

Organické látky

- Organické látky ve vodách jsou původu **přírodního** nebo **antropogenního**.
- **Přírodní organické znečištění**: výluhy z půdy a sedimentů (především huminové látky), produkty životní činnosti organismů a bakterií.
- **EOM (extracelulární organické látky)**: řada produktů životní činnosti mikrobů, sinic a řas na bázi sacharidů, peptidů, aminokyselin, uronových kyselin, polyfenolů aj.
- **IOM (intracelulární organické látky)**: organické látky z organismů uvolněné do vody při jejich odumírání a rozpadu.
- Při IOM i EOM je typické vysoké zastoupení bílkovin (40-60%)
- Organické látky mohou být **autochtonního původu** (vznikají v dané lokalitě přímo ve vodním prostředí), nebo **alochtonního původu** (pocházející odjinud, např. splachem apod.)

Organické látky

- Organické látky **antropogenního původu** pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství, ze skládek, z úpraven vod aj.
- Z hygienického i vodohospodářského hlediska je nutné rozlišovat:
- **Látky podléhající biologickému rozkladu** (ve vodách)
- **Látky biochemicky rezistentní** (biologicky těžko rozložitelné)
- **Stockholmská úmluva o rezistentních (perzistentních) organických polutantech (POP)** v ČR platná od roku 2004
- - uvádí látky nebo skupiny látek, které by se neměly vyrábět a používat: aldrin, dieldrin, endrin, chlornan, mirex, heptachlor, toxafen, hexachlorbenzen, polychlorované bifenyly a DDT.
- Jako **perzistentní organické polutanty (POP)** jsou označovány látky toxické, těžko rozložitelné v prostředí a významně se kumulující v organizmech, půdě a sedimentech.

Organické látky

- Organické látky významně ovlivňují chemické a biologické vlastnosti vod, kdy mohou:
 - - mít účinky **karcinogenní, genotoxické, mutagenní, alergenní** nebo **teratogenní** (aromatické uhlovodíky, pesticidy, polychlorované bifenyly)
 - - **ovlivňovat barvu vody** (huminové látky, barviva, ligninsulfonany)
 - - **ovlivňovat pach a chuť vody** (uhlovodíky, chlorfenoly, látky produkované mikroorganismy hl. sinicemi a aktinomycetami)
 - - **ovlivňovat pěnivost vody** (tenzidy, ligninsulfonany)
 - - tvořit povrchový film na hladině a tím **ovlivňovat obsah kyslíku ve vodě** (ropa, oleje)
 - - ovlivňovat komplexační kapacitu vody a tím **desorbovat toxické kovy ze sedimentů** (komplexotvorné látky)

Organické látky

- Především huminové látky tvoří komplexní sloučeniny (cheláty) s řadou kovů, které jsou asimilovatelné primárními producenty a umožňují tak pokrytí metabolické potřeby mikroelementů.
- Hrají důležitou roli (i v minimálních koncentracích) v orientaci lososovitých ryb při návratu na trdliště.
- Celkové množství a druhová pestrost organických látek antropického původu neustále narůstá.
- Obsah organických látek se ve vodách pohybuje v širokém rozmezí, v pitných vodách jsou přítomny desetiny až jednotky mg.l^{-1} , v povrchových desítky mg.l^{-1} a ve znečištěné vodě i desítky g.l^{-1} .

Organické látky

- Požadavky na identifikaci a kvantifikaci se stanovují v pořadí důležitosti, protože separace a identifikace organických látek je velmi složitá, časově a finančně náročná. Význam má především u látek hygienicky a zdravotně závadných.
- V řadě případů nemá identifikace jednotlivých organických látek význam a používají se postupy k stanovení celkové koncentrace organických látek ve vodě.
- Pro stanovení celkových organických látek se používá:
 - - stanovení **chemické spotřeby kyslíku CHSK (COD)** dichromanem nebo manganistanem draselným
 - - stanovení **organického uhlíku (TOC, DOC)**
 - - stanovení **biochemické spotřeby kyslíku BSK (BOD)**

Organické látky

- Pro oxidaci se používá dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$) - $CHSK_{Cr}$, nebo manganistan draselný ($KMnO_4$) - $CHSK_{Mn}$,
- **Oxidace manganistanem** (oxidovatelnost, kubelova metoda) – jednoduchá metoda, ale náročná na přesné dodržení pracovního postupu, zejména doby varu.
- Nízký stupeň oxidace organických látek předurčuje tuto metodu pro použití při analýze pitných a povrchových vod, kdy stanovení dichromanem, vzhledem k nízké koncentraci organických látek poskytuje špatně reprodukovatelné výsledky.
- Organické látky jsou oxidovány manganistanem v prostředí kyseliny sírové přesně desetiminutovým varem. Nespotřebovaný manganistan se stanoví odměrným způsobem.

