu, že pro potřeby rybářské praxe postačí pouze orientační stanovení, je uvedena starší metoda založená na měření zákalu a jeho porovnání

ní s řadou standardů. Ani tato metoda však není vhodná pro praxi, poněvadž vyžaduje speciální, málo dostupné chemikálie.

Činidla:

NaCl, chlorid sodný (prostý draslíku)

Hexanitritokobaltitan sodný - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, krystalický

Zásobní standardní roztok KCl: 0,1907 g chloridu draselného se rozpustí v destil.vodě a doplní do 1 litru. 1 ml obsahuje 0,1 mg K.

Pracovní standardní roztok: 200 ml zásobního roztoku se doplní do 1.000 ml destil.vodou. 1 ml tohoto roztoku obsahuje 0,02 mg K.

Postup stanovení:

Připraví se 7 zkumavek o průměru 13 mm, na nichž se ryskami vyznačí objem 5 ml. Do prvních 6-ti zkumavek se odpipetuje postupně 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 a 5,0 ml pracovního standardního roztoku a doplní destilovanou vodou po rysku. Tak se získá škála srovnávacích standardů, které odpovídají 2, 4, 8, 12, 16 a 20 mg.l^{-1} K. Do sedmé zkumavky se odměří 5 ml vzorku. Pak se přidá do všech zkumavek 0,5 g pevného NaCl a po jeho rozpuštění 0,3 g hexanitritokobaltitanu sodného. Zkumavky se protřepávají tak dlouho, až se krystalky rozpustí. Za 30 minut se pak může provádět srovnávání zákalu ve zkumavce se vzorkem se zákalem ve zkumavkách se standardy.

Výpočet: je zřejmý z postupu

9.2 Vápník

Vápník je přirozenou součástí všech podzemních i povrchových vod. Spolu s hořčíkem určují tvrdost vody a patří k důležitým biogenním prvkům. Jeho obsah ve vodě závisí na geologickém útvaru podloží, v němž se nádrž nachází nebo jímž tok protéká. Zatímco vody z prahorních útvarů (žuly, ruly) mívají někdy jen několik mg.l^{-1} Ca, vody z vápencových (krasových) útvarů i několik set mg.l^{-1} Ca.

Základním zdrojem vápníku ve vodách jsou tedy vápence. Ty se rozpouštějí kyselinou uhličitou na kyselé uhličitany, které společně s normálními uhličitany a volným oxidem uhličitým vytvářejí ve vodách tlumivý roztok, bránící většímu kolísání pH. Proto se v rybářském provozu stalo nezbytným dodávání vápníku do vody, ať už v podobě mletého vápence nebo při desinfekci rybníčního dna ve formě páleného vápna nebo vápenného mléka.

Vápník a hořčík jsou příčinou tvorby tuhých nánosů - **kotelního kamene**. Vzniká růstem a srůstem krystalů málo rozpustných sloučenin obou kationtů s anionty CO_3^{2-} a SO_4^{2-} , někdy spolu s SiO_2 . Kotelní kámen je tepelným izolátorem a zhoršuje přestup tepla stěnou kotle, kotel se pod jeho vrstvou může přehřívat a stěna deformovat.

V provozních vodách působí obvykle vyšší koncentrace vápníku a hořčíku závady v technologických procesech a v kvalitě výrobků. Jde např. o textilní průmysl, prádelny, barvírny, koželužny a některá odvětví potravinářského průmyslu. Mají schopnost srážet roztoky mýdel, tvořit nerozpustné soli vyšších alifatických kyselin. To je příčinou vysokých spotřeb mýdla v textilním průmyslu a prádelnách. Vody s vysokým obsahem vápníku a hořčíku se nehodí pro přípravu potravin a nápojů (kávy, čaje).

S narůstající mineralizací vody narůstá ve vodě obsah solí hořčíku v poměru k obsahu solí vápníku. Tuto skutečnost vyjadřuje nejlépe tabulka:

mineralizace v mg.l ⁻¹	poměr Ca : Mg
100 - 500	4 : 1
500 - 1000	2 : 1 - 1 : 1
nad 1000	1 : 1 - 1 : 2 - 1 : 3

Obsahy Ca a Mg vyskytující se v povrchových vodách a podzemních vodách jsou z hygienického hlediska nevýznamné. Chuťově nejlepší jsou vody obsahující převážně vápník a hydrogenuhličitan. Norma pro pitnou vodu udává doporučenou hodnotu pro koncentraci Ca + Mg 0,9 - 5 mmol.l⁻¹.

Vápník je nejen důležitým stavebním prvkem (zejména mechanických pletiv), ale především prvkem rozhodujícím o stabilitě pH vody. Ve formě uhličitanu a hydrogenuhličitanu vápenatého vytvářejí spolu s kyselinou uhličitou rovnovážný systém, který v určitém rozmezí brání větším změnám pH vody. Obsah Ca ve vodě se pohybuje od několika mg.l⁻¹ až po hodnoty přes 100 mg.l⁻¹.

Stanovení vápníku

Podstata stanovení: Stanovení vápníku se provádí atomovou adsorpční spektrometrií. Jako jednodušší stanovení se využívá titrační metoda. Principem titračního stanovení je reakce chelatonu 3 se solemi vápníku, při které v zásaditém prostředí vznikají sice rozpustné, avšak nedisociované komplexy, takže se volný vápník nedá v roztoku obvyklými indikátory dokázat. Konec reakce je indikován murexidem (organické barvivo), jež se při pH kolem 12,0 purpurově barví, zatímco se solemi vápníku vytváří růžově zbarvené roztoky. Při titraci se sleduje okamžik, při němž se růžový roztok zbarví purpurově, což indikuje vymizení posledních volných iontů Ca²⁺ z roztoku.

Činidla:

chelaton 3 - odměrný roztok 0,05 M: 18,6 g chelatonu 3 se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1 litr.

Indikátorová směs: 0,2 g murexidu se rozetře v třecí misce se 100 g chloridu sodného NaCl. Takto připravený indikátor je stálý asi 1 měsíc, ve tmě asi 1/2 roku.

Přibližně 1 M roztok hydroxidu sodného: 40 g NaOH se rozpustí v destil.vodě a doplní do 1 litru.

Barevný model: Ke 100 ml destilované vody se přidá 5 ml roztoku NaOH a na špičku nože indikátorové směsi. K takto vzniklému zbarvení se titrují všechny vzorky.

Faktor chelatonu 3 se stanoví na 0,025 M standardní roztok chloridu vápenatého. Ten se připraví následujícím způsobem: 2,5023 sráženého CaCO₃ p.a. vysušeného při 105 °C se rozpustí v potřebném množství kyseliny chlorovodíkové (1+1). Po dokonalém rozpuštění se přidá asi 200 ml dest. vody, zahřeje a asi 5 minut mírně povaří. Po ochlazení se přidá několik kapek methylocerveně a vzorek upraví asi 3 M roztokem hydroxidu amonného na pH barevného přechodu indikátoru. Roztok se doplní na 1 litr.

Postup stanovení:

Ke 100 ml vzorku v titrační baňce, který neobsahuje více než 50 mg Ca se přidá 5 ml roztoku NaOH a na špičku nože indikátorové směsi, aby měl roztok růžové zbarvení. Po

promíchání se titruje roztokem chelatonu 3 až do purpurového zbarvení, které se srovnává se zbarvením modelu.

$$\text{Výpočet: obsah Ca}^{2+} \text{ v mg.l}^{-1} = \frac{a \cdot M \cdot 40,080}{V}$$

a - spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 v ml

M - molarita odměrného roztoku chelatonu 3

V - objem vzorku v ml

Přepočet forem Ca^{2+}

	mg Ca^{2+}	mg CaO	mmol Ca^{2+}
mg Ca^{2+}	1	1.4	0,0249
mg CaO	0,715	1	0,0178
mmol Ca^{2+}	40,08	56,112	1

Poznámka:

- Titrace musí být provedena ihned po přidání činidel, jinak dojde k rozkladu barviva a tvorbě sraženin.
- Objeví-li se přesto při titraci sraženina, je třeba provést stanovení znovu, s menším množstvím vzorku, který se ředí na 100 ml destil.vodou.

9.3 Hořčík

Hořčík v iontové formě Mg^{2+} se objevuje ve všech přírodních vodách a co do celkového množství mezi kationty ustupuje toliko sodíku. Avšak zřídka se lze setkat s vodami, kde by byl hořčík dominujícím faktorem.

Do vody se dostává při rozpouštění dolomitů a jiných hornin. Rozpouštění karbonátu hořčíku je proces zcela analogický jako u rozpouštění CaCO_3 , avšak rozpustnost MgCO_3 je značně vyšší. Také rozpustnost sulfátu a hydrogenuhličitanu hořčíku je vyšší než obdobných solí vápníku, takže v silněji mineralizovaných vodách začne hořčík nad vápníkem výrazně převažovat. Menší množství hořčíku ve vodách s nízkou mineralizací se vysvětluje podobně jako u draslíku jeho menším zastoupením v zemské kůře, jeho větší sorbcí na půdní komplex a jeho větším odčerpáváním rostlinami.

Příliš jednostranně vysoký obsah hořčíku ve vodě může škodlivě působit na ryby a nižší zvířenu, sloužící rybám za přirozenou potravu, ale bývá skoro pravidelně fyziologicky zneškodňován současně přítomným vápníkem.

Obsah hořčíku v pitné vodě nad 250 mg.l^{-1} se již obvykle projevuje hořkou chutí. V normě pro pitnou vodu je koncentrace hořčíku limitována hodnotou 125 mg.l^{-1} . Vody s vysokou koncentrací hořčíku a síranů mají účinky laxativní (minerální vody Šaratice a Zaječická).

Stanovení hořčíku

Podstata stanovení: Ke stanovení se běžně používá atomové absorpční spektrometrie nebo se koncentrace hořčíku vypočítává z rozdílu spotřeb chelatonu 3 při stanovení tvrdosti a stanovení vápníku.

Výpočet:

$$\text{hořčík v mg.l}^{-1} = \left[\frac{a \cdot M \cdot 1000}{V_1} \right] - \left[\frac{b \cdot M \cdot 1000}{V_2} \right] \cdot 24,32$$

a - spotřeba chelatonu 3 při stanovení tvrdosti v ml

b - spotřeba chelatonu 3 při stanovení vápníku v ml

V_1 - objem vzorku při stanovení tvrdosti v ml

V_2 - objem vzorku při stanovení vápníku v ml

M - molarita odměrného roztoku chelatonu 3

Přepočet forem Mg^{2+}

	mg Mg^{2+}	mg MgO	mmol Mg^{2+}
mg Mg^{2+}	1	1.658	0,04113
mg MgO	0,603	1	0,02481
mmol Mg^{2+}	24,32	40,32	1

9.4 Mangan

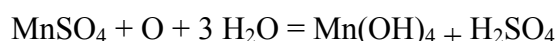
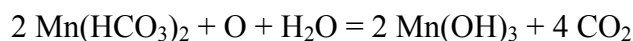
Mangan se ve vodách objevuje společně se železem, i když v podstatně menších množstvích. Jeho obsah ve spodních vodách se pohybuje kolem 0.3 mg.l^{-1} , zatímco v povrchových vodách se nachází jen ve stopách. Větší množství manganu vyvolává u pitných vod nepříjemnou stahující chuť.

Mangan obvykle doprovází železnou rudu a je na zemském povrchu vcelku rovnoměrně rozšířen. Vyskytuje se však hlavně v manganových rudách jako burel (MnO_2), braunit aj. Do vod přechází vyluhováním z minerálů, půdy, sedimentů a odumřelých rostlin. Umělým zdrojem mohou být některé průmyslové odpadní vody ze závodů na zpracování rud, metalurgických závodů a chemických provozů, kde se používá manganistan draselný jako oxidační činidlo.

Mangan se může ve vodách vyskytovat v různém stupni oxidace, z nichž největší význam má stupeň II, III a IV. Formy výskytu a rozpustnost sloučenin Mn jsou ovlivněny obsahem rozpuštěného kyslíku, redoxpotenciálem, složením vody a jejím pH. Za nepřítomnosti kyslíku jsou nejstabilnější formou výskytu manganaté soli. V alkalickém prostředí za přítomnosti O_2 podléhá rychlé oxidaci a hydrolyze za tvorby málo rozpustných sloučenin manganitých a manganičitých. Kromě chemické oxidace manganu rozpuštěným kyslíkem může ve vodách probíhat i biochemická oxidace manganovými bakteriemi. Koncentrace v přírodních vodách je obvykle pod 1 mg.l^{-1} a jen zřídka dosahuje $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace Mn v podzemních vodách jsou větší než ve vodách povrchových, v nichž probíhají oxidační procesy.

Mangan obsažený v sedimentech údolních nádrží může být při poklesu redoxpotenciálu (v anaerobním prostředí) a snížení pH uvolněn zpět do vody (zejména v období zimní a letní stagnace). Obdobně může přecházet do vody akumulovaný Mn z biomasy odumřelých rostlin. Z těchto důvodů může dosáhnout koncentrace Mn v nádržích více než 10 mg.l^{-1} . Větší množství Mn lze nalézt též ve vodách s obsahem huminových látek.

Mangan je nezbytný pro rostliny i živočichy. V koncentracích vyskytujících se v přírodních vodách je zdravotně nezávadný, ovlivňuje však nepříznivě chuťové vlastnosti pitných vod již při koncentraci nad $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Vyšší oxidační stupně manganu zbarvují materiály, přicházející s nimi do styku. Proto je přísně limitován obsah manganu ve vodách používaných např. v potravinářském a textilním průmyslu, prádelnách, barvárnách, papírnách a škrobárnách. Mangan rozpuštěný v podobě svých solí ve vodě má mnoho vlastností shodných se solemi železa. Nejsnadněji se z vody odstraňuje hydrogenuhličitan manganatý tak, že oxidací vzniká nerozpustný hydroxid manganitý. Obtížněji již probíhá oxidace síranu manganatého:



Jak je zřejmé z poslední rovnice vytváří se při vzniku hydroxidu manganičitého ze síranu manganatého kyselina sírová, která posunuje reakci prostředí na kyselou stranu, což vede ke zpětnému rozpouštění sraženiny hydroxidu. Proto je třeba při odstraňování manganu i vápnit, aby byla vznikající kyselina sírová neutralizována. Ještě hůře se vylučují humáty manganu. Přítomnost manganu vytváří příznivé podmínky pro rozvoj manganových bakterií, které dovedou při silném rozvoji dokonce i ucpat vodovodní potrubí.

Stanovení manganu

Podstata stanovení: Stanovení se provádí nejčastěji fotokolorimetricky. Obvykle se mangan převádí oxidací až na manganistan draselný, jenž zbarví vzorek fialově.

Činidla:

Kyselina dusičná 25 %: HNO_3 konc. se ředí vodou v poměru 1 : 3.

Roztok dusičnanu stříbrného 5 %: 5g AgNO_3 se rozpustí a doplní destilovanou vodou do 100 ml.

Persíran amonný nebo draselný, krystalický.

Postup stanovení:

Kvalitativní stanovení:

100 ml vzorku se okyselí několika kapkami kyseliny dusičné. Pak se přidává po kapkách roztok dusičnanu stříbrného tak dlouho, dokud se tvoří zákal. Poté se přidá 0,5 g persíranu amonného nebo draselného a mírně povaří asi 15 minut. Za přítomnosti manganu se vzorek zbarví následovně:

- | | |
|---|--|
| $0,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ | - proti bílé podložce lze rozeznat růžové zbarvení |
| $1,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ | - roztok je silně růžově zbarven |
| $> 1,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ | - roztok je fialový |

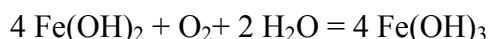
9.5 Dvojmocné a trojmocné železo

Sloučeniny železa se velmi často vyskytují v přírodních vodách. Železo je totiž neobyčejně rozšířeno v nejrůznějších horninách, odkud je uvolňováno do roztoku působením různých kyselin nebo oxidačních činidel. Vyluhování napomáhá přítomnost CO_2 , huminových kyselin a kyseliny sírové, vznikající oxidací siřníků. Umělým zdrojem železa v povrchových vodách mohou být průmyslové odpad. vody (drátovny, válcovny) i samotná vodovodní potrubí.

Železo se v závislosti na různých faktorech může vyskytovat ve vodách v oxidačním stupni II nebo III, ve formě rozpuštěné nebo nerozpuštěné. V podzemních vodách převládá dvojmocné železo, jehož existence je tu vázána na zvýšený obsah CO₂ a nepřítomnost kyslíku. Při vývěru těchto vod na povrch vypadává obvykle tato forma v podobě rezavě hnědých sraženin trojmocných hydroxidů. V povrchových vodách tedy převládají formy trojmocného železa. Tyto sloučeniny jsou však velmi málo rozpustné. Mohou se však vyskytovat i v koloidním stavu, a to v nezanedbatelném množství.

V podzemních vodách bez kyslíku se může nacházet až několik desítek mg.l⁻¹ Fe²⁺, zatímco v povrchových vodách se množství železa pohybuje v desetinách až jednotkách mg.l⁻¹.

Sloučeniny železa se vyskytují v přírodní vodě velmi často, neboť přecházejí do roztoku z rozličných hornin, v nichž je železo v zemské kůře neobyčejně rozšířeno, i když často ve velmi malém množství. Nejrozšířenější železnou rudou je pyrit FeS₂, po něm krevel Fe₂O₃, magnetovec Fe₃O₄, hnědel Fe₂O₃.H₂O, siderit FeCO₃ aj. Železo je také obsaženo v řadě hlinitokřemičitanů. Pouhým vyluhováním uvedených látek se vody železem obohacují jen málo. Rozpuštění napomáhá přítomnost CO₂, huminových kyselin a kyseliny sírové, která vzniká oxidací sulfidových rud. V mechanismu oxidace pyritů se uplatňují jak chemické, tak i biochemické procesy (chemoautotrofní *Thiobacillus* nebo *Ferrobacillus*). Forma existence železa ve vodě může být velmi různá. V podzemních vodách převládající dvojmocné železo přechází do roztoku hlavně jako kyselý uhličitán (hydrogenuhlíčitán) a jeho existence ve vodě je možná pouze při vysokém obsahu CO₂ a absenci O₂. Za opačných podmínek - tj. když podzemní vody vyvěrají na povrch a dostávají se do styku se vzduchem - přechází železo v rezavou sraženinu málo rozpustného hydroxidu:



Většina přírodních vod obsahuje hydrogenuhlíčitany a rozpustnost Fe²⁺ je pak limitována především rozpustností FeCO₃. Teprve v silně alkalické oblasti se uplatňuje Fe(OH)₂. V přírodních vodách obsahujících sirovodík a jeho iontové formy může být rozpustnost železa limitována v širokém rozmezí pH rozpustností FeS (mnohem méně než u FeCO₃).

Proces oxidace Fe(OH)₂ probíhá v mnohých případech za účasti mikroorganismů nazývaných **železité bakterie**, které v procesu metabolismu využívají energie uvolňující se při oxidaci Fe²⁺ na Fe³⁺.

Hydroxid železitý, který vzniká při oxidaci, je velmi málo rozpustný, ale může se vyskytovat v roztoku v koloidním stavu, což je - jak se zdá - jedna z hlavních forem výskytu železa v povrchových vodách. Stálost koloidu železa se značně zvyšuje ochranným působením ve vodě přítomných huminových látek.

V přírodních vodách obsahujících rozpuštěný kyslík je železo reprezentováno sloučeninami Fe³⁺, jako jsou Fe(OH)₃, Fe₂S₃, FePO₄ a Fe₂(SiO₃)₃. Vody s větším množstvím dvoumocného železa - Fe²⁺ - spotřebovávají rychle rozpuštěný kyslík a mohou tedy být příčinou kyslíkových minim a deficitů.

V nízkých koncentracích je železo běžnou součástí vod. V povrchových vodách se vyskytuje obvykle v setinách až desetinách mg.l⁻¹ Fe. Obsahy v celých mg.l⁻¹ se již považují za velmi vysoké. Voda většiny našich toků obsahuje asi 0,5 mg.l⁻¹ Fe. Vyšší obsahy se nacházejí ve vodách z rašelinišť s kyselou reakcí - několik mg.l⁻¹ Fe. Železo je v nich

vázáno na látky huminového charakteru a je v nich udržováno ve stabilním koloidním roztoku. V normě pro pitnou vodu je koncentrace železa limitována hodnotou 0,3 mg.l⁻¹.

V nádržích dochází ke stratifikaci Fe podobně jako u Mn. V období zimní a letní stagnace se hromadí rozpuštěné i nerozpuštěné formy Fe ve spodní vrstvě vody u dna (v hypolimniu) v množství desítek mg.l⁻¹ Fe. Dochází tu k redukčním procesům za vzniku solí dvoumocného Fe²⁺. Při jarní a podzimní cirkulaci se Fe²⁺ dostává do horních vrstev vody, kde při styku s kyslíkem oxiduje na Fe³⁺ a hydrolyzuje. V letním období, kdy se v důsledku fotosyntézy zvyšuje pH vody a do vody jsou uvolňována velká množství kyslíku, dochází proto většinou k vysrážení Fe a k jeho sedimentaci na dno, takže v některých obdobích může Fe z horních vrstev vody zcela zmizet. Vylučuje se hydratovaný oxid železitý, který sedimentuje a při tom strhává i část železa přítomného v koloidní formě. Pokud jsou u dna nádrže anaerobní podmínky, redukuje se Fe³⁺ na Fe²⁺. Za přítomnosti CO₂ se rozpouštějí pevné formy Fe²⁺ a koloběh se opakuje. Reakcí se sirovodíkem se tvoří černý FeS a železo je zadržováno v sedimentech. Tyto děje jsou důležité také pro vázání fosforečnanů a jejich ukládání do sedimentů dna, popř. pro jejich zpětné uvolňování ze sedimentů do volné vody.

V podzemních vodách neobsahujících kyslík je rozpuštěno železo ve své dvojmocné formě Fe²⁺ v koncentracích až desítek mg.l⁻¹. Tyto vody obvykle již po pouhém protřepání nebo stání vylučují sraženinu hydratovaného oxidu. U vod silně kyselých nebo obsahujících organicky vázané formy Fe²⁺ k tomu však nedochází.

Železo normálně doprovází kyselé vody s pH pod 7,0. Je tedy indikátorem málo úrodných vod, ačkoli pro zdárný růst rostlin je ho vždy zapotřebí alespoň ve stopách. Jakmile se voda zalkalizuje a okysličí, vyloučí se železo jako hydroxid. Železo lze tedy odstranit ze spodních vod a tam kde je toho třeba vápněním a provzdušněním vody. Z množství rezavé usazeniny hydroxidu železitého na dně nádrží lze usuzovat na množství Fe ve vodě.