Organické látky

- Teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod 80 °C.
- Dojde-li během varu k odbarvení nebo zhnědnutí vzorku je nutno stanovení opakovat.
- Spotřeba manganistanu při titraci nad 12 ml nebo pod 4 ml, stanovení se opakuje.
- **Oxidace dichromanem** – náročnější metoda, ale s vysokým stupněm oxidace organických látek.
- Vhodná především pro stanovení organických látek v odpadní vodě.
- Klasická standardní metoda vyžaduje udržovat velkou čistotu nádobí, při stanovení je vysoká spotřeba chemikálií, proto se v současnosti využívají především modifikované semimikrometody.

Organické látky

- Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku $K_2Cr_2O_7$ v silně kyselém prostředí H_2SO_4 při dvouhodinovém varu.
- Oxidace je katalyzována stříbrnými ionty a k maskování chloridů (způsobují pozitivní chybu) se přidává $HgSO_4$. Koncentrace chromitého iontu se stanoví fotometricky (600 nm).
- Po přidání všech činidel a vzorku vody do zkumavky se musí obsah promíchat (dobře uzavřít) – dojde k intenzivnímu zahřátí zkumavky.
- Varné zkumavky se zahřívají na $148\text{ }^\circ\text{C}$, otvírat se mohou až po vychladnutí, horký roztok ze zkumavky může „vystřelit“.

Organické látky

- TOC – metody jsou založeny na oxidaci organických látek na oxid uhličitý
- Využívají se kyvetové testy pro stanovení TOC, které jsou založeny na chemické oxidaci organických látek, při teplotě 120°C na oxid uhličitý, který se stanovuje fotometricky.
- Při termickém způsobu se oxidují všechny organické látky, což je jednou z výhod stanovení TOC proti stanovení CHSK (COD)
- Ve většině případů jsou ve vodách přítomny i anorganické formy uhlíku (převážně formy oxidu uhličitého). Tyto formy je třeba před vlastním stanovením odstranit (okyselení a vytěsnění plynem)

Organické látky

- BSK – je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických pochodech na rozklad organických látek ve vodě při aerobních podmínkách
- Vyloučením fotosyntetizujících organismů je spotřebované množství kyslíku přímo úměrné množství přítomných rozložitelných organických látek
- BSK patří mezi nejdůležitější ukazatele rozboru povrchových a odpadních vod (třídy čistoty, limitní ukazatel u OV)
- Nejběžnější celosvětovou metodou je tzv. *standardní zřed'ovací metoda* pro stanovení pětidenní BSK (BSK₅)
- ojediněle se využívá i jiná než pětidenní expozice vzorku vody (BSK₇, BSK₂₀, BSK_c)
- Existují i metody respirometrické, založené na principech plynoměrné analýzy (výsledky nejsou srovnatelné s zřed'ovací m.)

Organické látky

- Klasická standardní metoda (BSK_5) se stanoví jako rozdíl koncentrací kyslíku ve vzorku před a po proběhnutí biochemické oxidace organických látek při uzančně standardizovaných podmínkách inkubace vzorku.
- Koncentrace kyslíku se stanoví klasickou jodometrickou Winklerovou metodou nebo kyslíkovou elektrodou.
- Standardní podmínky inkubace: doba 5 x 24 h, teplota 20 ± 1 °C, vyloučení přístupu atmosférického kyslíku a světla, aerobní podmínky během celé inkubace.
- Rozpustnost kyslíku ve vodě je poměrně malá, vzorky vody při větším znečištění musí být dostatečně zředěny, aby nedošlo k vyčerpání rozpuštěného kyslíku.