Zvláště snadno se železo sráží na alkalicky reagujících žábrách ryb a na jikrách. Sraženina tím zabraňuje dobrému přístupu a výměně plynů a svými dráždivými účinky se mnohdy projeví velmi škodlivě. U pstružního plůdku se např. často pod jeho vlivem objeví nekrozní bílé skvrny na žábrách. Proto je potřeba zbavit přítoky do pstruhových rybníků a líhní většího množství železa. Přítok se upravuje tak, aby voda padala s větší výšky, nasycovala se vzdušným kyslíkem a pak se jímá do reakční nádrže s vápnem nebo vápencem a filtruje přes pískový filtr. Množství železa, které se na rybách projeví toxicky, kolísá podle obsahu kyslíku a pH vody. Množství větší než 2 mg.l⁻¹ Fe může mít již dusivé účinky při vylučování hydroxidu železitého na žábrách. Obsah železa vyskytující se v povrchových a prostých podzemních vodách je hygienicky nevýznamný. Ovlivňuje však sensorické vlastnosti vody, a to barvu, chuť a zákal. Chuťové závady se projevují při koncentraci asi 0,5 - 1,5 mg.l⁻¹ Fe. Již v koncentraci kolem 0,5 mg.l⁻¹ může železo způsobovat zákal vody oxidací v aerobních podmínkách, pokud není vázáno do stabilních komplexů. I malé koncentrace Fe²⁺ ve vodách mohou být příčinou nadměrného rozvoje železitých bakterií, které ucpávají potrubí a při jejichž odumírání voda zapáchá. V pitných i technologických vodách je vyšší obsah železa nevítaný (technické závady ve vodárenství, technologické závady v průmyslu, zejména textilním - rezavé skvrny, katalyzování rozkladu H₂O₂ aj.).

Stanovení celkového železa

Podstata stanovení: Stanovuje se atomovou adsorpční spektrometrií. Je však uvedena starší metoda vhodná pro menší laboratoře. Železo se převede rozpuštěním a oxidací na trojmocnou formu. Ionty trojmocného železa tvoří v kyselém prostředí s rhodanidem draselným intenzivně červeně zbarvené roztoky rhodanidu železitého. Intenzita červeného zbarvení je v určitých mezích přímo úměrná koncentraci železa a dá se proměřovat na fotokolorimetru. Podstata stanovení dvojmocného železa spočívá v tom, že dvojmocné železo se ve vzorku převede oxidací manganistanem draselným na železo trojmocné, které se stanoví obvyklým postupem. Z rozdílu obou stanovení se pak vypočítá obsah dvojmocného Fe^{2+} .

Činidla:

kyselina sírová (ζ 1,84 g.cm⁻³), zředěná 1:2

manganistan draselný - 3,2 g se rozpustí v dest. vodě a doplní na 1 litr.

kyselina šťavelová - 6,3 g se rozpustí v dest. vodě a doplní na 1 litr

kyselina chlorovodíková (ζ 1,19 g.cm⁻³), zředěná 1:1

thiokyanatan draselný - 30 g KSCN se rozpustí v dest. vodě a doplní na 100 ml

standardní roztok Fe: síran amonno-železitý - 0,7022 g vysušeného $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v dest. vodě, přidají se 2 ml kyseliny chlorovodíkové a doplní na 1 litr. 1 ml roztoku odpovídá 0,100 mg Fe.

Postup stanovení veškerého železa:

Do širokohrdlé varné baňky se odměří 50 ml vzorku, přidá 2,5 ml zředěné kys. sírové a 2,5 ml roztoku manganistanu draselného. Směs se vaří 3 až 5 minut a ještě za horka se odbarví roztokem kyseliny šťavelové. Opatrným přidáváním roztoku manganistanu draselného se směs opět zbarví do růžova, ochladí a doplní opět na 50 ml. Je-li oxidovaný vzorek zakalen, filtruje se po ochlazení a objem se upraví na původních 50 ml. Přidá se 2,5 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové a směs se zamíchá. Přidá se 5 ml roztoku thiokyanatanu a po promíchání se ihned měří extinkce při vlnové délce 500 nm. Slepý vzorek se odečítá.

Výpočet: Koncentrace železa se vypočítá z hodnoty odečtené z kalibrační křivky pro stanovení Fe s přihlédnutím k ředění.

Poznámky:

a) Obsahuje-li vzorek více než 2 mg.l⁻¹ Fe, musí se vzorek ředit.

10 STANOVENÍ IONTŮ SKUPINY DUSÍKU

Dusík spolu s fosforem patří mezi nejdůležitější biogenní prvky. Sloučeniny dusíku ve vodách mají mimořádný význam, protože se uplatňují při všech biologických procesech, probíhajících v povrchových, podzemních i odpadních vodách a při biologických procesech čištění a samočištění odpadních vod a při úpravě povrchových vod. Jsou závažnými kritérii jakosti vod.

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Distribuce jednotlivých forem je ovlivněna zejména biochemickými procesy probíhajícími ve vodách. Jde o tyto hlavní formy dusíku:

a) N elementární

b) N anorganicky vázaný:

amoniakální dusík N-NH_4^+ resp. N-NH_3

dusitanový dusík N-NO_2^-

dusičnanový dusík N-NO_3^-

N umělého původu (kyanidy, kyanatany a thiokyanatany, vše v malých koncentracích)

c) N organicky vázaný

d) N veškerý (je dán součtem všech forem anorganicky i organicky vázaného N v mg.l^{-1})

Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve vodě představuje jen momentální vnější vzhled dynamického procesu, během něhož přechází N z jedné formy do druhé. Hybnou silou procesu jsou různé druhy bakterií a jejich enzymatický aparát. Splaškové vody jsou jedním ze zdrojů organického N. Obsahují 10 až 80 mg.l^{-1} veškerého N, z čehož na močovinu a amoniakální N připadají asi 2/3. Sloučeniny N ve splaškových vodách pocházejí z fekálií. Člověk produkuje denně asi 12 g N. Organického původu jsou i sloučeniny N obsažené v odpadech ze zemědělských výrob (močůvka, odpady ze silážování). Dalším zdrojem je rozkládající se biomasa odumřelých organismů. Anorganickým zdrojem N jsou splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené minerálními dusíkatými hnojivy, atmosférické vody (zvláště v období bouřkové činnosti) a některé průmyslové odpadní vody, např. z tepelného zpracování uhlí. Při dusíkových bilancích ve vodách může mít v některých případech význam i fixace atmosférického N některými mikroby či rostlinami.

Hlavním zdrojem **amonné formy dusíku** - NH_4^+ - ve vodách jsou jednak produkty metabolismu živočichů, jednak produkty rozkladu organických látek, zejména aminokyselin. Může vznikat i redukcí anorganických forem dusíku v procesu tzv. **amonizace**. Z organických látek pak vzniká v procesu **deaminace** a v dalším oxidačním stupni vznikají v procesu **nitrifikace** postupně nitrity a nitráty. Ty však mohou být dalším procesem - **denitrifikací** - zredukovány až na plynný dusík, který pak z vody uniká do atmosféry. Na všech těchto procesech se významnou měrou podílejí různé skupiny bakterií.

Organického původu je amoniakální N také ve splaškových vodách a v odpadech ze zemědělských výrob. Sekundárně může vznikat přímo ve vodách chemickou nebo biochemickou redukcí dusičnanů nebo dusitanů. K chemické redukci dochází např. při reakci dusičnanů s H_2S nebo dvoumocným železem. Proto se také N-NH_4^+ vyskytuje často v železnatých vodách. Bývá též obsažen v odpadních vodách plynáren, koksáren, tukových závodů, dusíkáren, generátorových stanic aj. Může být přítomen v pitných vodách desinfikovaných chloraminací. Do atmosférických vod se dostává z průmyslových emisí. Dalším zdrojem mohou být i splachy z půdy hnojené dusíkatými hnojivy, močůvkou, kejdou a chlěvskou mrvou. Amoniakální N je pro rostliny nejsnázeji asimilovatelný. Odpady ze silážování obsahují 200-400 mg.l^{-1} N-NH_4^+ , močůvka 1.000 - 7.500 mg.l^{-1} , odpady z tepelného zpracování uhlí až několik gramů N-NH_4^+ v 1 litru vody. Amoniakální N je jedním z nejdůležitějších indikátorů znečištění přírodních vod fekálním a jiným živočišným znečištěním, vyloučíme-li jeho anorganický zdroj a vznik z rozkladu organických N-látek rostlinného původu (hranice je 0,5 mg.l^{-1} N-NH_4^+). Průkaznosti nabývá tato indikace se současným pozitivním nálezem bakteriálního znečištění.

Koncentrace amonných solí NH_4^+ bývá ve vodě větší než dusitanů, zpravidla se pohybuje v rozmezí 0,1 - 1,0 mg.l^{-1} . Bývá jich zpravidla méně než dusičnanů, poněvadž

jsou pro většinu rostlin lehčeji dostupné a asimilovatelné. V malém množství se s NH_4^+ setkáváme v podzemních vodách horních vodonosných horizontů, zvláště v blízkosti osad, kde bývá jeho větší výskyt příznakem fekálního znečištění. Velmi značná množství NH_4^+ se vyskytují v podzemních vodách spojených s naftonosnými vrstvami.

Atmosférický dusík se ve vodě rozpouští v menším množství než kyslík (asi jen polovina množství kyslíku). Ačkoliv je prvkem ocitajícím se často v minimu, nemohou plynou formu dusíku běžně vodní rostliny, řasy a sinice využívat. Výjimku tvoří již zmíněné bakterie typu *Azotobacter* a některé druhy planktonních sinic (z rodu *Anabaena*, *Nostoc* aj.).

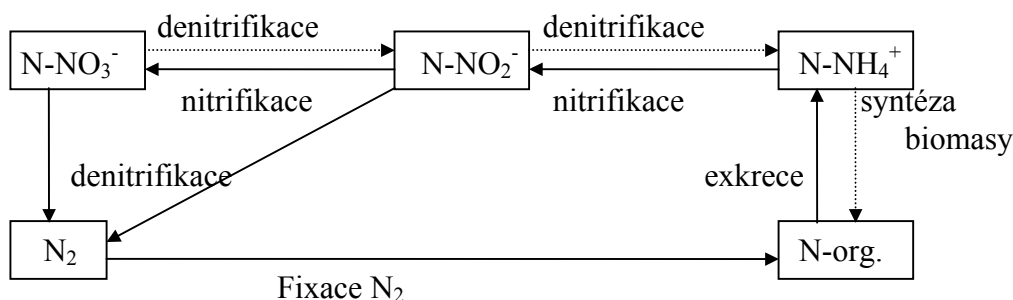
Dusitany jsou obsaženy ve všech typech vod, ovšem v nižší koncentraci než dusičnany a amonné ionty. Ve vodách vznikají obvykle biochemickou oxidací amoniakálního dusíku (mohou být tedy indikátory fekálního znečištění), nebo biochemickou redukcí dusičnanů. Anorganického původu jsou v atmosférických vodách, kam se dostávají podobně jako dusičnany oxidací elementárního atmosférického N při elektrických výbojích v atmosféře (při bouřkách). Některé průmyslové odpadní vody jsou na dusitany velmi bohaté. Jde např. o odpadní vody z výroby barviv nebo ze strojírenských závodů, kde se pracuje s různými kapalinami pro ochranu strojního zařízení. Tyto kapaliny obsahují dusitany jako inhibitory koroze. Dusitany bývají obsaženy hlavně v podzemních vodách a v hypolimniu hlubokých nádrží s nízkým nebo nulovým obsahem kyslíku, neboť jsou velmi nestálé a lehce se oxidují a mění na dusičnany. Proto se v povrchových vodách nachází zpravidla jen v koncentracích 0,01 - 0,1 mg.l^{-1} .

Dusičnany jsou konečným produktem biochemické oxidace organicky vázaného dusíku a za aerobních podmínek jsou stabilní. Za určitých podmínek mohou též indikovat fekální znečištění. V půdě nejsou vůbec zadržovány a pronikají infiltrací snadno do vzdálenějších míst. V minerálech se vyskytují velmi zřídka. Vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku. Dalším zdrojem je hnojení zemědělské půdy dusíkatými hnojivy, která obsahují jak dusík amoniakální, tak i dusík dusičnanový. Množství dusičnanů v povrchových vodách se pohybuje od 1 do 100 mg.l^{-1} . Značné množství dusičnanů bývá přítomno i v odpadních vodách, z nichž se dají dusičnany odstranit řízenou denitrifikací. Dusičnany v pitné vodě jsou pro člověka netoxické s výjimkou kojenců. Ti mají ve své krvi tzv. fetální hemoglobin F, který je snadněji oxidovatelný než hemoglobin a, obsažený v krvi starších dětí (od 6 měsíců) a dospělých. Kromě toho enzymový oxidoredukční systém, katalyzující zpětnou redukcí methemoglobinu na hemoglobin, není ještě u kojenců dostatečně vyvinut. Dusičnany mohou být v zažívacím traktu redukovány na dusitany, které reagují s hemoglobinem na methemoglobin, který již nemá schopnost přenášet kyslík. Odtud modráni kojenců, cyanóza, **dusičnanová methemoglobinemie**, mající nezřídka za následek smrt. Kojenci nesmí pít či v potravě přijímat vodu s vyšším obsahem dusičnanů než 15 mg.l^{-1} . Avšak ani u starších dětí a dospělých by neměla být v pitné vodě překračována norma 50 mg.l^{-1} NO_3^- , neboť dusičnany mohou být v jejich zažívacím traktu přeměňovány na **nitrosaminy**, podezřelé z karcinogenních účinků.

Koloběh dusíku Formy dusíku podléhají ve vodách četným biochemickým přeměnám. Organické dusíkaté látky se rozkládají mikrobiální činností a dusík se obvykle uvolňuje deaminací jako dusík amoniakální. Dusík v této formě využívají organismy jako zdroj pro syntézu nové biomasy. V řídkých případech může být některými bakteriemi, sinicemi a rostlinami využíván i molekulární atmosférický dusík (**fixace atmosférického dusíku**). Probíhá-li rozklad dusíkatých org. látek v anaerobních podmínkách, vzniklý amoniakální dusík se již dále nemění. V aerobních podmínkách se může amoniakální dusík oxidovat nitrifikačními bakteriemi na dusitany až dusičnany, které jsou konečným

produktem biochemické oxidace organicky vázaného dusíku. Tento proces se nazývá nitrifikace. **Nitrifikace** může být způsobována jak autotrofními, tak i heterotrofními organismy. Hlavní význam má však autotrofní nitrifikace. Autotrofní nitrifikační bakterie využívají CO_2 jako zdroj uhlíku pro stavbu své biomasy, při čemž potřebnou energii získávají oxidací amoniakálního a dusitanového dusíku. Množství takto získané energie je však malé. Nitrifikačních procesů se účastní hlavně bakterie rodu *Nitrosomonas*, *Nitrococcus*, *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. V anaerobních podmínkách může dojít k redukci dusičnanů a dusitanů až na elementární dusík nebo N_2O a NO . Tento proces se nazývá **denitrifikace**, protože dusík přechází z vody do atmosféry. Denitrifikace může být příčinou ztrát dusíku při dusíkových bilancích ve vodách a při biologickém čištění odpadních vod. Denitrifikace je realizována různými fakultativně anaerobními mikroby (*Pseudomonas*, *Achromobacter* aj.). Pro denitrifikaci je nutný organický substrát jako zdroj energie. **dusík organicky vázaný** je ve vodě přítomen též ve sloučeninách tvořících pravé, případně koloidní roztoky ve vodě, někdy ve značné koncentraci. Tato převaha organické hmoty rozpuštěné ve vodě nad organickou hmotou vázanou v tělech organismů dala podnět k vytvoření teorie (PÜTTER), že někteří živočichové přijímají jako potravu kromě sestonu i převážně organické látky nacházející se v roztoku v okolní vodě. U menších organismů (prvoků, vířníků a snad i perlooček) byla tato schopnost alespoň částečně výživy většinou autorů potvrzena v laboratorních experimentech. Do jaké míry se tato schopnost projevuje i v přírodě a jaký je poměr mezi potravou přijímanou v pevné a tekuté formě za přirozených podmínek u těchto organismů není dodnes přesně známo.

SCHÉMA KOLOBĚHU DUSÍKU



Z vyhodnocení archivních záznamů o rozborech vzorků pitné vody v oblasti Českomoravské vrchoviny vyplývá, že do r. 1960 tzv. „dusičnanový problém“ prakticky neexistoval. Většina zdrojů vyhovovala stanovenému limitu dusičnanů pro kojence a hodnoty překročení normy dusičnanů pro dospělé nebyly do uvedeného roku v hodnocené oblasti zjištěny. Zatím co v zalesněných oblastech se i po roce 1960 udržuje množství dusičnanů v hodnotách do $15 - 20 \text{ mg.l}^{-1}$, pak u zdrojů, které mají sběrné území z převážné části na zemědělské půdě se obsah dusičnanů v časové řadě neustále zvyšuje a v mnoha případech přesahuje kritickou hranici 50 mg.l^{-1} .

Poněvadž v posledních letech množství dusičnanů v podzemních vodách silně narostlo v důsledku intenzivního minerálního hnojení a snadného vymývání dusičnanů z půdního profilu, narůstají snahy po jejich odstranění při úpravách pitné vody. V podstatě existují 3 postupy: biologická denitrifikace, odstraňování pomocí iontoměničů a reverzní osmóza.

Biologická denitrifikace probíhá jako redukce nitrátů a nitritů denitrifikačními heterotrofními bakteriemi v anaerobním prostředí až na molekulární plynný dusík, který uniká do ovzduší. Metoda již dochází širšího uplatnění při zpracovávání odpadních vod, poněvadž tyto vody obsahují v přítomných organických látkách dostatek zdrojů uhlíku, potřebného pro heterotrofní mikroby. U pitných vod však tyto látky scházejí; organický uhlík musí být proto do denitrifikačních reaktorů dodáván, zpravidla jako etanol. Pokusně se rozbíhají práce s autotrofními mikroorganismy, které by takový zdroj uhlíku nepotřebovaly.

Odstraňování dusičnanů pomocí iontoměníčů využívá bazických pryskyřic (anexů), které z pomalu prostupující vody odebírají dusičnany a sírany a zpět do vody uvolňují chloridy a hydrogenuhličitý (v závislosti na typu iontoměníče a jeho předchozího zpracování). Anex je třeba po určitém množství profiltrované vody (v závislosti na obsahu dusičnanů a síranů) znovu regenerovat.

Odstraňování všech solí reverzní osmózou pracuje na základě zvýšeného osmotického tlaku mezi speciálními polopropustnými membránami, syntetizovanými na bázi acetátu celulózy nebo polyamidů, přes něž ionty solí prakticky nerocházejí.

10.1 Dusitaný

Podstata stanovení: Podstatou stanovení je diazotace kyseliny sulfanilové přítomnými dusitany a kopulace diazoniové soli s N-(1-naftyl) ethylendiamindihydrochloridem za vzniku červeného azobarviva. Intenzita zbarvení je přímo úměrná koncentraci dusitanů.

Vzorek se zpracuje hned po odběru, nebo se konzervuje 2 ml až 4 ml chloroformu na 1000 ml a uchovává se v chladu.

Stanovení ruší nerozpuštěné látky, barva, zákal, železo, trichloramin, močovina a silné oxidační a redukční látky.

Činidla:

Kyselina sulfanilová, roztok: 3,46 g kyseliny sulfanilové a 27,2 hydrogensíranu draselného se rozpustí ve vodě a doplní do 1000 ml.

N-/1-naftyl/-ethylendiaminhydrochlorid, kopulační roztok: 0,040 g činidla se rozpustí ve 100 ml vody. Roztok se uchovává v tmavé láhvi, aby byl stálý alespoň 1 měsíc.

Dusitan sodný, roztok: Zásobní roztok asi 0,10 mg NO_2^- v 1 ml: 0,15 g dusitanu sodného předem vysušeného při 105 °C se rozpustí ve vodě a doplní do 1000 ml. Přesný obsah dusitanů se zjistí manganometrickou titrací. K 50,0 ml 0,002 M roztoku manganistanu draselného se přidá 5 ml kyseliny sírové 1,84 g/cm³ zředěné (1+1) a 100,0 ml zásobního roztoku dusitanu těsně pod hladinu. Po několika minutách se ve směsi rozpustí asi 2 g pevného jodidu draselného, baňka se zazátkuje a roztok se míchá, až se KI rozpustí. Přidá se škrobový maz a titruje roztokem 0,005 M thiosíranu sodného do odbarvení. Slepé stanovení se provede stejným způsobem, jen místo dusitanu se přidá 100 ml dest. vody. Hodnota (n) v mg.l⁻¹ dusitanů zásobního roztoku se vypočte ze vzorce (a - b) . M . 920, kde **a** je spotřeba 0,005 M roztoku thiosíranu sodného při slepém stanovení v ml, **b** je spotřeba 0,005 M roztoku thiosíranu sodného při titraci zásobního roztoku v ml a **M** je molarita odměrného roztoku thiosíranu sodného. Zásobní roztok konzervovaný 1 ml chloroformu na 1000 ml uchováván v chladu je stálý asi 1 měsíc.

Pracovní roztok I - 0,002 mg dusitanů v 1 ml:

$$\frac{20 \cdot 100}{n}$$

ml zásobního roztoku se doplní do 1000 ml vodou. Připravuje se vždy čerstvý.

Pracovní roztok II - 0,0004 mg dusitanů v 1 ml: 20,0 ml pracovního roztoku I se doplní vodou do 1000 ml. Připravuje se vždy čerstvý.

Pracovní postup

Ke 25 ml vzorku vody s koncentrací od 0,02 mg.l⁻¹ do 0,40 mg.l⁻¹ dusitanů se v odměrné baňce na 50 ml přidá 2,5 ml kyseliny sulfanilové, promíchá a nechá 10 minut stát. Přidá se 2,5 ml kopulačního roztoku a promíchá. (Uvedené objemy činidel lze též přidat přímo k 50 ml vzorku.) Nechá se dalších 20 min. stát, doplní se vodou po rysku, promíchá a měří se absorbance při 550 nm (zelený filtr) způsobem odpovídajícím použitému typu přístroje. Zbarvení je stálé 24 hodin. Od naměřené hodnoty se odečte absorbance slepého stanovení.

Koncentrace dusitanů (NO₂⁻) se vypočte podle rovnice:

$$X = \frac{c \cdot 25}{V}$$

kde X je koncentrace dusitanů ve vzorku v mg.l⁻¹,

c - koncentrace odečtená z kalibrační křivky v mg.l⁻¹,

V - objem vzorku v ml.

Pro přepočet platí:

1 mg NO₂⁻ - 0,02174 mmol NO₂⁻

1 mg NO₂⁻ - 0,3044 mg N- NO₂⁻

10.2 Dusičnany

Podstata stanovení: Stanovení je založeno na reakci dusičnanů se salicylanem sodným v prostředí kyseliny trichloroctové nebo sírové. Po alkalizaci vzniká žlutě zbarvená sůl kyseliny nitrosalicylové vhodná k fotometrii. Stanovení částečně ruší dusitany, koloidní organické a barevné látky, těžké kovy.

Činidla:

Salicylan sodný, roztok 1% (je stálý asi týden, uchovává se v chladnu).

Kyselina trichloroctová, roztok: k 240 g CCl₃COOH se přidá 25 ml dest. vody.

Kyselina sírová (ζ 1,84 g.cm⁻³) prostá dusičnanů

Hydroxid sodný, roztok 30%

Kyselina chlorovodíková (ζ 1,19 g.cm⁻³), zředěná (1+6)

Dusičnan draselný: zásobní roztok - 0,10 mg NO₃⁻ v 1 ml: 0,1631 g dusičnanu draselného sušeného předem při 105 °C do konstantní hmotnosti se rozpustí v dest. vodě a doplní na 1000 ml.

Postup stanovení:

Vzorek vody o objemu 10 ml nebo jiné množství s obsahem asi 0,02 mg až 0,5 mg NO_3^- se upraví do alkalické reakce přidáním asi 0,2 ml roztoku NaOH. Přidá se 1,0 ml roztoku salicylanu sodného a v malé kádince (nebo porcelánové misce) se odpaří na vodní lázni dosucha. K horkému odparku se přidají 2,0 ml kyseliny trichloroctové (nebo 1,0 ml kyseliny sírové) tak, aby celý odparek byl ovlhčen a kyselina se nechá působit 2 až 3 minuty na vodní lázni. Po ochlazení se přidá asi 20 ml vody a 5,0 ml (nebo 7,0 ml při použití kyseliny sírové) roztoku hydroxidu sodného. Roztok se promíchá, převede do odměrné baňky na 50 ml a doplní po rysku vodou. Žluté zbarvení je stále několik hodin, měří se absorbance vybarveného vzorku proti vodě při 410 nm (fialový filtr) způsobem odpovídajícím použitému typu přístroje. Od naměřené hodnoty se odečte absorbance slepého stanovení.

Výpočet:

Koncentrace dusičnanů (NO_3^-) se vypočte podle vzorce

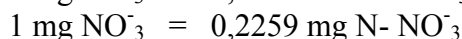
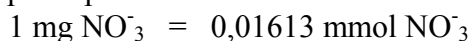
$$X = \frac{c \cdot 10}{V}$$

kde X je koncentrace dusičnanů ve vzorku v mg.l^{-1} ,

c - koncentrace dusičnanů odečtená z kalibrační křivky v mg.l^{-1} ,

V - objem vzorku v ml.

Pro přepočet platí:



10.3 Amonné ionty

Podstata stanovení: Amonné ionty reagují v alkalickém prostředí s Nesslerovým činidlem za vzniku charakteristicky žlutohnědě zbarvených roztoků. Intenzita vzniklého zbarvení je v určitém rozmezí úměrná koncentraci NH_4^+ iontů.

Činidla:

Nesslerovo činidlo: 10 g jodidu rtuťnatého HgI_2 se naváží do baňky na 100 ml. Pak se přidá 5 g KI (jodid draselný) a po rozpuštění velmi malým množstvím destil.vody se přileje roztok hydroxidu sodného (20 g NaOH rozpuštěného v malém množství destil.vody). Po vychladnutí se baňka doplní na 100 ml destil.vodou a nechá několik dnů stát, načež se sleje nebo zfiltruje skleněným filtrem. Činidlo při uchovávání v tmavé láhvi je stále asi 2 měsíce (činidlo lze též zakoupit v 1 litrovém balení).

Seignetova sůl, 50 % roztok: 50 g vinanu sodno-draselného se rozpustí ve 100 ml horké destil.vody. K ochlazenému roztoku se přidá pak 5 ml Nesslerova činidla jako ochrana před plísní. Baňka s roztokem se nechá aspoň 6 hodin stát, pak protřepe a vleje do válce. Po dvoudenním stání se sleje opatrně roztok nad sraženinou. Roztok lze použít, jakmile je čirý a uchovává se v tmavé láhvi.

Redestilovaná voda: K přípravě všech roztoků a k event. ředění vzorků se používá výhradně redestilovaná voda bez NH_4^+ . Do dvoulitrové baňky destilačního přístroje se dá 1 litr destil.vody, 2 g KMnO_4 a 2 g Na_2CO_3 a po promíchání a rozpuštění destiluje. Prvních 200 ml destilátu se vylije, další destilát je již bez NH_4^+ .

Chlorid amonný, standardní roztok: 3,819 g chloridu amonného NH_4Cl vysušeného při $100\text{ }^\circ\text{C}$ se rozpustí v destil.vodě a doplní do 1 litru. 1 ml roztoku obsahuje 1 mg N-NH_4^+ .

Postup stanovení:

Ke 100 ml zkoumané vody se přidá 2 ml roztoku Seignetovy soli a 2 ml Nesslerova činidla. Vzorek se dobře promíchá a nechá stát alespoň 10 minut. Vzniklé žluté zbarvení se proměřuje na fotokolorimetru za použití modrého filtru při vlnové délce 410 nm. Od naměřené hodnoty se odečte absorbance slepého stanovení. Koncentrace amoniakálního dusíku se určí z kalibrační křivky s přihlédnutím k ředění vzorku.

Poznámka: Objeví-li se při stanovení zákal, je nutno provádět analýzu znovu a ke stanovení použít předestilovaný vzorek, nejlépe z alkalického prostředí v Parnas-Wagnerově přístroji.

Pro přepočítání platí: $1\text{ mg NH}_4^+ = 0,05544\text{ mmol NH}_4^+$
 $1\text{ mg NH}_4^+ = 0,77650\text{ mg N-NH}_4^+$

11 STANOVENÍ ANIONTŮ Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

11.1 Chloridy

Chloridový iont zaujímá mezi anionty přírodních vod první místo co do celkového množství. Jeho obsah ve vodě kolísá v širokém rozmezí. V řekách a jezerech zvláště severních oblastí s bahnitými a podzolovanými půdami je obsah chloridů ve vodě nepatrný a dá se vyjádřit miligramy, dokonce desetinami miligramů v litru. Ale s růstem mineralizace vody roste obsah chloridů jak absolutně, tak relativně v poměru k ostatním iontům. V mořích a ve značné části slaných jezer jsou chloridy hlavním aniontem. Jsou známa jezera, v nichž množství chloridů dosahuje až 170 g na litr vody i více. Je to způsobeno dobrou rozpustností solí chloridů ve srovnání s jinými solemi v přírodních vodách. V důsledku toho při rostoucí mineralizaci vody dosáhnou ostatní anionty brzy meze své rozpustnosti a začínají se oproti chloridům srážet. Chloridový iont je v přírodních vodách vyjimečně rozšířen a je přítomen téměř v každé vodě, i když třeba jen v nepatrném množství. Je to určitě způsobeno i činností člověka, neboť fyziologický i průmyslový význam NaCl je velký.

Iont Cl^- není asimilován rostlinami ani bakteriemi a je stále uvolňován živočichy. Proto je jeho koloběh poměrně jednoduchý, avšak probíhá v obrovském měřítku v důsledku velkého množství NaCl na zemském povrchu. Obrovské usazeniny chloridů a jiných solí chlóru jsou rozpouštěny vodou a soli jsou vynášeny na povrch podzemními vodami. Řekami se dostávají do jezer a moří, kde se hromadí. Současně probíhá zvedání dna jezer a moří, které po vyschnutí znovu vytvářejí vrstvy solí. Ty se mohou za známých podmínek opět rozpouštět. Tyto cykly se v životě naší planety stále opakují. Kromě usazenin mohou být zdrojem chloridů ve vodě i produkty větrání vyvřelých hornin, v nichž se Cl^- v menší míře též vyskytují, hlavně jako chlorapatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a sodalit $3\text{NaAl-SiO}_4\text{NaCl}$. A konečně se značná část chloridů dostává do vody ze sopečných zplodin.

Umělým zdrojem chloridů ve vodách mohou být některé průmyslové odpadní vody obsahující chloridy z vysolování produktů chloridem sodným, nebo vznikající při neutralizaci vod obsahujících volnou HCl. V povrchových vodách je obsah chloridů vyjadřován jednotkami až desítkami mg.l^{-1} . Člověk vylučuje močí asi 9 gramů chloridů denně. Biochemicky jsou chloridy poměrně stabilní a proto v přírodních vodách nedochází k jejich přeměnám. Při infiltraci půdou se zachycují jen nepatrně. Pokud jsou živočišného původu, indikují fekální znečištění vody.

V rybářství hrají chloridy velmi malou úlohu. Hraniční hodnota chloridů v rybářských vodách se pohybuje kolem 3.000 mg.l^{-1} (v protikladu ke K^+ a Mg^{2+}). Hraniční hodnota pro čistý NaCl leží však podstatně výše. Mnohé sladkovodní ryby snášejí bez následků změny mezi sladkou a brakickou vodou (ústí řek do moří). Zvýšený obsah chloridů (případně i síranů) se může projevit ve stojatých vodách přítomností některých halofilních druhů. Z vířníků jsou to např. *Notholca striata*, *Pedalia fennica*, *Brachionus plicatilis* a další.

Chloridy jsou běžnou součástí většiny přirozených vod, kde spolu s ionty SO_4^{2-} a HCO_3^- jsou nejhojněji se vyskytujícím aniontem vod. Přítomnost vyššího obsahu chloridů geologického původu není v našich povrchových vodách obvyklá. Nález vyššího množství chloridů nasvědčuje znečištění splaškovými i některými průmyslovými odpadními vodami.

Stanovení chloridů

Podstata stanovení: Metoda je založena na titraci chloridů roztokem dusičnanu stříbrného v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí za vzniku málo rozpustného chloridu stříbrného. Konec titrace je indikován chromanem draselným nebo potenciometricky.

Činidla

Odměrný roztok dusičnanu stříbrného 0,02 M: 3,3975 g AgNO_3 vysušeného při 105°C se rozpustí a doplní redestilovanou vodou do 1 litru. Faktor roztoku se stanoví pomocí odměrného roztoku 0,02 M NaCl.

Indikátorový roztok chromanu draselného 5 %: 5 g K_2CrO_4 se rozpustí v destilované vodě a doplní do 100 ml.

Standardní roztok chloridu sodného 0,02 M: 1,1689 g NaCl vysušeného při 105°C se rozpustí a doplní destilovanou vodou do 1.000 ml.

Postup stanovení:

100 ml vzorku se titruje za přidání 1 ml roztoku chromanu draselného odměrným roztokem dusičnanu stříbrného do přechodu žlutého zbarvení roztoku do oranžové.

Výpočet

$$\text{obsah chloridů v } \text{mg.l}^{-1} = \frac{(a-b) \cdot M \cdot 35.450}{V}$$

a - spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného při titraci vzorku v ml

b - spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného při slepém stanovení

M - molarita odměrného roztoku dusičnanu stříbrného

V - objem vzorku při titraci v ml

Pro přepočet platí $\text{mg Cl}^- = 0,0282 \text{ mmol Cl}^-$

Síraný a chloridy se projevují zvláště ve vyšších koncentracích velmi markantně tím, že na jedné straně nastává ochuzení fauny a flóry o celou řadu druhů a na druhé straně často vyvolávají masový rozvoj druhů, specifických jen pro tyto slanější vody.

Stanovení síranů

Ke stanovení síranů je možno použít několik různě náročných metod jako například titrační metody dusičnanem olovnatým nebo chloristanem barnatým. Oběma metodám předchází úprava vzorku měničem iontů. Zdlouhavá metoda s chromanem barnatým není vhodná pro praxi. Přesné stanovení poskytuje drahé zařízení - kapilární iontový analyzátor.

Pro rybářskou praxi je možno využít klasickou **vážkovou metodu**.

Činidla

Kyselina chlorovodíková (ředěná 1+1)

Chlorid barnatý - 10% roztok

Dusičnan stříbrný 1,7% roztok.

Postup stanovení

Do kádinky se odměří 100 ml vzorku zfiltrovaného přes filtr „modrá páska“. Přidají se 2 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové, do červeného zbarvení methylovaného. Směs se zahřeje k varu a přidá se 20 ml roztoku chloridu barnatého. Vzniklá sraženina se nechá do druhého dne ustát. Potom se sraženina kvantitativně filtruje přes filtr „modrá páska“ a promývá horkou vodou k vymytí chloridů až do negativní reakce filtrátu na dusičnan stříbrný.

Filtr se sbalí do zváženého kelímku, opatrně spálí a vyžihá při 800 °C do konstantní váhy (2 hod.). Váží se BaSO₄.

Výpočet

síraný mg.l⁻¹ = hmotnost BaSO₄ x 4115 (při 100 ml vzorku)

11.3 Fosfor a jeho formy

Anorganickým zdrojem P ve vodách mohou být některé minerály, např. **apatit** - 3Ca₃(PO₄)₂.Ca(F,Cl), **fosforit** - 3Ca₃(PO₄)₂.Ca(OH)₂ a **kaolinit** - Si₂O₂Al₂(OH)₄PO₄

Organickým zdrojem mohou být spláchnutá statková hnojiva, odpadní vody z pivovarů, prádelen a textilního průmyslu, produkty rozkladu vodní flóry a fauny a chemické přípravky používané v zemědělství. Anorganický fosfor je splachován s polí hnojených superfosfátem a z odpadních vod z prádelen. Velkým zdrojem různých forem fosforu jsou odpadní vody z měst a sídlišť. V podzemních vodách se vyskytuje fosfor obvykle jen ve velmi malých koncentracích, protože se snadno zadržuje v půdách. Jde většinou o tisíce miligramů a menší množství v 1 litru vody. V povrchových vodách zatížení fosforem mnohonásobně vzrůstá a pohybuje se kolem desetin miligramů i celých miligramů v 1 litru vody. Vlivem fosfátů obsažených v pracích prostředcích nesmírně vzrostl jejich obsah v řekách. Obsah fosfátů ve vodách jezer a nehnojených či neznečišťovaných nádrží se pohybuje v tisících a setinách miligramů v 1 litru vody. V hnojených nebo odpadními vodami zatěžovaných nádržích vzrůstá obsah tohoto biogenu asi desetinásobně. Sedy dna, obsahující anorganický i organický vázaný P, jsou v přírodě rezervoárem to-

hoto prvku. V nádržích a vodních tocích se nachází fosfor v nejrůznějších formách, a to buď rozpuštěný nebo nerozpuštěný (suspendovaný). **Nerozpuštěný anorganický fosfor** je tvořen fosfáty chemicky vázanými na hlinitokřemičitany. **Rozpuštěný fosfor** se může vyskytovat jako ortofosforečnany, lineární kondenzované fosforečnany, cyklické kondenzované ortofosforečnany a organicky vázaný fosfor, polyfosforečnany a metafosforečnany:

FORMY FOSFORU V PŘÍRODNÍCH VODÁCH PODLE OHLEHO

rozpuštěný P		kondenzovaný P	
anorganický	organický	anorganický	organický
PO_4^{3-}	většinou koloidní nebo jako takový adsorptivně vázaný	FePO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a s nimi spojené ad- sorpční komplexy, jako $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{PO}_4^{3-}$ atd.	organismy, detritus (s organicky a ad- sorpčně vázaným P
stanovení P-PO_4^{3-}			
stanovení celkového P ve filtrátu		organický P s anorganickými suspenzemi	
celkový fosfor			

Fosfor je důležitým prvkem ve vodách z hlediska jejich eutrofizace. V zimním období je množství fosforu ve vodě nejvyšší, protože v této době probíhá v sedimentech dna mineralizace těl odumřelých organismů, odkud se fosfor uvolňuje do vody, aniž se jinými organismy spotřebovává (velmi nízká biomasa hydrobiontů v zimním období a velmi nízká intenzita jejich metabolismu). S jarním nástupem vegetace, zejména fytoplanktonu, se obsah fosforu začíná rychle snižovat a na konci léta dosahuje obvykle svého minima. Po skončení vegetačního období a odumření organismů se fosfor opět do vody uvolňuje. Většina řas fytoplanktonu dokáže hromadit fosfor do zásoby v množství daleko větším, než potřebují ke stavbě svého těla a k energetickým procesům. V extrémních případech mohou za 24 hodin přijmout více než 20-ti násobek původního množství fosforu.

Při studiu koloběhu fosforu v jezerech pomocí radioaktivního ^{32}P bylo zjištěno, že u mělkých nádrží je koloběh fosforu rychlejší a že se do něj vrací značná část fosforu. Obrat pro fosfor ve volné vodě činil při těchto sledováních 5,4 dne, pro fosfor v pevných objektech (sedimentech aj.) 39 dní. Rychlost obratu závisí na poměru objemu vody k povrchu dna. U hlubokých nádrží má fosfor tendenci hromadit se v sedimentech dna a jen velmi malá jeho část se vrací zpět do koloběhu. Pokud jde o přijímání fosforu rostlinami, všeobecně se uvádí, že nejlépe je přijímána a asimilována jeho fosfátová forma. Podle některých autorů je však pro rostliny asimilovatelný i fosfor v koloidně rozptýlených sraženinách, tvořených jen několika micellami. K tomuto rozptýlení dochází po průchodu suspendovaných sraženin zaživacím traktem filtrátorů zooplanktonu. Bez těchto filtrátorů by většina fosforu byla časem vázána do suspendovaných sraženin Fe, Mg aj. Pohlcení rozpuštěného minerálního fosforu usazeninami dna je podmíněno chemickými a fyzikálně-chemickými procesy sorpce a též biologickou fixací fosforu, který se stává sou-

částí těl organismů, žijících v sedimentu a na něm. Pohlcovací schopnost bahna je tím větší, čím menší jsou jeho částice a větší celkový povrch a také čím více je v bahně minerálně-organických koloidů. Velký význam má chemické složení minerální části koloidů, reakce roztoků, bahna a oxidoredukční podmínky, které v něm převládají. Kyselé půdy pevně poutají fosfor, který v tomto případě vstupuje do sloučenin s trojmocnými oxidy a tvoří např. nerozpustné aluminofosfáty. Základní roli hraje poměr mezi obsahem fosforu a souhrnem trojmocných oxidů. Mnohá dna obsahují více Fe než Al a jeho oxidy hrají v poutání fosforu nemenší roli. Mnozí rybníkáři pozorovali, že hnojení fosforečnými hnojivy v rybnících se dnem bohatým na železo nedává žádný efekt. Poutání fosfátů trojmocnými oxidy je zvláště silné při kyselé reakci, při níž je fosfor vázán i huminovými kyselinami. Jestliže reakce suspenze bahna přejde na zásaditou stranu, změní se fyzikálně-chemické podmínky vazby rozpuštěného minerálního fosforu trojmocnými oxidy a huminovými kyselinami a fosfor lehčeji přechází do roztoku. WATERS zjistil, že po povápnění malé (0,7 ha), bahnité nádrže s velmi nízkou mineralizací a kyselou reakcí vody (pH kolem 5,0) ve vodě ostře vzrostl obsah celkového fosforu a hned potom vznikl vodní květ a koncentrace rozpuštěného fosforu znovu klesla. Laboratorní pokusy téhož autora ukázaly, že přidání dostatečného množství vápence do vody ulehčuje přechod fosforu z bahna do vody. Vyvolání zásadité reakce prostředí a zvýšení obsahu Ca usnadňuje ovšem přechod fosfátů do roztoku jen tehdy, jestliže nepřekročí určitou hranici. V zásaditých, silně mineralizovaných vodách, které obsahují mnoho Ca, nastávají opačné jevy. Částice uhličitane vápenatého, usazující se na dně, obohacují usazeniny dna vápníkem. To je doprovázeno náhlým snížením obsahu fosfátů v roztoku, poněvadž vzniká málo rozpustný fosforečnan vápenatý. Některé rybníky, v nichž pH vystupuje až k hranici 9,0, nejen že nepotřebují vápnění, ale spíše trpí přebytkem Ca, který za této silně zásadité reakce značně podporuje srážení fosforečnanů z roztoku. Ze dna stojatých vod se tedy může uvolnit větší množství fosfátů jednak za neutrální nebo kyselé reakce prostředí bez přítomnosti kyslíku u dna, ale za přítomnosti sirovodíku. Za silnější alkalické reakce přítomnost kyslíku nevadí. V mělkých nádržích, např. v rybnících, připadá v úvahu prakticky výlučně druhý způsob, neboť zde bývá přítomen u dna kyslík. Nad černým bahnem, obsahujícím siřník železnatý, bývá poměrně tenká hnědá vrstvička, tvořená hydroxidem železitým. Fosfáty mohou touto vrstvičkou procházet jen při vyšším pH, které se ve vodách bohatých na uhličitane vápenatý, může objevit jako důsledek intenzivní fotosyntézy rostlin (řas). Ve vodách chudých na uhličitane vápenatý nebo tam, kde je poměrně málo řas, lze přechod fosfátů do vody usnadnit tím, že ji zalkalizujeme vápněním. Při alkalické reakci se z adsorpce na hydroxid železitý uvolňují vedle fosforečnanů také křemičitany a huminové kyseliny, které se při této reakci peptizují a přecházejí do koloidního roztoku.

Fosfor je velmi důležitým biogenním prvkem. Některé jeho formy jsou nepostradatelnou živinou pro bakterie a vodní rostliny (sinice, řasy a makrofyta), tedy pro organismy primární produkce. Není sice stavebním prvkem bílkovin, ale bez fosforu není bílkovinná syntéza možná. Takzvaná makroergická fosfátová vazba, kterou navzájem sdílejí molekuly adenisindifosfátu (ADP) a adenosintrifosfátu (ADT), slouží jako univerzální palivo ve všech biochemických procesech probíhajících v buňce.

Protože se fosfor v jejich těle účastní zejména energetických procesů, jsou na jedné straně velmi rychle přijímány z okolního prostředí, na druhé straně jsou do něj buňkou či tělem rostliny též rychle uvolňovány. Při posuzování výsledků analýz nelze opomenout, že se stanoví jen malá část z celkového množství fosforu, který se této výměny účastní, a není možno stanovit intenzitu (rychlost) této výměny. Ta je určována množstvím biomasy vodních organismů a intenzitou jejich metabolismu. Intenzita metabolismu je pak určována mj. hlavně teplotou vody.

Ani jedna z obvyklých sloučenin fosforu nevykazuje žádnou registrovatelnou tendenci k vypařování a nemůže být tudíž přemísťována atmosférou. Proto fosfor sdílí s vodou pouze část jejího koloběhu - z litosféry do hydrosféry. Jestliže by na zemi neexistoval život v biosféře, pak by se stal oceán posledním rezervoárem fosforu. Návrat fosforu z hydrosféry do litosféry probíhá pouze přes biosféru a za normálních okolností je velmi pomalý. Teprve člověk svou těžbou fosfátů, výrobou fosfátových hnojiv a intenzivním hnojením pozemků tento proces nesmírně urychlil.

Stanovení veškerých fosforečnanů

Podstata stanovení: Oxidací peroxodisíranem v přítomnosti kyseliny sírové se všechny formy fosforečnanů ve vzorku převedou na anorganické orthofosforečnany, které dávají po reakci s molybdenanem v prostředí kyseliny sírové, antimonitých iontů a po redukci kyselinou askorbovou modré zbarvení vhodné k fotometrii.

Činidla

Kyselina sírová (ζ 1,84 g.cm⁻³), zředěná (140 ml.l⁻¹)

Molybdenan amonný, roztok 3%: 15,0 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O se rozpustí ve 500 ml vody, uchovává se v polyethylenové láhvi při teplotě 4 °C.

Kyselina askorbová, roztok: 2,16 g kyseliny askorbové se rozpustí ve 100 ml vody. Roztok uchovaný v chladničce je stálý 3 týdny.

Vinan antimonylodraselný, roztok: 0,34 g vinanu antimonylodraselného (POZOR JED!) nebo 0,235 g chloridu antimonitého (POZOR JED) a 0,5g kyseliny vinné se rozpustí v 500 ml vody.

Směsné činidlo: 125 ml zředěné kyseliny sírové se smísí s 50 ml roztoku molybdenanu amonného, 50 ml roztoku kyseliny askorbové a 25 ml roztoku vinanu antimonylodraselného. Připravuje se těsně před použitím.

Dihydrogenfosforečnan draselný: zásobní roztok - 0,50 mg PO₄³⁻ v 1 ml: 0,7165 g KH₂PO₄ předem sušeného dvě hodiny při 105 °C se rozpustí ve vodě a přidají se 2 ml chloroformu. Objem se doplní dest. vodou do 1000 ml.

Pracovní roztok I - 0,005 mg PO₄³⁻ v 1 ml: 10,0 ml zásobního roztoku se zředí do 1000 ml dest. vodou; připravuje se vždy čerstvý.

Pracovní roztok II - 0,001 mg PO₄³⁻ v 1 ml: 50,00 ml pracovního roztoku I se zředí do 250 ml vodou; připravuje se vždy čerstvý.

Postup stanovení

Do kádinky se odměří 50 ml dobře promíchaného vzorku. Přidá se 1 ml zředěné kyseliny sírové a 0,4 g peroxodisíranu amonného. Směs se vaří a odpaří asi na 10 ml (ne dosucha). Přidá se asi 30 ml dest. vody a znovu se vaří, celkem 25 min. až 30 min. Po ochlazení se přidá několik kapek fenolftaleinu a ihned roztok hydroxidu sodného do slabě růžového zbarvení. Roztok se odbarví potřebným množstvím 0,5 M kyseliny sírové, převede do odměrné baňky na 50 ml a doplní po rysku.

K 50 ml zfiltrovaného nebo zředěného vzorku se přidá 5 ml směsného činidla a roztok se promíchá. Po 15 minutách se změří absorbance při 690 nm (červený filtr) způsobem odpovídajícím použitému typu přístroje. Od naměřené hodnoty se odečte absorbance slepého stanovení s redestilovanou vodou. U vzorku s menším zákalem nebo barvou se odečítá absorbance nevybarveného vzorku, k němuž bylo přidáno 2,5 ml roztoku kyseliny sírové a 2,5 ml vody.

Výpočet

Koncentrace veškerých fosforečnanů (PO_4^{3-}) se vypočte podle vzorce

$$X = \frac{c \cdot 50}{V}$$

kde X je koncentrace veškerých fosforečnanů v mg.l^{-1}

c - koncentrace veškerých fosforečnanů odečtená z kalibrační křivky v mg/l

V - objem vzorku v ml.

Pro přepočet platí:

1 mg PO_4^{3-} odpovídá 0,326 mg P

1 mmol P odpovídá 0,031 mg P

1 mmol P odpovídá 0,095 mg PO_4^{3-}

12 STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK

Kromě anorganických sloučenin, které jsou svou chemickou stavbou poměrně jednoduché a které jsou ve vodě rozpuštěny jako plyny nebo ionty, nacházejí se v přírodních vodách téměř vždy organické látky. Jedná se o na organické látky přijímané organismy, organické látky vylučované organismy a organické látky, které jsou produktem rozkladu těl organismů. Zvýšenou koncentraci organických látek ve vodách mohou často způsobit odpadní vody splaškové, průmyslové a odpady ze zemědělské výroby včetně splachů ze zemědělsky obhospodařovaných ploch.

Z biologického hlediska se může jednat o látky podléhající biologickému rozkladu či o látky biochemicky rezistentní, které se mohou ve vodách hromadit. Dále lze organické látky ve vodách dělit na škodlivé a neškodné, a to buď z hlediska jejich toxicity nebo z hlediska ovlivnění organoleptických vlastností pitné vody. Zvláštní skupinu tvoří t.zv. zbytkové organické látky, které vznikají v průběhu biochemických pochodů při biologickém čištění odpadních vod a odtud přecházejí do vod povrchových. Jsou biologicky rezistentní a jsou jednou z příčin, proč nelze při biologickém čištění odpadních vod dosáhnout 100 % odstranění chemické spotřeby kyslíku.

Z látek, které se dostávají do vody zvenčí, musíme v první řadě jmenovat organické látky vymývané vodou z půdy a nazývané společným jménem **huminové látky**. Ve složitém půdotvorném procesu prodělávají zbytky odumřelých živočichů a hlavně rostlin vlivem řady fyzikálních, chemických a biologických faktorů hluboké změny ve svém složení. Někdy jdou tyto změny za příznivých podmínek tak velké, že mají za následek úplný rozklad organických látek na nejjednodušší anorganické sloučeniny. Ovšem v mnoha případech je koloběh organických látek v půdách zpomalován tím, že určitá jejich část neprodělá úplnou mineralizaci a vlivem různých procesů se mění ve zvláštní komplex organických látek, který nazýváme **humus**.

Půdní humus představuje velmi složitý a dynamický komplex četných látek, chemicky velmi rozdílných. Je složen z 1. ještě nerozložených zbytků rostlin a živočichů (lignin, celulóza, hemicelulóza, látky bílkovinné povahy atd.), 2. látek vzniklých mikrobiální syntézou (těla mikrobů živá i mrtvá, ale ještě nerozložená) a přechodných produktů rozpadu organických zbytků, 3. huminových látek.

K velké skupině huminových látek patří charakteristické tmavočervené sloučeniny složité chemické skladby, která nebyla ještě zcela přesně zjištěna. Tvoří hlavní část půdního humusu. Rozlišujeme mezi nimi **huminové kyseliny** rozpustné v zásadách, **fulvoky-**

seliny rozpustné v kyselinách i zásadách a další složky, které jsou nerozpustné. V současné době jsou nejvíce prostudovány huminové kyseliny, které jsou svým složením **vysokomolekulární oxykyseliny**. Přírodní vody, které přijdou do styku s tímto složitým komplexem organických látek, z něho vymývají určitou část huminových látek a jiných přechodných produktů rozpadu nebo **humifikace**. Zvláště lehce probíhá toto vymývání v půdách, jejichž absorpční komplex je nasycen vodíkem (kyselé půdy), proto jsou půdy rašelinišť a bažin vždy zbarveny žlutě až hnědě. Zvláště v řekách s bažinatým povodím jsou látky humusového původu hlavní složkou vody. Dostanou-li se tyto látky do dobře provzdušňovaných řek a pak do jezer a moří, podléhá organická složka ve vodě další oxidaci až k úplné mineralizaci organických látek na anorganické sloučeniny.

Ke zdrojům organických látek, které zvyšují jejich koncentraci ve vodách, patří též odpadní vody a průmyslové vody, vtékající do stojatých vod a řek. Složení těchto látek je velmi rozdílné, ale jejich osud ve vodách je analogický osudu organických látek z půdy. Ve vodách samých organické látky nepřetržitě vznikají do vody v důsledku odumírání a rozkladu různých vodních organismů. Část těchto zbytků se vznáší ve vodě a je zde i požírána jinými organismy, nebo podléhá rozkladu; jiná část se usazuje na dně a tam za složitých podmínek probíhá její rozklad.

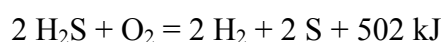
Rozklad organických látek probíhá v procesech chemické a biochemické povahy. Zvláštní roli v těchto procesech hrají mikroorganismy, které ve vodě při své životní činnosti mění složité organické látky v jednodušší anorganické sloučeniny a využívají energii, která se při tom uvolní. Proces rozkladu je ukončen až tehdy, jestliže bakterie nemožou již využít zbývající energii, kterou organické látky mají.

Činnost mikrobiální flóry je velmi různorodá, při čemž se jednotlivé druhy bakterií specializují na určité typy biochemických změn. Mohou měnit složité bílkoviny, štěpit bílkoviny až do stupně, kdy se z nich uvolňuje dusík, i hydrolyzovat tuky, rozkládat uhlovodíky (buničinu, škrob), zkvašovat organické kyseliny atd.. Životní činnost těchto mikroorganismů může probíhat jak za přítomnosti kyslíku, tak za jeho nedostatku a dokonce i za jeho nepřítomnosti. Podle toho se pak organismy dělí na aerobní a anaerobní. K aerobním patří např. nitrifikační bakterie, k anaerobním zase bakterie, které vyvolávají methanové kvašení nebo redukující sírany až na sirovodík.

Současně s procesy rozkladu organických látek probíhají ve vodách opačné procesy - tvorba organických látek, která je jedním článkem řetězu celkového koloběhu uhlíku. Tento proces uskutečňují dvě kategorie organismů: **chemosyntetické bakterie a fotosyntetické organismy**. První tvoří organické látky tak, že k jejich syntéze využívají energii uvolňovanou při chemických reakcích. Jsou to např. v přírodních vodách velmi rozšířené nitrifikační bakterie, dále bakterie vážící volný dusík, bakterie oxidující síru a sirovodík až na sulfáty, železité bakterie a mnohé jiné.

Např.:

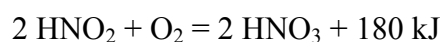
chemosyntetická oxidace sirovodíku bakteriemi *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Achromatium* a *Thiophysa*



nitrifikace 1. stupně bakteriemi *Nitrosomonas*



nitrifikace 2. stupně bakteriemi *Nitrobacter agilis*



Naproti tomu fotosyntetické organismy (rostliny a bakterie s pigmenty) vytvářejí z anorganických sloučenin organickou hmotu pouze za přítomnosti sluneční energie, přičemž tento proces probíhá za pomoci fotosynteticky aktivních barviv.

Obsah organických látek ve vodách se pohybuje v širokém rozsahu. V pitných vodách a vodách užitkových se nacházejí organické látky řádově v desetinách až jednotkách mg.l^{-1} . Odpadní vody, zejména průmyslové, mohou obsahovat organické látky v jednotkách až desítkách gramů v 1 litru. Pokud se jedná o počet druhů organických látek, předpokládá se ve znečištěných povrchových vodách přítomnost několika set organických sloučenin.

Organické látky významně ovlivňují kvalitu a vlastnosti přírodních vod. Některé organické látky jsou toxické, mohou mít účinky karcinogenní, mutagenní a teratogenní, jiné jsou sice netoxické, avšak mohou zatěžovat kyslíkovou bilanci toku či nádrže nebo ovlivňovat senzorické vlastnosti vody (barva, chuť, pach).

Barva přírodních vod je způsobována několika skupinami organických látek, zejména látkami huminovými. Chuť a pach vody bývají ovlivňovány organickými látkami, které jsou produkovány při nadměrném rozvoji některých mikroorganismů (aktinomycet a některých řas).

Organické látky ovlivňují distribuci a formy výskytu mnohých kationtů. Nejvýznamnější je jejich tvorba komplexů (chelátů) s některými kovy.

12.1 **Biochemická spotřeba kyslíku - BSK₅**

Biochemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických pochodech na rozklad organických látek ve vodě při aerobních podmínkách. Hodnota BSK se vyjadřuje v mg.l^{-1} . Stanovení slouží k nepřímému stanovení organických látek, které podléhají biochemickému rozkladu při aerobních podmínkách. Protože organické látky jsou jednou z hlavních znečišťujících složek vody, patří BSK mezi důležité ukazatele čistoty nebo znečištění vody a důležitým ukazatelem kyslíkového režimu vod. Hodnota BSK závisí na celé řadě faktorů (reakční doba, teplota, koncentrace biogenních prvků, přítomnost toxických látek, pH prostředí atd.).

Nejběžnější v celém světě používanou metodou stanovení je standardizovaná tzv. zředovací metoda pro stanovení pětidenní BSK (BSK₅).

Podstata stanovení

Z rozdílu obsahu rozpuštěného kyslíku před a po pětidenní inkubaci (v termostatu) původního nebo ředěného vzorku při teplotě 20 °C za nepřítomnosti vzduchu a světla se zjistí množství kyslíku spotřebovaného při aerobních biochemických procesech, jako BSK₅. Stanovený úbytek rozpuštěného kyslíku je úměrný obsahu rozložitelných organických látek ve vzorku vody.

Činidla

Stejná jako při stanovení kyslíku Winklerovou metodou

Zředovací voda:

A) Fosforečnanový tlumivý roztok s pH 7,2; zásobní roztok: 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 1,7 g NH_4Cl se rozpustí v destilované vodě a doplní do 1 litru

B) Síran hořečnatý, zásobní roztok: 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v destilované vodě a doplní se do 1 litru

- C) Chlorid vápenatý, zásobní roztok: 27,5 g bezvodého CaCl_2 se rozpustí v destilované vodě a doplní se do 1 litru
- D) Chlorid železitý, zásobní roztok: 0,25 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v destilované vodě a doplní do 1 litru.

Zředovací voda se připraví z destilované vody nasycené vzdušným kyslíkem. V zásobní (20 l láhvi) se destilovaná voda provzdušňuje asi 1 den vzduchovacím motorkem a pak nechá několik dnů v uzavřené láhvi ve tmě ustát. Pak se odleje předpokládané množství takto připravené vody. Na každý litr se přidá po 1 ml roztoků A, B, C, D v uvedeném pořadí. Voda se opatrně promíchá.

Stanovení BSK₅ bez ředění

Postup stanovení

V laboratoři se vzorkem vody při teplotě 20 °C naplní dvě kyslíkovky. V jedné se stanoví ihned obsah rozpuštěného kyslíku Winklerovou metodou (anebo sondou) a po odsazení sraženiny titruje stejným způsobem jak je uvedeno u stanovení rozpuštěného kyslíku. Druhá kyslíkovka se vloží do termostatu a při teplotě 20 °C ponechá 5 dnů. První, t.j. nultý den se nepočítá. Pátý den se ve vzorku stanoví obsah rozpuštěného kyslíku stejným způsobem. Ve vzorku by mělo zůstat asi 50% původní koncentrace rozpuštěného kyslíku.

Výpočet:

(bez ředění)

$$\text{BSK}_5 \text{ mg.l}^{-1} = a - b$$

a - koncentrace rozpuštěného kyslíku nultý den v mg.l^{-1}

b - koncentrace rozpuštěného kyslíku po pěti dnech v mg.l^{-1}

Stanovení BSK₅ při ředění vzorku

U vzorků vod, kde je předpoklad zvýšeného organického znečištění, je třeba stanovit BSK zředovací metodou a podle možnosti provést 1 až 3 ředění.

Postup stanovení

Promíchaný vzorek se opatrně (bez silného provzdušňování) nalezí do odměrného válce nebo odměrky. Podle intenzity znečištění se stanoví množství vzorku např. 500, 300, 200, 100, 50, 20, 10 ml, které se zředí v odměrném válci nebo v odměrné baňce zředovací vodou do 1 litru. Takto naředěný vzorek se opatrně promíchá a nalezí do tří kyslíkovek. Stanoví se obsah rozpuštěného kyslíku Winklerovou metodou nultý a pátý den. Současně se stanoví i BSK₅ zředovací vody, které nemá být vyšší než 0,5 mg.l^{-1} .

Výpočet

(s ředěním)

$$\text{BSK}_5 = \frac{a - b - c(1-R)}{R}$$

a - koncentrace rozpuštěného kyslíku nultý den v mg.l^{-1}

b - koncentrace rozpuštěného kyslíku po pěti dnech v mg.l^{-1}

c - hodnota slepého pokusu zředovací vody v mg.l^{-1}

R - ředění - poměr objemu vzorku k objemu připravené směsi vzorku se zředovací vodou

Doporučené ředění vzorků vod ke stanovení BSK₅ :

Ředění R	ml vzorku v 1 litru směsi	Předpokládaný rozsah stanovitelné BSK ₅ v mg.l ⁻¹
1	neředěno	0 až 6
0,5	500	4 až 12
0,2	200	10 až 20
0,1	100	20 až 60
0,05	50	40 až 120
0,02	20	100 až 300

12.2 Stanovení oxidovatelnosti - chemická spotřeba kyslíku - CHSK

Chemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku, které se za přesně vymezených uzančních podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem.

Hodnota CHSK je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě (nepřímé skupinové stanovení) a tím i důležitým ukazatelem organického znečištění vody. Hodnota CHSK je nedílnou součástí každého rozboru všech typů vod.

12.2.1 Stanovení oxidovatelnosti manganistanem draselným - CHSK_{Mn}

(Kubelova metoda)

Výhodou této metody je rychlost a jednoduchost, což umožňuje široké použití i s nenáročnými prostředky. Nevýhodou je nízký stupeň oxidace organických látek (obvykle dává poloviční a nižší výsledky než metoda dichromanová). Výsledky se jen zřídka kdy přiblíží 100% teoretické spotřebě kyslíku na úplnou oxidaci všech přítomných organických látek. Metoda je použitelná jen pro vody málo znečištěné organickými látkami (pitné a přírodní). Bez ředění vzorku lze použít metodu pro vodu s CHSK_{Mn} < 10 mg.l⁻¹, při ředění je metoda vhodná pro vody s maximální hodnotou CHSK_{Mn} 100 mg.l⁻¹.

Podstata stanovení: Varem vzorku s přebytkem roztoku manganistanu draselného v silně kyselém prostředí dochází k oxidaci organických látek ve vzorku. Nadbytek manganistanu se odstraní přidáním známého množství standardního roztoku kyseliny šťavelové, která se manganistanem zpětně titruje.

Činidla:

Kyselina sírová, ředěná 1+2. Ke 30 % kyselině se přidá několik kapek roztoku KMnO₄ do slabě růžového zbarvení.

Manganistan draselný, pracovní odměrný roztok 0,01N (0,002M): 0,32 g KMnO₄ se rozpustí a doplní do 1 litru destilovanou vodou. Faktor roztoku je nutno často kontrolovat. Obvykle se stanoví ve vzorku právě ztitrovaném do rů-

žového zbarvení, a to tak, že se k němu přidá 15 ml standardního roztoku kyseliny šťavelové, zahřeje k varu a za horka titruje odměrným roztokem manganistanu draselného ke vzniku rozeznatelného růžového zbarvení. Faktor se počítá jako průměr ze tří stanovení.

Kyselina šťavelová standardní roztok 0,005M : 0,6302 g (COOH)₂·2H₂O se rozpustí a doplní do 1 litru destilovanou vodou. 1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg CHSK_{Mn}.

Ředící voda: pro ředění vzorků s příliš vysokým obsahem organických látek se používá voda redestilovaná ve skleněné aparatuře v kyselém prostředí. K 1 litru destilované vody ve dvoulitrové varné baňce se přidá 0,5 g KMnO₄, 2 ml H₂SO₄ 30%, nasadí se chladič a predestiluje. První podíl destilátu (asi 150 ml) se vyleje, zbytek se může použít k ředění vzorků.

Postup stanovení:

Ke 100 ml vzorku nebo menšímu množství (50-25-10 ml) doplněném do 100 ml ředící vodou odměří se, přidá 20 ml odměrného roztoku manganistanu a 5 ml 30% kyseliny sírové. Do baňky se vloží asi 4 varné kuličky. Vzorek se ihned zahřívá tak, aby k varu došlo do 5 minut po přidání činidel. Vaří se přesně 10 minut. Pak se do baňky přidá 20 ml roztoku kyseliny šťavelové. Odbarvený roztok se ihned titruje za horka manganistanem do slabě růžového zbarvení. Spotřeba manganistanu se odečítá s přesností alespoň 0,05 ml.

Výpočet: Oxidovatelnost manganistanem se vyjadřuje v mg.l⁻¹

$$\text{oxidovatelnost v mg.l}^{-1} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 80}{V}$$

a - spotřeba manganistanu při titraci vzorku v ml

b - spotřeba manganistanu na slepé stanovení v mg

f - faktor manganistanu

V - objem vzorku vzatý do práce

Poznámky:

- Spotřeba titračního roztoku manganistanu nesmí být vyšší než 12 ml. V opačném případě se musí stanovení provádět znovu se zředěným vzorkem. U ředěných vzorků nesmí být spotřeba menší než 4 ml.
- Spotřeba titračního roztoku manganistanu na slepé stanovení (100 ml ředící vody) nesmí být větší než 0,2 ml.
- Varné baňky musí být předem vyvařeny bez nečistot.
- Výsledky jsou srovnatelné jen za pečlivého dodržení všech podmínek stanovení. Lze kontrolovat stanovením CHSK standardní látky (kyselina šťavelová), jejíž hodnota CHSK_{Mn} je známa.

12.2.2 Stanovení oxidovatelnosti dichromanem draselným - CHSK_{Cr}

Předností metody je dobrá reprodukovatelnost výsledků, ostrý přechod indikátoru a stálost odměrného roztoku dichromanu. Nevýhodou je její zdlouhavost, větší náročnost na zařízení laboratoře, velké spotřeby kyseliny sírové a starosti s jejím odpadem. Metoda poskytuje zhruba 2-4násobně vyšší výsledky než metoda Kubelova, protože se používá větší koncentrace oxidačního činidla, delší reakční doba, vyšší teplota při oxidaci a ionty Ag⁺ jako katalyzátor.

Podstata stanovení: Metoda je založena na oxidaci organických látek dichromanem v prostředí kyseliny sírové za přítomnosti stříbrných a rtuťnatých iontů. Množství spotřebovaného dichromanu se zjistí titrací roztokem síranu diamono-železnatého na feroín.

Činidla

1. Kyselina sírová H_2SO_4 konc.
2. Kyselina sírová s Ag_2SO_4 : do 1 l konc. H_2SO_4 se přidá 13,3 g Ag_2SO_4 a doplní se po značku.
3. Síran rtuťnatý Hg_2SO_4 .
4. Dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1/24 \text{ mol.l}^{-1}$ standartní roztok: 12,258 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. vysušeného při 105°C se rozpustí v dest. vodě a doplní do litru.
5. Dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1/240 \text{ mol.l}^{-1}$ standardní roztok: 100 ml $1/24 \text{ M}$ dichromanu se zředí dest. vodou do litru.
6. Síran diamonno-železnatý $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ odměrný roztok : 98 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. se rozpustí v destilované vodě. Přidá se 20 ml konc. H_2SO_4 a po ochlazení se zředí do 1 litru dest. vodou. Roztok musí být při každé řadě stanovení faktorován : 25 ml $1/24 \text{ M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se zředí asi na 250 ml. Přidá se 20 ml konc. H_2SO_4 a po ochlazení se titruje roztokem síranu diamono-železnatého za přidání 2-3 kapek indikátoru až do změny modrozeleného zbarvení na červenohnědé.
7. Síran diamonno-železnatý $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., $0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ odměrný roztok. Připraví se zředěním $0,25 \text{ M}$ roztoku 2% roztokem H_2SO_4 . Nutno stanovit faktor.
8. Feroín, indikátorový papírek: 1,485 g monohydrátu 1,10 fenantrolinu se rozpustí s 0,695 g $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. v destil. vodě a zředí do 100 ml.

Postup stanovení

U čistých vod (hodnota $\text{CHSK}_{\text{Cr}} < 50 \text{ mg.l}^{-1}$) se k oxidaci použije $1/24 \text{ M}$ roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Znečištěné vody se oxidují $1/240 \text{ M}$ roztokem, případně se před stanovením ředí. Vzorek objemu 20 ml se odpipetuje do varné baňky se zábrusem. Přidá se 10 ml $1/24 \text{ M}$ nebo $1/240 \text{ M}$ roztoku dichromanu, asi 0,4 g Hg_2SO_4 a varné kuličky. Směs se zamíchá a opatrně se přileje 30 ml H_2SO_4 s rozpuštěným Ag_2SO_4 . Po nasazení zpětného chladiče se směs mírně vaří 2 hodiny. Po vychladnutí se chladič odpojí, do baňky se přidá 10 ml destil. vody a směs se znovu ochladí. Pak se přidají 2-3 kapky indikátoru a přebytek dichromanu se titruje odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého z modrozeleného do červenohnědého zbarvení. Stejným způsobem se provede slepé stanovení s 20 ml ředící vody.

Výpočet:

$$\text{CHSK v mg.l}^{-1} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot k}{V}$$

a - spotřeba síranu na slepé stanovení v ml

b - spotřeba síranu při titraci vzorku v ml

f - faktor síranu

k - přepočtový faktor : k = 200 pro roztoky $1/240 \text{ M}$

k = 2 000 pro roztoky $1/24 \text{ M}$

V - objem vzorku vzatý do práce

13 RUŠIVÉ VLIVY PŘI JEDNOTLIVÝCH STANOVENÍCH

Každou metodu stanovení může ovlivňovat některá jiná přítomná komponenta, nebo nějaký vnější faktor. S rušivými vlivy nutno počítat u silně znečištěných vod s vysokými koncentracemi některých látek. V těchto případech je proto nutné zjistit přítomnost jednotlivých komponent a současně v detailních předpisech zjistit způsob eliminace rušivých vlivů.

V následující části jsou **ve stručnosti uvedeny rušivé vlivy**, některých stanovení; k tomu je uvedena i potřebná norma.

pH- stanovení je ovlivněno teplotou, vadnou funkcí skleněné elektrody může způsobit její znečištění ulpívajícími látkami ve vzorku..

ČSN 83 0530 část 4

konduktivita - nutno přesně dodržovat teplotu měřeného vzorku. Nepříznivý vliv polarizace elektrod, která se projevuje jako důsledek vysoké proudové hustoty na povrchu elektrod, se odstraní pokrytím povrchu platinovou černí a použitím měřeného proudu frekvence vyšší než 1.000 Hz. Stanovení ruší nerozpuštěné látky, např. tuky.

ČSN 83 0530 část 10

rozpuštěný kyslík - ruší

1. složky vody, které je nutno v alkalickém prostředí oxidují Mn(OH)_2 a složky, které v kyselém prostředí oxidují jodid na jod - způsobují pozitivní chybu stanovení,
2. složky vod, které redukují vyloučený jod na jodid - způsobují negativní chybu stanovení,
3. nerozpuštěné látky.

Vliv oxidujících látek se eliminuje slepým stanovením.

ČSN 83 0530 část 11

alkalita - vyšší obsah volného CO_2 a CO_3^{--} uvolněný z většího množství uhličitanů ruší stanovení správného bodu ekvivalence, dále ruší silnější zabarvení vzorku a volný chlor.

ČSN 83 0530 část 12

acidita - ruší zbarvení, zákal a volný chlór

ČSN 83 0530 část 13

formy oxidu uhličitého - v přítomnosti látek, které se titrují spolu s volným oxidem uhličitým při stanovení acidity, nelze uvedený výpočet použít. Mohou to být volné kyseliny, anionty slabých minerálních a organických kyselin, Fe, amonné soli, Al, těžké kovy, vysoká tvrdost vody.

ČSN 83 0530 část 14

tvrdost vody - nezřetelný přechod indikátoru je způsoben buď nedostatečným ředěním vzorku nebo přítomností kovů (např. Zn, Pb, Cd, Mn).

ČSN 83 0530 část 15

vápník - ruší kationty, které reagují s indikátorem a kationty, které ovlivňují spotřebu Chelatonu 3.

ČSN 83 0530 část 16

sodík - ruší draslík a vápník, a to u vod s malou koncentrací sodíku za přítomnosti převyšujícího množství draslíku případně vápníku.

ČSN 53 0530 část 18

draslík - ruší sodík a vápník zvláště při nízkých koncentracích draslíku.

ČSN 53 0530 část 19

chloridy - ruší bromidy, jodidy, kyanidy, siřičitany, thiosířany, sirníky, které se srážejí dusičnanem stříbrným. Dále ruší fosforečnany, železo, intenzivní zákal a barva vody.

ČSN 83 0530 část 20

fosforečnany - ruší dusitany, sirovodík, peroxidy, silná oxidační činidla, barva, zákal, chromany.

ČSN 83 0530 část 22

dusitany - ruší nerozpuštěné látky, barva, zákal, železo, močovina, silné oxidační a redukční látky.

ČSN 83 0530 část 24

dusičnany - ruší intenzivní zbarvení, dusitany, jodidy, bromidy, koloidní organické látky, těžké kovy.

ČSN 83 0530 část 25

amoniak, amonné ionty - ruší močovina, aminokyseliny a jiné dusíkaté látky, dále měď, sirníky, kyanidy a thiokyanatany, vápník, hořčík, železo a chlor.

ČSN 83 0530 část 26

železo - ruší zbarvení, zákal, nerozpuštěné látky a organické látky.

ČSN 83 0530 část 27

mangan - ruší chloridy a organické látky

ČSN 83 0530 část 28

oxidovatelnost dle Kubela - ruší anorganické sloučeniny oxidovatelné za podmínek stavení, zejména chloridy, sirníky, dusitany a dvojmocné železo.

ČSN 83 0530 část 29

BSK₅ - výsledek ovlivňují pochody, které proběhnou v době mezi odběrem vzorku a jeho zpracováním a látky toxické, dále pak látky reagující přímo s kyslíkem.

ČSN 83 0530 část 37

14 JEDOVATÉ LÁTKY

Jedovaté látky, působící toxicky hlavně na vodní živočichy, se do vod dostávají jednak z různých aktivit člověka (zemědělství, průmysl), jednak (vzácněji) jako výměšky z jiných organismů či výluhy z jejich mrtvých těl.

Chlór

Pro většinu citlivých ryb je jedovatý již v koncentraci 0,05-0,2 mg.l⁻¹. Chlór působí především na žábry. Při koncentraci 0,4 mg.l⁻¹ jsou již žábry silně zasažena, což se projeví zejména zesvětlením na koncích žaberních lupínek v šířce 1-2 mm. Podobně působí i chloramin. Při delším působení i subletálních koncentrací ryby většinou hynou.

Manganistan draselný

Lupínky žáber se slepují, pokožka se barví skořicově. Ryby hynou udušením. Práhová koncentrace je 1-3 mg.l⁻¹, letální 10 mg.l⁻¹.

Peroxid vodíku

Pokožka se barví do modra, žábry vylučují sliz a bělají. Letální koncentrace je 25 mg.l⁻¹.

Ozón

Ryby jsou podrážděny a provádějí náhlé pohyby, dýchání je nepravidelné. Tyto symptomy se objevují již při koncentraci 0,01 mg.l⁻¹.

Amoniak

Jedovatý je ve své neionizované formě již v koncentracích 0,2-1,0 mg.l⁻¹ pro většinu ryb, jako nejcitlivější se jeví plůdek pstruha. Ryby jeví zpočátku neklid, později se dostavují svalové křeče a po několika vteřinách ryby znehybní a převrátí se na hřbet s široce rozevřenými skřelema a ústy. Za pokračujících křečí a hojného vylučování slizu ryba umírá.

Amonné soli

Jsou daleko méně toxické než amoniak a jejich toxicita závisí především na pH vody. Ve vodách kyselých, neutrálních či slabě zásaditých lze vcelku bez obav hnojit rybníky amonnými solemi.

Sirovodík

Je nebezpečný především tím, že spotřebovává kyslík rozpuštěný ve vodě na svou oxidaci. Jeho vlastní toxicita pro ryby se projevuje při koncentracích 1 mg.l⁻¹ a vyšších a prvním příznakem je arytmie a zpomalení dýchacích pohybů ryb.

Oxid uhličitý

Může být nebezpečný jen při extrémní koncentraci, která se v povrchových vodách prakticky nemůže vyskytnout, tj. 130-150 mg.l⁻¹, kdy se objevují první poruchy pohybu a při 170-260 mg.l⁻¹ většina ryb hyne.

KYSELINY

Příliš nízké pH (3,5-4,0) způsobí úhyn většiny ryb již za několik hodin, protože žaberní listky jsou poleptány a slepeny slizem. Ke smrti dochází vlastně udušením. K potížím dochází u většiny našich ryb již při poklesu pH na 4,5-4,8.

Kyselina sírová

se do vody dostává nejčastěji při haváriích v řadě provozů chemického průmyslu. V poslední době se užívá např. i k těžbě uranu vyluhováním přímo v ložisku a odtud jsou zaznamenávány i zmíněné havárie.

HYDROXIDY (ZÁSADY)

Příliš vysoké pH (10,5-11,0) způsobí úhyn ryb již za několik hodin. Zasažení a poleptání žaber je při tom ještě těžší než u kyselin. V řadě případů se dostavuje i krvácení ze žaber za současného mohutného vylučování slizu na celém povrchu těla. Nejcitlivější je pstruh (pH 9,2), následují plotice (10,4), štika (10,7), kapr a lín (10,8).

TĚŽKÉ KOVY Mn, Ni, Cr, Cd, Sn, Fe, Zn, Cu, Ag, Hg, As a jejich soli

Většina solí těžkých kovů je vysoce jedovatá a při subletálních koncentracích v okolním prostředí se může hromadit v tkáních organismů, neboť jejich vylučování z živých tkání probíhá jen velmi pomalu. Vyskytují se především v odpadních vodách z průmyslu a dolů. Cu, Hg a Ag se toxicky na rybách projevují již v koncentracích 0,004-0,02 mg.l⁻¹. Jejich toxicita narůstá s klesajícím pH vody. Příznaky otravy jsou většinou tyto: zprvu neklid a zrychlené dýchání, silné vylučování slizu a později prohloubení dýchání a celková apatie, snížená reakce na vnější dráždění, kladení na bok, arytmie a zpomalení dýchání bez křečí.

Arzén

se do vody dostává nejčastěji zanesením arzenového prachu ze zemského povrchu nebo z letecky prováděného ošetření polních kultur arzenovými přípravky. Pokud tyto přípravky obsahují arzen v málo rozpustné formě, jsou pro ryby relativně neškodné. Avšak i ty mohou při svém pozvolném rozkladu na dně nádrží způsobit úhyn benthické potravy ryb (např. *Chironomidů*).

Lehce rozpustné preparáty arzénu jsou pro ryby značně jedovaté. Arzen se při tom chová jako pomalu působící, plíživý jed, který neodvratně vede k smrti, jakmile je překročena určitá prahová koncentrace. Letální dávka pro citlivé ryby - např. pro pstruhy - je 15-19 mg.l⁻¹ As, méně citlivé snesou až 23 mg.l⁻¹. Těchto koncentrací však může být dosaženo jen v případech, kdy je silným splachem, následujícím těsně po poprášení, arzen přechází z ošetřené vegetace a z půdy do vody. Na Slovensku byl zaznamenán případ velké otravy na řece Nitře, když se protrhly hráze odkaliště, kam byl odváděn popílek z elektrárny spalující uhlí z Novácké pánve. Toto uhlí totiž obsahuje značné množství arzenopyritu.

Kyanidy a jejich deriváty

Toxicita pro ryby se projevuje již při koncentraci 0,5 mg.l⁻¹ CN⁻. Kyanidy blokují dýchací fermenty a ničí žaberní epitel, což má za následek smrt. Při prvních příznacích otravy, které se projeví ztrátou pohybu, lze však ryby zachránit přenesením do čisté vody. Toxicita kyanidů narůstá s poklesem obsahu kyslíku a nárůstem teploty.

ORGANICKÉ LÁTKY

Pikrotoxin

je jedovatá látka, která se uvolňuje ze semena **chebule**, což je východoindická popínavá rostlina *Anamarta cocculi*. Tato semena jsou používána pytláky k lovu ryb. Jed na ryby působí přes zažívací trakt. Pytláci tudíž semena melou a přidávají do chleba a sýru a používají se jako návnady. Příznaky otravy se dostaví za 15 - 45 minut po požití (podle množství sežraných semen). 1 semeno chebule obsahuje asi 15 mg pikrotoxinu, 1 mg stačí k otrávení ryby. U člověka vyvolávají již 2 semena příznaky otravy, 20 semen způsobí smrt. Jed přechází rychle do masa ryb a při požití takto otrávených ryb může dojít k otravě i u lidí. Jestliže dávka nebyla příliš velká, mohou se ryby opět uzdravit. Otrávené ryby chutnají hořce.

Organické kyseliny

pochází hlavně z rozkladu jehličí v lesech, jedná se především o huminové kyseliny, barvící vodu do hněda a snižující výrazně její pH. Nebezpečí hrozí obsádce ryb v nádržích a vodních tocích, které jsou napájeny z rašelinišť nebo na rašeliništích přímo leží. **Silážování** produkuje lehce se rozkládající organické kyseliny, vytvářející se ve velkém množství při kvašení silážované organické hmoty. Jsou to hlavně kyselina mléčná, octová a máselná, dále pak v menší míře i propionová, kapronová, jantarová, glutarová, šťavelová a další.

Silážní šťávy

z řepných skrojků jsou toxičtější než silážní šťávy z kukuřice. Toxický účinek silážních šťav se projevuje při jejich úniku do recipientu v nejbližším okolí jejich zaústění, a to zejména v důsledku snížení pH vody. Po naředění silážních šťav dochází k jejich rychlému rozkladu a ohrožení rybí obsádky v důsledku náhlého odčerpání kyslíku z vody.

Močůvka a kejda

obsahují jako nejtoxičtější složku velké množství **amoniaku**, který je pro ryby silně toxický zejména ve své neiontové (molekulární, plynné) formě. Jeho uvolňování z amonných solí napomáhá zejména alkalická reakce vody (viz kapitolu o amoniaku a amonných solích). Ke vniknutí močůvky a kejdy do recipientu dochází při přeplnění jímek, při jejich netěsnosti, prasknutí stěny či při vypláchnutí srážkovými vodami, ale také nekázni při vyvážení močůvky a kejdy na zemědělské pozemky.

Limnaea peregra

je vodní plž, který vylučuje do vody rychle působící jed, jestliže se ocitne v nepříznivých životních podmínkách. Otrava byla pozorována u pstruhů, kteří po přesazení do nádrží s velkým množstvím těchto plovatek projevovali neklid a později byli postiženi prudkými křečemi, obraceli se na záda, dusili se, měli poruchy pohybu, dostali třes a během pěti minut uhynuli. Když byli při zjištění příznaku otravy ihned přeloveni do nádrže s čistou vodou, k otravě ještě nedošlo. Jed se do ryb dostává zřejmě žábrami a imunní je proti němu jen úhoř. Čím jsou ryby náročnější na obsah kyslíku, tím silněji na ně tento jed působí

ALIFATICKÉ SLOUČENINY

Ropné látky a minerální oleje

Jednak povlékají tenkou vrstvou hladinu vody, jednak se v podobě emulze pohybují v celé vrstvě vody a nakonec se usazují na dně společně se sedimenty. Jen velmi pomalu podléhají přirozené oxidaci. Surová nafta obsahuje frakce rozpustné ve vodě, které jsou pro ryby jedovaté. Ropné produkty ničí trdliště ryb, brání přirozené aeraci, vyvolávají deficit kyslíku a narušují normální biologické procesy na biotopu. Již 0,1 mg.l⁻¹ ropných látek dává masu ryb specifický zápach neodstranitelný při jakémkoli dalším zpracování. Smrt ryb vyvolá až poměrně vysoká koncentrace - 16 mg.l⁻¹, plůdek je však daleko citlivější - 1,2 mg.l⁻¹

Mýdla

Skládají se obvykle se solí draslíku, sodíku a vyšších mastných kyselin. Ve vysokých koncentracích působí na žábry především svou silně alkalickou reakcí. Kaprovité ryby hynou v odpadní vodě obsahující mýdla v koncentraci 10 g.l⁻¹ do 24 hodin.

Sírné sloučeniny: methylmerkaptan, butylmerkaptan, sulfonal aj.

Objevují se v odpadních vodách z celulózek a papíren. Zasažení prvními dvěma sloučeninami se projevuje paralyzováním dýchání již při 0,5 mg.l⁻¹. Naproti tomu sulfonal působí na ryby narkoticky: při koncentraci 1 g.l⁻¹ dochází během 1,5 hodiny u všech ryb k úplné narkóze.

Močovina

Není příliš jedovatá (toxická dávka je asi 30 g.l⁻¹). V odpadních vodách zcela hydrolyzuje při zvýšené teplotě během 24 hodin. Při tom se však vytváří amoniak, který může být nebezpečný.

AROMATICKÉ SLOUČENINY

Fenoly (resorcin, hydrochinon, pyrogallol, flouroglucin, kresol, xylol, naftol aj.)

Všechny tyto sloučeniny jsou nejen toxické, ale ovlivňují i pachové a chuťové vlastnosti masa ryb. Jsou to především nervové jedy. Při prvních známkách zasažení lze ryby včasným přenesením do čisté vody zachránit. První příznaky otravy se mohou začít projevovat již při koncentraci 0,1 mg.l⁻¹, smrtelná dávka fenolu a krezolu se pohybuje v rozpětí 6-20 mg.l⁻¹. Nepříjemný zápach však může maso ryb získat již při pobytu ve vodě s koncentrací 0,05 mg.l⁻¹ a nižší.

Nitrosloučeniny (mono- a dinitrobenzol, mono-, di- a trinitrotoluol, hexanitritofenylendi-amin)

Nejtoxikčtější je hexanitritofenylendiamin ($0,1-0,2 \text{ mg.l}^{-1}$), ostatní jsou méně toxické ($3-5 \text{ mg.l}^{-1}$).

ROSTLINNÉ A ŽIVOČIŠNÉ JEDY

Alkaloidy (nikotin, kofein, strychnin, koniin)

Nikotin se dostává do těla ryb přes žábry i pokožku. Příznaky otravy se dostávají již při $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$. V roztocích strychninu jeví ryby silné podráždění.

Thujový olej

je vylučován z jehličí živých stromů rodu *Thuja*; u ryb vyvolává křeče a po nějakém čase i smrt.

Saponin

např. z jírovce (*Aesculus hippocastanum*) působí ve vodě smrtelně již v koncentraci $0,5-1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ (to odpovídá asi 5 g kaštanů).

Taxin

je uvolňován z tisů (*Taxus baccata*) a působí jedovatě na člověka a teplokrevná zvířata, ale ve vodě je téměř nerozpustný a proto pro vodní organismy neškodný. Ani čerstvé větvičky, rozdrcené jehličí, ani jejich extrakt ve vodní páře či éteru nevykazují vliv na ryby. Stejně tak nejsou ryby ovlivňovány ani výluhem z rozdrcených plodů či krměním těmito plody. Výsledky četných akvariálních pokusů ukazují, že tis je pro ryby nejedovatý.

Terpény (kamfora, tymol, mentol)

Jedná se převážně o nervové jedy. Toxicita kamfory má letální hranici při 50 mg.l^{-1} .

Cicuta virosa

Kromě již jmenovaných jedovatých látek vyluhovaných z tisů a thují, kteréžto dřeviny však u vody obvykle nenajdeme, zaslouží daleko více naší pozornosti jedovatý **rozpuk jízlivý** (*Cicuta virosa*), který se často vyskytuje v mělkých vodách, v rybnících držených na nízké hladině a který může být zaměněn s obvyklou nejedovatou **haluchou vodní** (*Oenanthe aquatica*). Rozpuk obsahuje jedovatý alkaloid **cicutoxin**, který se snadnou vylouží z posečených rostlin do vody, pokud nejsou bezprostředně po posečení vytaženy na břeh. Byly už zaznamenány otravy nejen u ryb, ale i u dětí žvýkajících utržené rostliny.

Vodní květy sinic

Vodní květy sinic, u nás zejména zástupci rodů *Aphanizomenon*, *Microcystis* a *Anabaena*, které se přemnožují na eutrofních nádržích v letních měsících, mohou produkovat značná množství toxických látek, které se uvolňují jednak v období jejich vrcholící vegetace, jednak při jejich odumírání. Tyto látky patří jednak mezi **hepatotoxiny**, jednak mezi **neurotoxiny** a svou toxicitou předstihují většinu známých jedů, zejména při požití. Pokud působí pouze zevně, mohou vyvolat podráždění pokožky a sliznic, záněty očních spojivek, vyrážky.

Při napájení dobytka vodou s vodním květem byly zaznamenány případy úhynu zvířat. Při náhlém odeznění vodního květu na rybnících, zejména ve spojení s kyslíkovými deficity, může dojít k úhynu celé rybí obsádky. V nádržích s přemnoženým vodním květem se omezuje rekreace obyvatelstva.

Detergenty

Jsou většinou silně jedovaté

PESTICIDY

Jsou většinou silně jedovaté. První příznaky otravy se u většiny preparátů objevují v rozmezí 0,1-1,0 mg.l⁻¹. Kromě akutních otrav se projevuje u řady preparátů kumulační efekt reziduí ve tkáních organismů, při čemž se kumulace stupňuje v postupných člancích potravního řetězce o 1-2 řády.

DDT

Kdysi nejrozšířenější insekticid se silným sklonem ke kumulaci v tkáních organismů. Toxicita se pohybuje v rozmezí 0,05-0,20 mg.l⁻¹.

HCH

Je stejně toxický a má podobné účinky jako DDT. I silně zasažené ryby lze zachránit přenesením do čisté vody.

Toxafen

Je jedovatější než DDT, k otravě dochází již při 0,005 mg.l⁻¹

Organofosfáty

Pro ryby jsou většinou silně toxické, v koncentracích 0,005-0,01 mg.l⁻¹. Ale i zde známe výjimky, např. u **chlorofosu**, který se používá ke koupelím ryb proti ektoparazitům se projevuje toxicita v koncentraci 100 mg.l⁻¹.

Herbicidy na bázi močoviny (monuron, diuron, fenuron)

Toxicita se pohybuje od 0,5-2,5 mg.l⁻¹, u diuronu až po 10-20 mg.l⁻¹.

Atrazin

vykazuje zřetelnou toxicitu již při 0,2-0,5 mg.l⁻¹

Preparáty 2,4-D a 2,4,5-T

jsou jedovaté při 1,5-2,0 mg.l⁻¹

Jestliže se kombinuje účinek toxických látek, které působí na ryby současně, v mnoha případech jejich účinnost mnohonásobně vzrůstá. Při sledování 30 případů úhynu ryb v důsledku působení H₂S, NH₃, nedostatku O₂, fenolů a některých kovů bylo možno sestavit následující tabulku:

toxická látka	ztráty na rybách v kg	index
NH ₃ + H ₂ S	958	100
NH ₃ + H ₂ S + nedostatek O ₂	2821	294
NH ₃ + H ₂ S + nedostatek O ₂ + fenoly + Cr, Fe, Cu a F	11951	1247

Ve zprávě FAO/EIFAC (1980) se uvádí, jak mohou mít dvě a více látek společně synergický (zesilující) účinek nebo antagonistický (zeslabující) účinek vůči rybám:

škodlivá látka	antagon. - synerg.	Index
NH ₄ + fenol	antagon.	0,7
NH ₄ + Cu	synerg	1,2

NH ₄ + Zn v měkké vodě	antagon	0,8
NH ₄ + fenoly + Zn (1:1:6)	synerg.	1,2
NH ₄ + fenoly + Zn (1:7:1)	antagon.	0,7
NH ₄ + kyanidy	antagon	0,6
NH ₄ + sulfidy	antagon.	0,6
NH ₄ + sulfidy + fenoly	antagon	0,6
NH ₄ + NO ₃	antagon	0,7
sulfidy + fenoly	antagon	0,7
fenoly + Cu	antagon	0,8
fenoly + Cu + Zn	antagon	0,9
kyanidy + Zn	synerg.	1,4
kyanidy + Cr	antagon	0,8
Cu + Zn	synerg.	1,2
Cu + Ni	synerg	-
Cu + Cd	synerg.	2,0
Cu + Zn + Cd	synerg.	1,3
Cu + Hg	antagon.	-
Cu + Mn	antagon	0,7
Cu + LAS (detergent)	synerg	2,1
Cu + Paraquat (herbicide)	synerg	1,5
Cr + Ni	synerg.	1,3
Cd + Hg	synerg.	-
Cd + Cr + Ni	antagon	-

15 CHEMISMUS ŘEK

Chemismus vody řek je určován specifickými zvláštnostmi tohoto biotopu. Pro řeky je charakteristický především proud. S ním spojená rychlá výměna vody určuje její intenzivní působení na půdu a podloží, po němž stéká. Řeky jsou napájeny především atmosférickými srážkami, takže jejich první ovlivnění probíhá již v ovzduší, které svou čistotou či spíše znečištěním může podstatně ovlivnit chemické složení srážkové vody. Horniny, po nichž srážková a později říční voda stéká, bývají obvykle již dobře vymyty a obsahují zpravidla již jen málo rozpustných solí. Výjimku tvoří vápence a dolomity. Vše to má za následek, že vody řek jsou ve srovnání s jinými vodami málo mineralizované a řeky se slanou vodou jsou vzácností. Podle stupně mineralizace můžeme řeky rozdělit na 4 kategorie:

1. s vodou málo mineralizovanou - do 200 mg.l⁻¹
2. s vodou středně mineralizovanou - 200 - 500 mg.l⁻¹
3. s vodou zvýšeně mineralizovanou - 500 - 1.000 mg.l⁻¹

4. s vodou vysoce mineralizovanou - nad 1.000 mg.l^{-1}

Většina řek na planetě má vodu s malou a střední mineralizací. Řeky suchých oblastí se vyznačují zvýšenou mineralizací vody, naopak řeky tropických oblastí, kde padá největší množství srážek a povodí a odtok mají maximální hodnoty, mají nejmenší mineralizaci vody. Řeky rovníkové Afriky - Amazonka, Paraná aj. mají vodu, která se svým složením blíží vodě destilované. Podloží těchto řek je již v důsledku bohatých srážek dokonale vymyto od všech rozpustných látek, takže déšť stéká do řek, aniž by se ve větší míře mineralizoval solemi.

Zásadní význam pro chemický režim řek má způsob jejich napájení, který může být realizován povrchovými nebo podzemními vodami. Povrchové napájení se pak ještě rozlišuje na napájení z horských sněhů a ledovců, přítoky z bažin a rašelinišť a povrchové přítoky z půdy.

Napájení z ledovců a horských sněhů má za následek malou mineralizaci vody, zpravidla v ní převládá $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a velké množství suspendovaných látek, které dávají vodě charakteristický mléčný zákal.

Řeky z bažin a rašelinišť mají málo mineralizovanou vodu a značný obsah organických látek huminového charakteru. Jejich voda bývá zbarvena žlutě až hnědě. Často v ní scházejí zcela hydrogenuhličitany, nebo jsou přítomny jen v nepatrném množství. Nežádoucí se v nich však nachází zvýšený obsah železa a hliníku, způsobený kyselou reakcí vody.

Povrchový odtok z půdy, jakož i ostatní druhy povrchového napájení, obohacují řeku jen málo solemi, zvláště probíhá-li tento proces při jarním hromadném tání sněhu na zmrzlém podkladu. Přesto však jsou všechny povrchové vody stékající po půdě bohatší na rozpuštěné minerální látky než ledovcové a bažinné, což platí zejména o oblastech se suchým klimatem. Velikost mineralizace toků napájených povrchovým odtokem z půdy bude záviset především na tom, zda srážkám předcházelo suché či deštivé období.

Naproti tomu podzemní vody napájející řeky jsou ve větší míře mineralizovány. Podzemní zdroje dělíme pak na aluviální - se svrchní vodou - a podzemní - s hlubokou vodou. První druh spodního napájení se uskutečňuje z akumulovaných zásob vody, které se nahromadily v aluviálních usazeninách říčního údolí v období vysokých vodních stavů v řece, a které pak určitou dobu napájejí řeku při poklesu hladiny v ní. Mineralizace těchto vod je vyšší než vod povrchového odtoku a do značné míry závisí na podmínkách hydrologického režimu (jak časté a dlouhé jsou zátopy) a na složení půdy v údolí. Podzemní hluboké vody jsou pak mineralizovány nejvíce.

Podíl jednotlivých způsobů napájení řeky je během roku různý a tato okolnost určuje sezónní charakter chemického složení vody řek a jeho neustálou změnu v čase. Při růstu povrchového napájení bude mineralizace vody v řece klesat a naopak, při jeho zmenšování a nárůstu spodního napájení bude mineralizace vody v řece vzrůstat. Proto v období záplav vznikajících jak při tání sněhu a ledu, tak při dlouhých deštích je mineralizace vody v řece minimální, zatímco v období mezi záplavami (v zimě a v létě) dosahuje mineralizace vody v řece nejvyšších hodnot.

Všeobecně je možno říci, že chemické složení vody velkých řek je stabilnější, než řek malých, kde již silnější déšť může značně ovlivnit chemismus vody vzhledem k malému množství vody v říčním korytě. Při ročních změnách chemického složení vody řek se mění nejen celkové množství iontů, ale i poměr mezi nimi, takže jsou časté případy, kdy u řek s převládajícími ionty Ca^{2+} a HCO_3^- během celého roku se v zimě poměry

změní tak, že převládnu ionty Mg^{2+} , Cl^- a SO_4^{2-} . To se vysvětluje zvýšením podílu podzemních vod v napájení řeky v zimním období.

Jak druh napájení určuje hydrochemický režim vody řek je vidět na příkladu řek vytékajících z velkých a hlubokých jezer, u nichž se chemismus vody během roku mění jen nepatrně v důsledku toho, že masa vody jezera je obrovská a určuje tudíž chemismus vody celé řeky.

Srovnáváním lze zjistit, že klimatické podmínky jsou těmi faktory, které vytvářejí na zemském povrchu základní podmínky pro vznik určitých typů říční vody. To dalo podnět k rozdělení na geografické zóny, v nichž mají řeky poměrně shodný chemický charakter:

1. zóna silikátových a hydrogenuhličitánových vod tropů a subtropů,
2. zóna převládajících SO_4^{2-} a Cl^- ve vodách severní polokoule (stepi a polopouště kolem Kaspického jezera, v Alžíru a Severní Americe),
3. zóna převládajících SO_4^{2-} a Cl^- ve vodách jižní polokoule
4. hydrogenuhličitano-vápenaté vody severní polokoule
5. hydrogenuhličitano-vápenaté vody jižní polokoule

Hlavní a určující význam pro vytváření chemického složení vod řek má tedy nepochybně klima spolu s charakterem podloží povodí řek. Chemické složení vody řek je kvalitativně více méně stejné a účastní se na něm hlavně ionty HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} a Na^+ . Ovšem kvantitativní poměr těchto iontů ve vodách řek je různý, i když ve většině řek převládají ionty Ca^{2+} a HCO_3^- . Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že vody řek se stýkají hlavně s povrchovými vrstvami půd a hornin, které jsou dobře vymyty a ochuzeny o dobře rozpustné chloridy a sulfáty, takže chemické složení jejich vody je geneticky těsně spjato s velmi rozšířenými a méně rozpustnými vápenci. Téměř všechny velké světové toky náleží ke třídě hydrogenuhličitánů, skupině vápníku.

U řek s malou mineralizací se v kvantitě jednotlivých iontů uplatňuje toto pořadí: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- u aniontů, u kationtů pak Ca^{2+} , Mg^{2+} a Na^+ . Avšak s rostoucí mineralizací roste u aniontů podíl SO_4^{2-} a Cl^- , u kationtů pak podíl Na, který převládne. Ostatní ionty se ve vodách řek vyskytují v nepatrném množství.

Fosfor a dusík jsou nejdůležitější živiny, jejichž koncentrace a dostupnost ve vodních ekosystémech podmiňuje primární produkci řas a sinic, tedy eutrofizaci. V posledních 50 letech našeho století se v Evropě významně změnilo chemické složení říční vody. Způsobil to přísun splachů, odpadních vod a znečištěných srážek spojený s rozvojem měst, průmyslu a zemědělství. Zároveň byly intenzivní regulací řek silně zredukovány přirozené biotopy říčních údolních niv, slepých ramen, meandrů, zatápených lužních lesů aj. Tím zanikla místa, kde mohly probíhat některé přirozené procesy koloběhu prvků.

Jednou z důležitých změn chemického složení je vzrůst koncentrace solí. V řekách České republiky se za posledních 40 let jejich celkové koncentrace zdvojnásobily. Zatímco u kationtů byl vzrůst vcelku vyvážený, u aniontů se zvýšily hlavně koncentrace síranů, chloridů a dusičnanů. V důsledku toho se dvoj- až trojnásobně zvýšil poměr aniontů těchto silných kyselin k aniontu slabé kyseliny hydrogenuhličitě a průměrná evropská říční voda přestala být vodou uhličitánového typu, jak byla klasifikována v r. 1924.

Koncentrace dusičnanů v našich řekách postupně narůstají a za posledních 30 let se zvýšily na pětinasobek. Zvyšování jejich koncentrace je způsobeno vyšším hnojením zemědělské půdy v povodí, ale závisí také na meteorologických podmínkách - v suchých letech jsou koncentrace dusičnanů nižší než v letech s vyššími srážkami. Koncentrace dusičnanů v různých řekách pak jsou přímo úměrné podílu zemědělsky obhospodařované půdy v jejich povodí. Typ závislosti koncentrace dusičnanů na změnách průtoku odpovídá plošnému, rozptýlenému zdroji znečištění ze splachů. Ve většině našich řek se vázaný dusík vyskytuje právě v dusičnanech (až 70 %). Celkový přísun sloučenin dusíku do řek však ze 40 až 50 % způsobují bodové zdroje - odpadní vody ze sídlišť, průmyslových závodů a živočišné výroby, které obsahují dusík hlavně ve formě amoniaku a organicky vázaný.

Srovnají-li se vypočtené celkové přísuny dusíku do řek s jeho odnosem při jejich ústí je zřejmé, že značná část z celkového přísunu dusíku je z řeky během toku vyloučena (30 - 80 %). Je to důsledek přírodních procesů denitrifikace, jejíž rychlost je závislá na dobrém styku vody se sedimentem, dostatečném množství lehce rozložitelných organických látek a vhodném prostředí (mokřady, meandry, periodicky zalévané plochy).

Z uvedených podkladů vyplývá, že při snaze o snížení odnosu dusíku řekami je třeba nejenom snižovat přísun z bodových zdrojů v čistírnách odpadních vod, ale podpořit přirozené procesy denitrifikace v řekách vhodnými úpravami koryta a povodí. Odstranění určitých biotopů (zejména mokřadů) v bezprostředním okolí řeky a v jejím korytě může mít za následek i oslabení procesů denitrifikace, které na těchto biotopech probíhají.

Sloučeniny dusíku

jsou v říčních vodách obsaženy v různé koncentraci, neboť řeky jsou často znečišťovány. Obsah **dusičnanů** kolísá od několika miligramů až po desítky miligramů v 1 litru vody. Obsah dusičnanů se v létě rychle zmenšuje, zatímco v zimě vzrůstá, což souvisí se spotřebou rostlinami v létě a jeho regenerací z organických látek v zimě. Tentýž charakter změn prodělávají během roku i ostatní formy dusíku, **dusitany** a **amonné soli**, jichž se však ve vodách řek vyskytují podstatně menší množství. **Dusitany** se vyskytují obvykle v malých koncentracích, zatímco **amonné soli** v desetinách miligramu, až v miligramech v 1 litru. Vody bezprostředně pod zaústěním odpadních vod mohou obsahovat i několik miligramů v litru.

Železo

v řekách kolísá v miligramech až v jejich desetinách v litru a je v opačném poměru k intenzitě průtoku, což souvisí s tím, že do řek se dostává z podzemních zdrojů. Značně vyšší obsah železa se nachází v řekách s podzemními prameny nebo přítoky z bažin a rašelinišť, současně se zvýšeným obsahem huminových látek. Zvýšení obsahu železa v řekách se vyskytuje zejména na jaře.

Křemík

se v říčních vodách nachází v množství několika miligramů nebo desetin mg.l^{-1} , při čemž největšího množství dosahuje v řekách severu a rovníkových oblastí, což bývá spojeno s rozrušením půdního sorpčního komplexu velkým množstvím atmosférických srážek.

Organické látky

se v řekách vyskytují v přímé závislosti na intenzitě průtoku.

Změny některých hydrochemických faktorů v řece probíhají nejen pod vlivem změn způsobu napájení řeky, ale i důsledkem změny některých podmínek, jako jsou teplota vody, intenzita slunečního záření, biochemické procesy, rozpuštěné plyny a pH.

Kyslík rozpuštěný ve vodě

se v důsledku neustálého promíchávání a pohybu vody řek blíží ke 100 % nasycení. Snížení obsahu kyslíku lze pozorovat u řek s velkými podzemními vývěry nebo při intenzivně probíhajících oxidačních procesech ve vodě. Tyto poměry nastávají tam, kde jsou v povodí řek masivy bažin, nebo při vypouštění velkého množství odpadních vod do řek, zejména pod ledem, kdy se v důsledku toho může obsah kyslíku snížit až na minimální koncentrace.

Oxid uhličitý

se v říčních vodách v důsledku promíchávání obvykle nehromadí ve větší koncentraci, avšak ani neklesá na nulové hodnoty. Obvykle dosahuje několika mg.l^{-1} . Jeho zvýšené množství je všude, kde klesá obsah kyslíku: tedy při silných podzemních vývěrech a zatížení řek odpadními vodami.

Aktivní reakce - pH

říčních vod - se u většiny řek pohybuje mezi 6,6-8,6. Nejnižší pH mají řeky napájené z rašelinišť a z tajícího sněhu.

16 HYDROCHEMIE JEZER

Pro hydrochemii jezer má prvořadou důležitost skutečnost, zda jde o jezero se zřetelným přítokem nebo přítoky, či zda se jedná o jezero živené především srážkovými vodami. Tato okolnost rozhoduje o **stupni mineralizace vody** a v řadě případů i o charakteru chemického složení vody jezera. Jestliže výpar vody bude roven přítoku nebo dokonce nad ním bude převažovat, pak bude mineralizace vody jezera narůstat. Salinita jezer se pohybuje v širokém rozmezí: setkáváme se s jezery, které mají vodu jen nepatrně mineralizovanou, blížíci se téměř destilované vodě - 30 mg.l^{-1} , až po jezera neobyčejně slaná, s obsahem solí kolem 350 g.l^{-1} . Jako slaná označují někteří jezera od hranice 1 g.l^{-1} jini od hranice 35 g.l^{-1} . Ve slaných, bezodtokých jezerech může dosáhnout koncentrace solí takové výšky, že se mohou některé soli začít z vody srážet (kalcit, dolomit, kainit).

Jak srážková voda, tak přítoková voda po přítoku do nádrže obvykle mění své chemické složení zejména v důsledku ztráty pohybu, omezení styku s atmosférou a různě velkým stupněm oživení, který v mnoha případech zasahuje výrazně do chemického režimu stojatých vod.

Nejčastějším hydrochemickým typem vod jezer je typ $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, případně $\text{SO}_4\text{-Ca}$, méně častý až vyjímečný je typ $\text{HCO}_3\text{-Mg}$.

Aktivní reakce vody - pH

závisí na řadě faktorů:

- a) kyselá jsou především jezera ležící na rašelinovém podkladě nebo napájená vodou z rašelinišť.
- b) kyselá jsou vysokohorská jezera, zejména nacházejí-li se pod vlivem kyselých srážek
- c) zásaditá jsou jezera na vápencích
- d) zásaditá jsou eutrofní jezera s bohatě vyvinutou submerzní makroflórou nebo bohatým fytoplanktonem

- e) málo kolísající pH mají jezera silněji mineralizovaná, s vysokou KNK (titrační alkaliitou), resp. málo oživená
- f) výrazně kolísající pH mají jezera s nízkou KNK, slabě mineralizovaná a silně oživená.

V posledních desetiletích nastává zřetelné okyselování zejména vysokohorských jezer, u kterých se projevuje vliv srážek, strhávajících oxidy síry a dusíku, které se mění v příslušné kyseliny (zejména dusičnou a sírovou). Zatímco v letním období jsou strženy z ovzduší při srážkách jen momentálně přítomná množství oxidů, s nimiž se ústojný systém jezera obvykle vyrovná, dochází ke konci zimního období k přítoku podstatně většího množství kyselých vod z tajícího sněhu, v němž se tyto kyseliny kumulovaly po celou zimu. V jezerech pak může z těchto důvodů klesnout pH až pod hodnotu 4,5, což většinou způsobí úhyn všech ryb.

Vysoké pH v jezerech bývá nejčastěji důsledkem intenzivní fotosyntézy fytoplanktonu nebo submerzní vegetace, jejichž rozvoj sílí s postupující a stále rychlejší eutrofizací. Ta je opět odrazem intenzifikace zemědělské výroby ve všech vyspělých státech, doprovázené zejména intenzivním hnojením kultur lehce rozpustnými minerálními hnojivy a neschopností účinně likvidovat odpady z koncentrovaných velkochovů domácích zvířat. Při fotosyntéze dochází nejprve k odčerpání volného oxidu uhličitého (rozpuštěný CO_2 jako plyn) a poté k rozkladu hydrogenuhličitanů (HCO_3^-) na $\text{CO}_2 + \text{OH}^-$, což samozřejmě vede k významnému posunutí pH na vyšší hodnoty.

Plynný režim vod jezer

je ovlivňován řadou faktorů:

- a) tepelným režimem jezera, vyvolávajícím tepelnou stratifikaci v hlubších jezerech, která pak zásadním způsobem ovlivňuje nejen sycení vody plyny, ale i difuzní šíření iontů dalších látek, rozpuštěných ve vodě,
- b) pohybem vody v jezeře v důsledku konvekčního tepelného proudění nebo působením větru, zejména vlnobitím,
- c) fotosyntézou a dýcháním vodních organismů, které mohou výrazně ovlivnit především obsah CO_2 , O_2 a pH vody,
- d) rozkladem organických látek, které se do vody dostanou buď přítokem, nebo mají svůj původ přímo v jezeře (např. rozklad submerzní vegetace nebo fytoplanktonu při zakončení vegetačního období).
- e) průhledností vody, rozhodující o hloubce, v níž se produkuje kyslík v důsledku fotosyntézy.

Koncentrace hlavních biogenů N, P a Ca

Důležitější než zastoupení převažujících kationtů a aniontů ve vodě jezer je koncentrace prvků, považovaných za nejdůležitější z hlediska života, resp. primární produkce ve vodách: jsou to **dusík**, **fosfor** a **vápník**. Především tyto prvky rozhodují o tzv. **trofii** čili **úživnosti** vod, která vyjadřuje jejich předpoklady produkovat organické látky ve formě těl organismů. Termín vytvořil švédský hydrobiolog Naumann v minulém století, který na základě studia švédských jezer došel k poznatku, že lze vody z tohoto hlediska rozdělit v podstatě do 2 skupin: **oligotrofní** - na živiny chudé, a **eutrofní** - na živiny bohaté. Později k nim připojil ještě skupinu jezer **meztrofních**, které zaujímají postavení uprostřed mezi oběma výše jmenovanými. Jezera charakterizoval **chemickými spektry**, charakterizovanými právě zastoupením N, P, Ca, obsahem huminových kyselin, teplotou vody a později i dalšími parametry:

	oligotrofie	mezotrofie	eutrofie
N v mg.l ⁻¹	< 0,1	0,1 - 1,0	> 1,0
P v mg.l ⁻¹	< 0,01	0,01 - 0,1	> 0,1
Ca v mg.l ⁻¹	< 20	20,0 - 70,0	> 70
humínové kys. mg.l ⁻¹	1,0 - 5,0	1,0 - 5,0	< 1,0
kyslík v létě u dna	dostatek	občas nedostatek	často 0
průhlednost vody m	> 2,0	1,0 - 2,0	< 1,0
pH	5,0 - 7,5	6,5 - 8,5	7,5 - 9,5

Jak již bylo řečeno výše, dostávají se hlavní biogeny N a P do jezer hlavně v důsledku intenzifikace zemědělské výroby, doprovázené intenzivním hnojením lehce rozpustnými minerálními hnojivy. Zejména dusíkatá hnojiva jsou z půdního profilu lehce vyplavována do vodotečí a jezer, zatímco fosforečná hnojiva bývají silně vázána na půdní komplex a vyplavování odolávají. Hlavním zdrojem fosforu pro povrchové vody jsou městské odpadní vody, v nichž se objevuje velké množství fosforu z pracích prostředků, připravovaných na bázi kondenzovaných polyfosfátů, a to i v těch vodách, které prošly čistírnami odpadních vod. V současné době se v čistírnách městských odpadních vod věnuje velká pozornost terciárnímu stupni čištění, v němž se tyto biogeny odstraňují.

Koncentrace biogenů N a P ve vodě jezer se během roku mění v souvislosti se střídáním ročních období a s tím souvisejícími změnami vegetace fytoplanktonu či makrofyt v jezerech. Po rozmrznutí jezera dochází obvykle k nástupu vegetace, která je schopna během vegetačního období odčerpávat z vody velká množství těchto biogenů. Zvláště v oligotrofních nádržích nastává v letním období pokles rozpuštěných solí N a P až na stopová množství; v eutrofních nádržích však může dojít ke stejnému jevu, neboť velká biomasa organismů konzumuje všechny dostupné biogeny a hromadí je v tkáních svých těl, z nichž je sice fosfor uvolňován průběžně opět do okolního prostředí, většina dusíku však obvykle až po odumření živých organismů. Zatímco u mělkých jezer se v průběhu vegetačního období uvolňují biogeny z rozkládajících se organismů na dně nádrže a dostávají se do vrstev, kde mohou být využity autotrofními organismy, u hlubokých jezer zůstávají tyto uvolněné biogeny zablokovány v nejhlubších vodách - v **hypolimniu** - vrstvou **metalimnia** (skočnou vrstvou), která brání jejich postupu do vyšších vrstev - **epilimnion** - kde by mohly být těmito organismy využity. Toto rozvrstvení se udržuje u hlubokých jezer jen v období **letní stagnace**, zatímco na jaře i na podzim se celý objem jezera promíchá. Při zámrazu jezera se ve vodě hromadí biogeny z rozkládajících se těl odumřelých organismů na dně jezera, takže největší koncentraci těchto biogenů je ve vodě jezer po roztátí ledu a před nástupem vegetace.

V hypolimniu se v průběhu letní stagnace mohou hromadit i další látky, uvolňované ze sedimentů. Jde zejména o sirovodík a rozpustné formy Fe a Mn, jejichž rozpouštění podporují i často anoxické poměry v hypolimniu, bránící vzniku trojmocných solí těchto kovů, které jsou nerozpustné a při okysličování vody vypadávají ve formě sraženin (nejčastěji hydroxidů).

Ve styčné vrstvě mezi sedimenty a vodou probíhá téměř neustálá výměna různých iontů. Rozhoduje o ní celá řada faktorů, kromě teploty a koncentračních gradientů především přítomnost či nepřítomnost kyslíku v této vrstvě. Je-li vrstva organického sedimentu nízká a hloubka jezera nevelká, může v celé vrstvě sedimentu převažovat poměrně rychlý aerobní rozklad organických látek, při němž se spotřebovává kyslík, uvolňuje se oxid uhličitý, amoniakální dusík a fosforečnaný z rozkládající se odumřelé biomasy.

Je-li však vrstva sedimentů silná a jezero hluboké, pak bývají ve styčné vrstvě nade dnem anoxické podmínky, zejména v období letní nebo zimní stagnace, kdy se vrstvy vody v jezeře nepromíchávají. Tehdy probíhá anaerobní rozklad organických látek v sedimentech, při němž se uvolňuje metan, oxid uhličitý, sirovodík a opět amoniakální dusík a fosfáty z rozkladu biomasy. Tyto produkty anaerobního rozkladu difundují do horních vrstev sedimentů a odtud do vody, kde se projevují zmenšením hodnot pH, reakcí sirovodíku s kovy za vzniku siřníků nebo rozpouštěním některých málo rozpustných sloučenin železa, manganu, arzenu, vápníku aj.

	aerobní podmínky	anaerobní podmínky
N	nitrifikace	denitrifikace
P	srážení fosfátů, adsorpce fosfátů na sraženinách hydratovaných oxidů	rozpouštění fosfátů, uvolňování fosfátů z hydratovaných oxidů
Fe a Mn	oxidace Fe a Mn a srážení hydratovaných oxidů Fe a Mn	redukce Fe a Mn, rozpouštění hydratovaných oxidů Fe a Mn
S	oxidace sulfidů na sírany	redukce síranů až na sirovodík a vznik siřníků kovů

Ve styčné vrstvě nade dnem mohou probíhat velmi rozdílné, až protichůdné pochody v závislosti na tom, zda se tato vrstva nachází v aerobním či anaerobním režimu.

Neustálý přísun biogenních prvků do jezer přítokem, splachem nebo strháváním z ovzduší působí pozvolnou změnu původně oligotrofních jezer na mezotrofní až eutrofní. Tento proces se nazývá **eutrofizace** a jde o přírodní proces, který však je neustále urychlován působením člověka a jeho zásahy do koloběhu látek na této planetě. Nadměrná eutrofizace jezer (známe už i jezera polytrofní a hypertrofní) s sebou přináší řadu negativních jevů, jimž obvykle předchází nadprodukce fytoplanktonu nebo makrofyt a které mohou ústít až do hygienických či přímo ekologických havárií končících úhynem ryb. Proto se v posledních desetiletích podnikají pokusy o ozdravení takto postižených jezer. Restaurační zásahy spočívají v odstranění bodových zdrojů znečištění jezera, zabránění povrchovým splachům do jezera, v cílených zásazích v celém povodí jezera, zejména pokud se týká hnojení pozemků, a konečně v odtěžení podstatné části sedimentů jezera, v nichž jsou nahromaděny velké zásoby biogenů.

Cílem těchto zásahů je snížit celkovou koncentraci hlavních biogenů N a P v jezeře pod hranici, která vytváří podmínky pro negativní projevy nadměrné eutrofizace. Ke vzniku **vodních květů sinic**, které jsou nejméně žádoucím projevem nadměrné eutrofizace, stačí sice velmi malé koncentrace N a P, avšak oba biogeny musí být v určitém poměru (v tomto případě 16:1), nemá-li se prakticky vzápětí stát jeden z nich prvkem limitujícím rozvoj vodního květu sinic. V absolutní většině případů je v našich poměrech tímto prvkem fosfor. Rozhodující pak není okamžité množství solí těchto prvků ve vodě, ale jejich celoroční přísun do jezera. Wollenweider vypracoval tabulku ročního zatížení jezer biogeny N a P, z níž je zřejmé, jak velké zatížení lze u různě hlubokých jezer tolerovat, aniž by vzniklo riziko vzniku vodních květů sinic:

průměrná hloubka v m	tolerované zatížení mg.l ⁻¹		nebezpečné zatížení mg.l ⁻¹	
	P celk.	N celk.	P celk.	N celk.
5	0,07	1,0	0,13	2,0
10	0,10	1,5	0,20	3,0
50	0,25	4,0	0,50	12,0
100	0,40	6,0	0,80	15,0

Organické látky ve vodě jezer vznikají v procesu fotosyntézy a chemosyntézy autotrofních organismů; v důsledku jejich metabolismu jsou do vody vylučovány nebo jsou uvolňovány při rozkladu jejich těl. Do vody jezer se dostávají organické látky také splachem z okolní půdy. Značná část organických látek se může do vody jezer dostat i bodovým přítokem, jednak jako trvalá zátěž, jednak při různých haváriích.

17 HYDROCHEMIE ÚDOLNÍCH NÁDRŽÍ

Údolní nádrže vznikají umělým přehrazením vodních toků. Od jezer se odlišují obvykle rychlejším průtokem, který má za následek kratší dobu zdržení přitékající vody. Jsou známy případy, kdy se doba zdržení vody počítá na měsíce.

V prvním roce po napuštění nově vybudované nádrže dochází ve vodě nádrže k podstatným změnám, které jsou způsobeny především rozkladem mrtvých těl rostlin a živočichů v zátopové oblasti. Rozklad této organické hmoty je doprovázen značnou spotřebou kyslíku, která je přímo úměrná množství rozkládající se biomasy. V prvních měsících dochází k výrazné stratifikaci kyslíku, jehož nedostatek nastává především v přízemních vrstvách hypolimnia. V souhlase s tím probíhá v anaerobním prostředí hypolimnia kumulace rozpustných forem železa, manganu, fosfátů a amoniaku za současné redukce dusičnanů a produkce sirovodíku. Tyto procesy většinou odezní u oligotrofních nádrží během několika měsíců nebo jednoho roku, u hlubokých eutrofních nádrží s anoxickým hypolimniem však mohou mít dlouhodobý, někdy i trvalý charakter.

V dalších letech se vyvíjí chemizmus údolních nádrží podobně jako chemizmus jezer, je však podstatně více ovlivňován přítokovou vodou řeky, na níž je nádrž postavena a to tím více, čím kratší je doba zdržení přitékající vody v nádrži. Zejména na přítoku do nádrže je normální tepelná i chemická stratifikace porušena poněvadž přitékající voda má tendenci držet se původního říčního koryta a zasouvat se pod vodní vrstvu epilimnia.

V oligotrofních nádržích s kyslíkatým hypolimniem nebo v mělkých eutrofních nádržích probíhají v dalších letech procesy oxidace, při nichž jsou dvojmocné rozpustné oxidy kovů převáděny na trojmocné, většinou nerozpustné, které jsou ukládány v sedimentech. S jejich sraženinou jsou do sedimentu strhávány většinou i fosfáty, které tu pak vytvářejí zásobu, z níž se mohou periodicky uvolňovat do vody v rozpustné formě a vyvolávat rozvoj planktonních řas a sinic. Proto je jedním z asanačních zásahů pro snížení eutrofizace na nádržích odstraňování sedimentů nebo okysličování hypolimnia pomocí aerace Bernhardtovými aerátory.

Pozitivní vliv na vývoj chemismu údolních nádrží má v některých případech zřízení mělkých předzdrží, v nichž dochází k oxidaci organických látek a k srážení kovů a fosfátů s jejich ukládáním do sedimentů předzdrže, takže se do hlavní nádrže nedostanou.

Zvláštní pozornost vyžaduje sledování chemismu vodárenských údolních nádrží, které je třeba udržovat trvale v režimu oligotrofie, tj. zabránit přísunu a hromadění biogenů N a P, které vede k postupné eutrofizaci a zhoršování většiny parametrů dobré kvality vody.

Tak jako u přírodních jezer je pro vytváření chemismu údolních nádrží důležitá především jakost přítokové vody, která je opět závislá na řadě faktorů. V první řadě je to minerální složení vymývaného podloží, způsob zemědělského a lesnického hospodaření v povodí a intenzita civilizačních procesů v povodí (množství a charakter odpadních vod, vyplývající z hustoty osídlení a průmyslové výroby).

18 HYDROCHEMIE RYBNÍKŮ

Teplota, pH a rozpuštěné plyny ve vodě (O_2 , CO_2 a H_2S)

Extrémní kolísání teploty rybníční vody se pohybuje v rozmezí několika desetin °C nad nulou až ke 40°C v rybnících Japonska, Číny, Indie, Malajsie, Indonésie, jakož někdy i v rybnících Izraele a SSSR. Proměnlivé roční teploty vody kolísají při tom od 5 do 30°C. Pro produkci kapra jsou nejdůležitější teploty ve vegetačním (chovném) období, které činí v Evropě 15-25°C, což se kryje s požadavky evropských kaprů. Nejvyšší teploty vody dosahované v rybnících Indie, Číny a někdy také Izraele (36-39°C) se ukázaly být nevhodné, takže kapři byli v těchto zemích (zejména v Indii) nazýváni "exotickou studenou vodní rybou". V tropech rozšířená jihoasijská forma kapra snáší tuto teplotu mnohem lépe. Pokusy bylo dokázáno, že aklimatizační hranice pro evropského kapra leží v rozmezí 10-32°C, při čemž potěr této ryby hyne pod 12 °C a nad 30°C.

Koncentrace vodíkových iontů - pH

Aktuální reakce rybníční vody může kolísat ve velmi širokých hranicích, v rozmezí 2,6 až 11 pH. S jistotou lze tvrdit, že kapři mohou být chováni v rybnících, jejichž pH kolísá v rozmezí 5,0-10,5 (nepřidá-li se k extrémním hodnotám tohoto rozsahu některý další negativní faktor). Extrémní stavy pH nastávají v nádržích vystavených vlivu odpadních vod, kyselých srážek, při jarním tání sněhu a při intenzivní fotosyntéze sinic, řas nebo submersní vegetace. Při vysokém pH představuje další riziko zvýšený obsah amoniakálních solí, z nichž se uvolňuje toxický amoniak, při nízkém pH jsou to soli různých kovů, které uvolňují tyto vesměs jedovaté kovy ze sraženin do roztoku (Fe, Al).

Kyslík

I když v absolutním množství kyslíku ve vodě se od sebe liší rybníky tropického a mírného pásma, v procentickém nasycení se žádný zásadní rozdíl nepozoruje. V obou typech vod se může ve vegetačním období objevovat přesycení kyslíkem až přes 200 % a je proto chybné vidět v tropických vodách obecně na kyslík chudé životní prostředí.

Vertikální zonace kyslíku v rybnících může být někdy velmi výrazná, od 200% nasycení na hladině do 0% nade dnem. Také kolísání obsahu kyslíku během 24 hodin může být velmi výrazné a je přímo úměrné stupni oživení (hustotě obsádky, množství fytoplanktonu aj.) rybníka. V odpoledních hodinách dochází zpravidla k přesycení vody kyslíkem, zatímco aktuální minima jsou zaznamenávána v ranních hodinách při východu slunce. Nároky kapra na obsah rozpuštěného kyslíku jsou obvykle udávány hodnotou 3,5

mg v 1 litru v letním období, v zimním období při jeho sníženém metabolismu hodnotou 0,6 mg.l⁻¹.

Volný oxid uhličitý

Obsah CO₂ v rybníční vodě kolísá v rozmezí 0-50 mg.l⁻¹. V tropických rybnících bývá spotřebováván podstatně rychleji v důsledku intenzivnější fotosyntézy submersních rostlin a řas. Křivka vyjadřující kolísání jeho obsahu ve vodě rybníků během 24 hodin je téměř zrcadlovou křivkou obsahu kyslíku. V silně eutrofních vodách se silně vyvinutým fytoplanktonem nebo silně zarostlých bývá volný CO₂ z vody úplně spotřebován již v dopoledních hodinách a objeví se opět až v podvečer. V době jeho absence ve vodě mohou jej některé řasy a vodní rostliny získávat rozkladem hydrogenuhlíčanů. V zimním období pod ledem může obsah CO₂ narůstat na hodnoty 30 až 70 mg.l⁻¹. Nedostatek CO₂ v letním období může být někdy limitujícím faktorem primární produkce a příčinou nárůstu hodnot pH, zejména je-li spojen s rozbouráváním hydrogenuhlíčanů.

Sirovodík

Tento plyn se vyskytuje v rybnících jen u dna, a to ještě převážně jen v partiích zatížených větším množstvím rozkládajících se látek (např. i nesebraného krmiva), nebo v těch rybnících, do nichž jsou zaústěny odpadní vody. Větší množství se může objevit ve vodě rybníka v zimě, kdy je omezena možnost větrání vody ledovým krytem. Jeho množství se v létě pohybuje ve vodě v desetinách miligramu, v zimě může dosáhnout až několika miligramů H₂S v 1 litru vody. Za přítomnosti kyslíku je sirovodík oxidován některými bakteriemi až na sírany.

Odparek, zbytek po žihání, ztráta žiháním

Ani jeden z těchto faktorů nemá podstatný vliv na produkci či zdravotní stav kapra. Žádná újma ryb nebyla pozorována ani ve stepních rybnících, v nichž v důsledku odpařování dosáhla koncentrace veškerých látek až 37.000 mg.l⁻¹. Stejně tak v důsledku odpařování může v letním období stoupat i zbytek po žihání a ztráta žiháním. Lze nalézt i některé silně slané rybníky, v nichž zbytek po žihání dosahuje někdy až 5.000 mg.l⁻¹, např. v Belgii, Izraeli, Maďarsku aj.

Středoevropské rybníky obsahují poměrně malá množství odparku, 40-1.000 mg.l⁻¹, zbytku po žihání 40-650 mg.l⁻¹ a ztráta po žihání dosahuje podle okolností až 300 mg.l⁻¹.

Hlavní složky určující chemismus vodního prostředí rybníků

Největší část stojatých povrchových vod světa náleží k uhličitánovému typu. Jednu řadu tohoto typu tvoří řada síranová (např. v Maďarsku, ale i na jižní Moravě), jinou řada chloridová (v přímořských oblastech SSSR, Belgie, Francie a Holandska, v Jordánské úžině v Izraeli), další řada silikátová (hlavně dystrofní rybníky). Nebylo dosud zjištěno, zda jsou uhličitánové vody pro chov kapra prospěšnější než ty, v nichž převažují jiné anionty, ale zdá se, že uhličitánové vody se nejpriznivěji projevují v regulaci pH.

Celková tvrdost

rybníční vody může dosáhnout až 22 mmol.l⁻¹ (přes 120 °N), titrační alkalita až 16 mmol.l⁻¹.

Sírany

se mohou vyskytovat od koncentrace jednotek desetin mg.l⁻¹ (nyní však vzhledem k silnému znečištění ovzduší jsou přítomny v celých miligramech již v dešťové vodě) až

do 3.000 mg.l⁻¹. Síranové rybníky se v Evropě vyskytují hlavně v Maďarsku, ale i na jižní Moravě, stejně jako ve Středozeří (až 6.500 mg.l⁻¹). Ve střední Evropě se obsah síranů ve vodě rybníků pohybuje nejčastěji v rozmezí 10-50 mg.l⁻¹.

Chloridy

jsou ve větším množství přítomny hlavně v těch rybníčních vodách, které leží v blízkosti moří. Velké množství chloridů se vyskytuje v rybnících Izraele (někdy až 5.000 mg.l⁻¹) a ve stepní oblasti SSSR (až 1.400 mg.l⁻¹). Ještě větší byla nalezena v pobřežním území Japonska (až 9.500 mg.l⁻¹) a především ve středozeří rybnících francouzských (až 57.000 mg.l⁻¹), v nichž však nejsou kapři chováni. Experimentální práce prokázaly že chloridy až do množství 5.000 mg.l⁻¹ nemají negativní vliv na různé druhy ryb, avšak vyšší množství se v některých případech ukázala jako škodlivá. Zvýšená mortalita kapra se objevuje při překročení hranice 7.200 mg.l⁻¹ a rychle se zvyšuje.

Křemičitany

se vyskytují v rybníční vodě v rozmezí 0-100 mg.l⁻¹ SiO₂, ale nejčastěji nepřekračují 20 mg.l⁻¹. Také u tohoto aniontu vzrůstá jeho množství v rybníční vodě během roku v souvislosti s odpařováním vody.

Vápník se objevuje v rybníčních vodách v množství 3-400 mg.l⁻¹.

Hořčík se objevuje podobně v koncentraci od 1 do 420 mg.l⁻¹.

Železo kolísá od 0 do 56 mg.l⁻¹

Mangan kolísá od 0 do 7 mg.l⁻¹.

Oxidovatelnost

rybníčních vod kolísá od 2 až do 365 mg.l⁻¹ kyslíku, nejčastěji se však pohybuje mezi 4-20 mg.l⁻¹.

BIOGENNÍ PRVKY

Fosfáty

jsou ve vodách rybníků přítomny téměř vždy v malých množstvích. Pouze brzy na jaře a bezprostředně po pohnojení může koncentrace dosáhnout až několik mg.l⁻¹ PO₄³⁻, avšak ihned následuje rychlý pokles, poněvadž se fosfáty rychle vážou do sedimentu dna nebo do buněk fytoplanktonu či vodních rostlin. V poslední době jejich množství ve vodě neustále narůstá v souvislosti s používáním pracích prostředků na bázi polyfosfátů, z nichž se fosfor dostane odpadními vodami do řek i rybníků. Dostatečnou produkci kapra však lze uskutečňovat obvykle již při koncentracích 0,2-0,5 mg.l⁻¹ PO₄³⁻ a celá řada našich rybníků má ve svých sedimentech veliké rezervy fosforu z předcházejících let bohatého hnojení. Současná fosforečná hnojiva naší produkce jsou však stále více zatěžována doprovodným kadmíem, které by se mohlo objevit ve významném množství i v rybím mase. Je proto třeba znovu prověřit naše rybníky v otázce zásoby P v sedimentech dna a teprve na základě zjištěných skutečností upravit jejich eventuální hnojení fosforečnými hnojivy.

Amonné soli

kolísají ve vodách rybníků v koncentraci od 0,1 do 10 mg.l⁻¹ a větší množství než 1 mg.l⁻¹ obvykle signalizuje znečištění vody fekálními látkami a městskými odpadními

vodami. Někdy může být jejich zvýšený obsah ve vodě rybníků důsledkem rozkladu většího množství organických látek

Dusičnany

se nacházely v koncentraci 0,1-20 mg.l⁻¹, v poslední době v souvislosti s hnojením zemědělských pozemků a celkovým znečištěním stoupá jejich obsah až na 40-50 mg.l⁻¹. Většinou jsou hodnoty dusičnanů v přítoku do rybníka tak vysoké, že není potřeba rybníky dusíkatými hnojivy hnojit, naopak se stále častěji objevují případy nadměrné eutrofizace rybníků s nežádoucími průvodními jevy.

Draslík

v rybníčních vodách světa se nejčastěji pohybuje v rozmezí 1-8 mg.l⁻¹, v některých případech (leží-li rybník na slanisku) však může být dosaženo i velmi vysokých hodnot (v Maďarsku až 45 mg.l⁻¹, v ČR až 100 mg.l⁻¹). Množství pod 2 mg.l⁻¹ K je nutno považovat pro produkci kapra za nedostatečné.

19 HNOJENÍ RYBNÍKŮ

Podle Liebigova zákona minima omezuje další růst rostlin (tj. produkci další organické hmoty) prvek, který je v dané situaci v minimu. Protože veškeré organické látky ve vodě, ať již ve formě organismů nebo ve vodě rozpuštěné, mají původ prakticky výlučně ve fotosyntetické činnosti rostlin (produkce organické hmoty autotrofními bakteriemi je podle dosavadních zjištění zanedbatelná), lze aplikovat tento zákon, označovaný jako **Liebigův zákon minima**, i na vodní nádrže a na produkci organické hmoty v nich. Za předpokladu, že jsou dány fyzikální podmínky produkce, tj. množství dopadající sluneční energie, určené zeměpisnou polohou (výška slunce nad obzorem), nadmořskou výškou a klimatickými faktory (průzračnost vzduchu a oblačnost), může být produkce organické hmoty v určité nádrži limitována jen minimem některého z biogenních prvků (o limitaci produkce stopovými prvky není zatím nic podrobnějšího známo).

V přírodních vodách jsou oxid uhličitý a sírany jako zdroj uhlíku a síry přítomny - až na zcela výjimečné případy - v dostatečném množství. Jako limitující prvky přicházejí v úvahu dusík a fosfor. Je-li celé společenstvo organismů, nemuseli by být v tomto společenstvu - teoreticky uvažováno - soli dusíku limitujícím faktorem, protože potřebné množství dusíku se do vodního ekosystému může dostat působením bakterií fixujících atmosférický N (*Azotobacter* aj.). Tento teoretický předpoklad byl již v řadě případů potvrzen praxí. V poslední době dochází k velkému přísunu dusíku zejména v důsledku vymývání dusíkatých hnojiv, které jsou stále ve větších dávkách aplikovány na zemědělské pozemky. Zanedbatelné není ani určité množství oxidů dusíky, které se dostávají s emisími do ovzduší a odtud jsou strhávány na vodní hladinu při srážkách.

Fosfor se uplatňuje jako limitující faktor především ve větších a hlubších jezerech, kde v důsledku nepoměru mezi plochou dna a objemem vody je možnost přestupu fosforu ze sedimentu do vody v době úplné cirkulace značně omezená. Ve vodách takových jezer je pak poměrně vysoký obsah dusičnanů (několik mg.l⁻¹, minimálně několik desetin mg.l⁻¹) a velmi nízký obsah fosforečnanů (několik tisícín mg.l⁻¹), takže poměr dusičnanů k fosforečnanům je 20:1 až 100:1. Je-li obsah solí okamžitý rovnovážný stav mezi spotřebou (rostlinami) a uvolňováním (živočichy a bakteriemi), lze očekávat poměr 9:1, neboť to je asi poměr zastoupení těchto prvků v protoplasmě.

Naopak v tůňkách, obsahujících jen několik m^3 vody, je často ve vodě několik desetin mg.l^{-1} anorganického P, zatímco anorganických solí dusíku je tam nejvýše několik desetin mg.l^{-1} . Prvek limitující produkci je v takovém případě velmi pravděpodobně dusík. V nádržích mezi těmito dvěma extrémy, posuzuje-li se limitující prvek podle tohoto kritéria, uplatňují se jako limitující faktory oba tyto prvky (dusík a fosfor), i jednotlivě v různém období. Toto kritérium však platí jen pro velmi hrubou orientaci, neboť mineralizace organických látek neprobíhá stejně rychle a rostliny ve vodě nejsou odkázány jen na anorganické živiny, nýbrž zřejmě používají v rozsáhlé míře především organických sloučenin dusíku a snad vyjímečně i fosforu.

Hnojení rybníků na neúrodných půdách a v nezemědělské krajině je i dnes nadále nutné. Každým výlovem jsou z vodní nádrže odčerpávána značná množství živin, a to nejen výlovem ryb, ale i výletem hmyzu, jehož larvy žily v nádrži, odvozem pokosených porostů, vypuštěním vody s planktonem a živinami, průsakem a denitrifikačními pochody. Čím menší je přítok do rybníka (nebeské rybníky) a chudší podloží (písky, žuly), tím spíše dojde k vyčerpání látek potřebných pro primární produkci.

Při výlovu 500 kg.ha^{-1} ryb se rybník ochudí o 7 kg CaO (5 kg Ca), 6 kg P_2O_5 (2,6 kg P), 2 kg K_2O (1,6 kg K) a 12 kg N na 1 ha. Pro intenzivní rybářskou výrobu je proto nutné na takových na živiny chudých rybnících v potřebném množství a ve vhodné formě neustále dodávat tyto biogenní prvky, které se nejčastěji dostávají do minima a rozhodují o množství a nabídce přirozené rybí potravy. V rybnících to bývají nejčastěji fosfor, dusík, draslík, někdy i vápník a uhlík.

Minerálním hnojením se doplňují chybějící biogeny, při čemž je nutno mít stále na paměti, že toto hnojení nemusí mít vždy adekvátní odezvu v konečné produkci, poněvadž konečný produkt - ryba - nemůže těchto hnojiv využít přímo, ale přes řadu článků potravního řetězce.

Organickým hnojením se dodávají přímo organické látky a podporuje se rozvoj bakterií. Bakterie jsou velmi důležitou složkou potravy filtrujících zooplanktonů (perloček), ale kromě toho rozkládají organické látky na jednodušší anorganické soli biogenních prvků a tolik potřebný oxid uhličitý, jenž slouží vodním rostlinám, řasám a sinicím v nádržích jako hlavní a někdy jediný zdroj uhlíku.

Pro pochopení principu hnojení je nutná především znalost koloběhu dvou nejdůležitějších prvků minima, P a N. Pro všechny biogeny platí, že musí být k dispozici rozpuštěné a v takové formě, kterou mohou rostliny asimilovat. Pokud se týká P, pak nejvhodnější formou pro rostliny jsou organofosfáty - PO_4^{3-} , méně vhodnou koloidní anorganické i organické sloučeniny P. Pokud se týká N, pak nejvhodnější formou jsou amonné soli - NH_4^+ , močovina - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a dusičnany - NO_3^- . Vápník se dodává do nádrží nejčastěji ve formě vápence CaCO_3 nebo ve formě CaO (pálené vápno) či $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hasené vápno, hydrát vápna); poslední dvě formy zejména při desinfekčních zásazích. Draslík bývá dodáván nejčastěji ve formě draselné soli neboli kainitu, což jsou různé formy chloridu draselného - KCl. Množství přidávaných biogenů je závislé na řadě faktorů, především na jejich potřebě jako stavební látky těl organismů a dále na intenzitě jejich metabolismu. Pro menší potřebu P jako stavební látky a pro jeho značně rychlejší koloběh a výměnu mezi jednotlivými složkami ekosystému tvoří jeho potřebné absolutní váhové množství zpravidla jen desetinu potřebného množství N, jehož metabolismus je pomalejší a podíl na stavbě těl organismů je větší.

Organická hnojiva se používají ve formě chlévské mrvy, močůvky, kejdy, kalu či zeleného hnojení. Někdy k tomuto účelu slouží přímo posečené rybníční porosty.

Velkou roli při hnojení rybníka hraje dno rybníka, které váže do svého půdního komplexu některé biogeny dodávané hnojením a může je po malých částech do vody uvolňovat (fosfor). Značný význam má samozřejmě především kvalita samotného rybníčního podloží; zejména pozitivně působí zvýšený obsah Ca (ve formě vápence) v podloží. Obecně platí, že čím je rybník mělčí, tím více se projevuje vliv dna na chemismus i biologii pelagiálu (otevřené, volné vody).

Znalost koloběhu biogenu je důležitá i pro volbu způsobu aplikace hnojiva. Zatímco fosforečná hnojiva mohou být aplikována v nouzi jen jednou ročně v celkové vypočtené dávce, musí se celková dávka dusíkatých minerálních hnojiv rozdělit na řadu dávek dílčích, aplikovaných nejlépe po 14-ti dnech, aby nedošlo k větším ztrátám dusíku v důsledku činnosti denitrifikačních bakterií.

Hnojením rybníků je snaha dosáhnout vzniku vegetačního zákalu (zabarvení) vody rozvojem planktonních řas (chlorokokální řasy, zelení bičíkovci, rozsivky), které představují krmivovou základnu ne sice přímo pro ryby, ale pro potravní organismy ryb. Nežádoucí je rozvoj koloniových sinic, tvořících vodní květy, a rozvoj submersních makrofyt. Rozvoj vegetačního zákalu při tom brzdí rozvoj submersních makrofyt a naopak.

Dávkování jednotlivých biogenů, bývá velmi různé podle chemismu vody, druhu podloží, účelovosti rybníka a zamýšlené produkci. V USA je převážně užíváno kombinovaného hnojení N + P + K + Ca, při čemž jedna dávka hnojení představuje 8 + 4 + 2 + 6 mg.l⁻¹. Těchto dávek bývá aplikováno 8-10 za vegetační období.

V Evropě, kde převládalo až do 50. let bezdusíkaté hnojení, se posléze ustálil poměr v jedné dávce N + P na 2-5 + 0.2-0.5 mg.l⁻¹ při stejném počtu dávek. Provozní praxe v našem státě však na těchto rybnících, na nichž je hnojení nutné, setrvává většinou u hnojení 2-3x za vegetační období, v důsledku čehož bývá někdy u dusíku během roku pocíťován jeho nedostatek.

Při řízení výroby rybího masa v rybnících, které se stále více prosazuje, se zpravidla určují dávky hnojiv pro rybníky na základě chemických analýz vody. Nelze opomenout, že chemická analýza informuje pouze o okamžitém stavu biogenů v rybníce; neříká nic o skutečných potřebách společenstva a vůbec nic už o dynamice a rychlosti koloběhu biogenů v nádrži. Mnohem věrnější obraz o potřebě jednotlivých biogenů poskytují biologické testy s hnojivy nebo v současné době zaváděné stanovení trofického potenciálu vody.

Vše co bylo řečeno o hnojení rybníků však pozbylo v našem státě významu zhruba od poloviny 60., kdy přítok biogenů do rybníků v důsledku intenzivního hnojení pozemků v zemědělských povodích nabyl takových rozměrů, že jednoznačně převýšil dávky aplikované přímým hnojením rybníků. Pravidla o hnojení rybníků platí tedy nadále pro rybníky na vysočině, s povodím převážně lesnatým nebo s pastvinami a s písčítým dnem, neumožňujícím hromadění fosfátů.

20 BIOLOGICKO-CHEMICKÉ PROCESY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ

Ve vodě oživené hydrobionty probíhají neustále procesy, které jsou přímým nebo nepřímým důsledkem životní činnosti těchto organismů. **pH vody** je určováno především poměrem volného oxidu uhličitého (kyseliny uhličitě), hydrogenuhličitánů a uhličitánů ve vodě. Organismy při svém dýchání uvolňují oxid uhličitý a vyvolávají tak rozpouštění

uhličitany na hydrogenuhlíčitany a pokles pH vody do kyselé oblasti. Při odnámání oxidu uhličitého z vody (při fotosyntéze) dochází naopak k bourání hydrogenuhlíčanů, vysrážení uhličitánů (hlavně jako CaCO_3) z roztoku a vzestupu pH vody do zásadité oblasti. Tyto procesy, probíhající ve vodách v období dne a noci, ovlivňují výrazně **plynný režim** především stojatých vod. Křivka obsahu **oxidu uhličitého** dosahuje svého maxima v ranních hodinách (před začátkem fotosyntézy), minima v odpoledních a večerních hodinách (před skončením fotosyntézy). Křivka obsahu **rozpuštěného kyslíku** má průběh právě opačný, téměř zrcadlový. V důsledku těchto pochodů, jakož i v důsledku rozkladu organických látek, může se v hlubších nádržích vytvořit zejména u dna **zóna bez kyslíku**, v níž převládají **redukční procesy**. To má obvykle za následek uvolňování řady iontů do roztoku, zejména **železa a fosforu**, a vytváření **sirovodíkové vrstvy**. Ve vrstvách bohatých na kyslík převládají naopak **procesy oxidace**, které se projevují v mnoha případech přechodem některých prvků z rozpuštěné formy do sraženin. Oba tyto procesy se podílejí na **mineralizaci zbytků těl** odumřelých hydrobiontů, při níž se na dně nádrží vytváří **vrstva organického bahna**, zvaná **detritus**. Mineralizací detritu, na níž se podílejí zejména bakterie, se dostávají biogeny zpět do **látkového koloběhu**. **Koloběh biogenů** je první podmínkou života v nádrži, neboť přísun biogenů z okolního prostředí mimo nádrž nebývá zpravidla dostatečný. Díky rychlému pohybu biogenů v **potravních řetězcích** násobí se jejich základní nepatrná množství ve vodě, vyjadřovaná zlomky miligramů v 1 litru vody, počtem jejich cyklů během vegetačního období. Mineralizace rostlinných a živočišných zbytků je velmi důležitým procesem, jehož se cílevědomě využívá při **biologickém čištění odpadních vod** v městských a průmyslových čistírnách odpadních vod, zejména v tzv. **skrápěných tělesech (biologických filtrech)** a nádržích s **aktivovaným kalem**. Podkladem pro zavedení těchto zařízení do vodohospodářské praxe bylo studium **samočisticích procesů** v přírodě, zejména ve znečištěných tocích. Nejdůležitějším biochemickým procesem ve vodě je bezesporu **fotosyntéza**, pomocí níž rostliny při využití sluneční energie syntetizují z výchozích anorganických látek látky organické a uskutečňují tak **primární produkci**. Snahou je řídit všechny tyto procesy ve vodě, a to zejména udržování výhodného a málo kolísavého pH, dostatečného množství kyslíku, urychlování mineralizace organického detritu, urychlování primární produkce nejvýhodnějších druhů řas a sinic a podporování rozvoje nejžádanějších druhů zooplanktonu a zoobentosu, tvořících hlavní přirozenou krmivovou základnu chovaných ryb.

21 KLASIFIKACE PŘÍRODNÍCH VOD PODLE JEJICH CHEMISMU

Do dnešní doby bylo předloženo mnoho návrhů na klasifikaci přírodních vod podle jejich chemického složení. V závislosti na znacích, kladených za základ dělení, mohou být tyto klasifikace rozděleny do 5 skupin.

Podle přítomnosti solí

dělí autoři přírodní vody na sodové, glauberové, vápencové a j., vždy podle převládajícího typu solí. Do značné míry je takovým typem klasifikace např. ve své době značně rozšířená klasifikace minerálních vod, podle které se dělí na následující skupiny: 1. zásadité, 2. kuchyňské soli, 3. železité, 4. arsenité, 5. hořké, 6. sirné a 7. vápencové. Této klasifikace se užívá dodnes v balneologii.

Podle přítomnosti specifického faktoru

udělujícího vodě charakteristické vlastnosti, jako např. H_2S , Fe, Ra, Li, CO_2 aj. Název pak dostávají podle těchto specifických složek: sirovodíkové, železité, uhličitě atd.

Podle stupně mineralizace.

V tomto dělení není pevných hranic ale existují tu velmi nejasné pojmy. Je to dělení vod na sladké, slané, s mořskou slaností a velmi slané, při čemž hranice mezi jednotlivými stupni slanosti bývají vymezovány podle různých autorů různě. Oblast rozšíření sladkých vod lze velmi těžko stanovit, neboť sám pojem, založený na fyziologickém vjemu je velmi subjektivní, ale horní hranice sladkých vod leží podle mínění některých autorů mezi 0,5-1,0 g.l⁻¹ celkového množství minerálních látek. Nejrozšířenější názor je ten, že sladké vody jsou ty, jejichž mineralizace nepřesahuje 1g.l⁻¹. Názory všech autorů umožňují následující rozdělení:

	mineralizace v g.l ⁻¹
1. vody sladké	< 1
2. vody slané	1 - 25
3. vody mořské	25 - 50
4. vody velmi slané	> 50

Podle převládajících komponentů

kterých může být několik, ale také jen jeden. Tento způsob je velmi jednoduchý a podle něj vznikají následující názvy: vody chlorido - sodné, uhličitano - sulfáto - kalciové, sulfáto - zásadité atp.

Podle vztahů mezi ionty.

Podle této klasifikace se vody dělí na základě převládajících iontu nad jinými do 6. tříd na 3 třídy slanosti a 3 třídy zásaditosti.

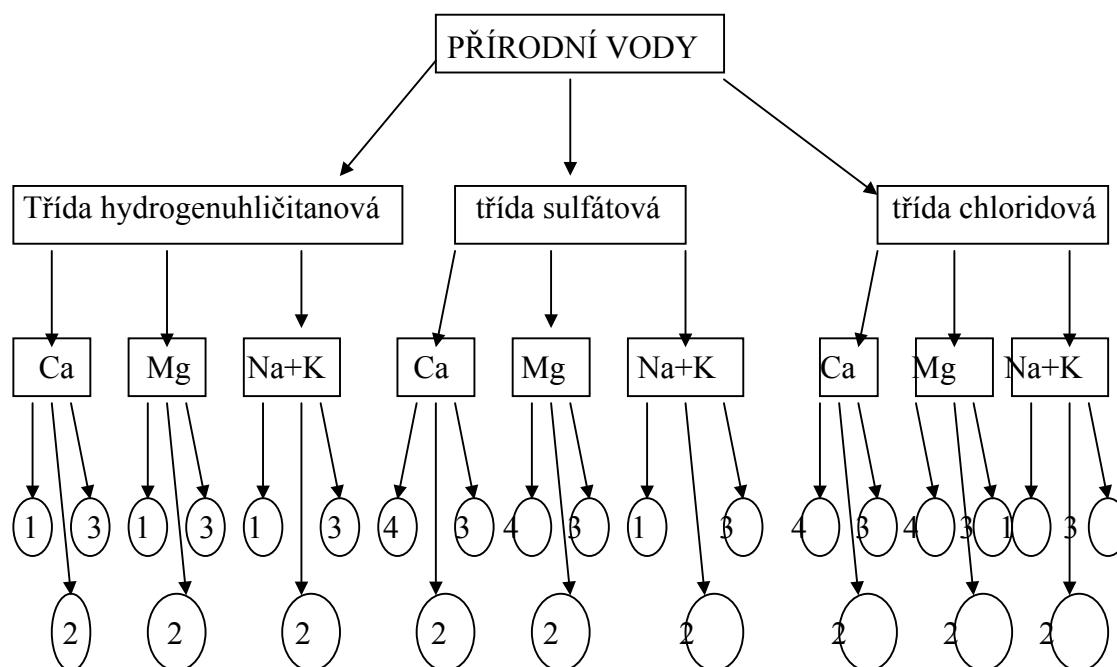
Klasifikace Alekinova.

Alekin zkombinoval některé klasifikace předchozí a vytvořil systém, užívající principu dělení vod podle převládajících iontů a podle vztahu mezi nimi. Za základ vzal 6 hlavních iontů, jejichž obsah vyjádřil v miligramekvivalentech. Všechny přírodní vody rozdělil podle převládajících aniontů na 3 velké třídy:

- a) třídu hydrogenuhličitanových (a uhličitanových.) vod ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)
- b) třídu sulfátových vod (SO_4^{2-})
- c) třídu chloridových vod (Cl^-)

Jmenované tři třídy poskytují hned v hlavních obrysech představu o chemismu vody: **Hydrogenuhličitanové vody** jsou typické vody vnitrozemské. Patří sem vody málo mineralizované, zahrnující téměř všechny řeky, jezera a značnou část podzemních vod. Patří sem i některá jezera s vyšší mineralizací, pokud je působena uhličitany. **Chloridové vody** jsou především vody mořského původu: vody oceánů, moří, límanů, reliktních jezer, též vody řady pevninských jezer a podzemní vody solončakových oblastí, pouští a polopouští. Tyto vody mají obvykle vysokou mineralizaci. **Sulfátové vody** jsou většinou jakýmsi přechodem mezi oběma předchozími třídami. Geneticky jsou spojeny s mořský-

mi usazeninami. Jsou reprezentovány řekami a jezery se zvýšenou mineralizací. Toto rozdělení vod na třídy je upřesněno dalším dělením každé třídy na 3 skupiny podle převládajících kationtů Ca^{2+} , Mg^{2+} a $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. V následujícím jemnějším dělení je možno rozdělit i tyto skupiny na typy 1., 2., 3. a 4. podle vztahu mezi ionty. Celé schéma dělení vypadá pak asi takto:



1. typ je charakterizován poměrem $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

Vody tohoto typu se tvoří při rozpouštění produktů větrání vyvěřelých základních hornin, obsahujících značná množství Na a K. Jsou málo mineralizovány a mají nepatrnou tvrdost.

2. typ je charakterizován vztahem $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$

Geneticky jsou tyto vody spojeny s produkty větrání základních hornin a jsou to smíšené, někdy změněné vody. K tomuto typu patří většina řek, jezer a spodních vod o malé až mírné mineralizaci.

3. typ je charakterizován vztahem $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

Jsou to vody smíšené a metamorfované, často spojené s mořskými nebo silně mineralizovanými vodami a mají obvykle zvýšenou nebo velkou mineralizaci. K tomuto typu náležejí vody oceánu, moří, límanů, reliktních nádrží a četné silně mineralizované vody. Při vaření vykazují korozivní účinky na kovy.

4. typ je charakterizován vztahem $\text{HCO}_3^- = 0$

Vody tohoto typu jsou kyselé

22 LITERATURA

CZENSNY, R. 1960: Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie. - VEB Verlag Technik Berlin, 429 s.

- DEWEY, E. Jr. 1970: The biosphere. - Scientific American 223, 3: 120-138
- FÄHNRIČH, V. 1955: Chemický rozbor průmyslových vod. - SNTL Praha
- GINOCCHIO, J. C. 1980: Denitrifikation des Trinkwassers. - Wasserwirtschaft 70, 12: 397-401
- GYÁNÓ, A. 1982: Untersuchungen und orientierende Grenzwerte von Wasserparametern in Fischereilich genutzten Gewässern. - Z. Binnenfisch. DDR 29, 11: 344-348
- HABERER, K., NORMANN, S. 1971: Metallspuren im Wasser - ihre Herkunft, Wirkung und Verbreitung. - Vom Wasser 1971: 157-182
- HOFFMANN, P. a kol. 1965: Jednotné metody chemického rozboru vod. - SNTL Praha
- HOLZBECHER, Z. a kol. 1968: Analytická chemie. - SNTL Praha
- HORÁKOVÁ, M. a kol. 1986: Chemické a fyzikální analýzy vod. - SNTL Praha
- HRBÁČEK, J. a kol. 1962: Hydrobiologické metody. - SPN Praha, 2, doplněné vydání, 130 s.
- HRBÁČEK, J. 1966: Hydrobiologie. - SPN Praha, 136 s.
- KORZENIEWSKI, K., TROJANOWSKI, J., MROZEK, B. 1982: Effect of intensive trout culture on contents of nutrients in water. - Pol. Arch. Hydrobiol. 29, 3-4: 625-632
- LIEBMANN, H. 1958: Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Bd. II. - München: R. Oldenbourg-Verlag.
- PITTER, P. 1981: Hydrochemie. - SNTL Praha, 376 s.
- SCHRECKENBACH, K., SPANGENBERG, R., KRUG, S. 1975: Die Ursache der Kiemennekrose. - Z. Binnenfisch. DDR 22, 9: 257-288
- STANGENBERG - OPOROWSKA, K. 1966: Chemische Zusammensetzung der Karpfenteichwasser der Welt. - Verh. Int. Ver. Limnol. 16, 3: 1251-1261
- STEFFENS, W. 1981: Industriemassige Fischproduktion. - Berlin, VEB Deutsche Landwirtschaftsverlag, 1981, 376 s.
- STRAŠKRABOVÁ, V. 1995: Dusíkový paradox. Sloučeniny dusíku v evropských řekách. - Vesmír 74, 1: 11-12
- TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M. 1982: Voda nad zlato. - Obzor Bratislava, 496 s.
- UNGERMAN, J. 1981: Voda bez dusičnanů. - 60: 212-215
- WOLF, A. 1982: Dusičnany a zdraví. - Vesmír 61: 41

PŘÍLOHY