Organické látky

- Vzorek na počátku inkubace by měl obsahovat O_2 v koncentraci asi 9 mg.l^{-1} (ředění, sycení).
- Koncentrace O_2 po inkubaci musí být nejméně 3 mg.l^{-1} .
- Koncentrace O_2 během inkubace se musí snížit nejméně o 2 mg.l^{-1} (neplatí u neředěných vzorků).
- zřed'ovací voda se připravuje z destilované vody nasycené vzdušným kyslíkem o teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ přidáním roztoků chloridu železitého ($0,25 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1 l vody), chloridu vápenatého ($27,5 \text{ g CaCl}_2$ v 1 l vody), síranu hořečnatého ($22,5 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v 1 l vody) a tlumivého fosforečnanového roztoku o pH 7,2 ($8,5 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$, $21,75 \text{ g K}_2\text{HPO}_4$, $33,4 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $1,7 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ vše do 1 l vody).

Organické látky

- V případě použití ředící vody (u vod s BSK_5 nad 6 mg.l^{-1}) se musí inkubovat i slepý vzorek této vody s výsledkem BSK_5 pod $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.
- Stanovení BSK_5 se ověřuje standardní látkou – roztok glukosy a kyseliny glutamové.
- U vzorků nasazených ve více ředěních se za nejsprávnější hodnotu BSK_5 považuje stanovení kdy bylo spotřebováno asi 50% O_2 .
- Stanovení BSK_5 může znehodnocovat nitrifikace (inhibitory).
- Výpočet $BSK_5 \text{ mg.l}^{-1}$ (bez ředění) = $a - b$
 - a - koncentrace rozpuštěného kyslíku nultý den v mg.l^{-1}
 - b - koncentrace rozpuštěného kyslíku po pěti dnech v mg.l^{-1}

Organické látky

- Výpočet BSK_5 $mg.l^{-1}$ (s ředění) = $[a - b - c (1-R)]R$
 - c - hodnota slepého pokusu zřed'ovací vody v $mg.l^{-1}$
 - R (ředění) poměr objemu vzorku k objemu připravené směsi vzorku se zřed'ovací vodou
- Výsledek stanovení musí být doplněn údajem o úpravě vzorku před rozbořem a o jeho ředění.
- Vztah mezi BSK a $CHSK$ - většinou platí $CHSK_{Cr} > CHSK_{Mn} > BSK_5$.
- Poměr BSK_5 a $CHSK_{Cr}$ ukazuje na zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě.
- U odpadních vod obsahujících snadno rozložitelné látky se poměr $BSK_5 : CHSK_{Cr}$ pohybuje v rozmezí 0,5 až 0,75.
- U biologicky vyčištěných odpadních vod bývá poměr 0,1 až 0,2.

Doporučené ředění vzorků vod ke stanovení BSK₅

Objem vzorku ml v 1l	Rozsah BSK₅ mg.l⁻¹	R (ředění)
neředěný	0 až 6	1
500	4 až 12	0,5
200	10 až 20	0,2
100	20 až 60	0,1
50	40 až 120	0,05
20	100 až 300	0,02
10	200 až 600	0,01
5	400 až 1.200	0,005
2	1.000 až 3.000	0,002
1	2.000 až 6.000	0,001

Hodnoty CHSK a BSK₅ na přítoku a odtoku z Jarohněvického rybníka v roce 2002.

DATUM	CHSK _{Cr} (mg/l O ₂)		BSK ₅ (mg/l O ₂)	
	přítok	odtok	přítok	odtok
26.2.	26	48	2,7	14,0
5.3.	18	50	4,6	16,9
12.3.	26	90	4,2	25,0
20.3.	20	88	4,9	31,4
26.3.	25	70	4,8	20,5
2.4.	32	67	4,5	15,0
9.4.	40	103	16,3	33,0
17.4.	46	97	6,6	26,4
22.4.	54	119	11,8	25,3
30.4.	48	77	-	24,9

Hodnoty CHSK_{Mn} , CHSK_{Cr} a BSK_5 Růžového rybníka v Lednici na Moravě.

DATUM	CHSK_{Mn}	CHSK_{Cr}	BSK_5
2003	mg/l O_2	mg/l	mg/l
18.5.	15,5	22	6,1
14.6.	18,7	39	14,3
12.7.	17,3	44	12,6
12.8.	8,5	35	8,1
14.9.	7,1	33	6,2

Chlorofyl-a

- Chlorofyl-a je pigment přítomný ve většině autotrofních organismů.
- Představuje jeden z nejpoužívanějších způsobů kvantifikace fytoplanktonu.
- Stanovení není náročné na vybavení laboratoře, přesnost a reprodukovatelnost je vyšší než u počítání mikroorganismů v počítacích komůrkách.
- Nedostatkem je globálnost (neposkytuje informaci o druhovém a velikostním složení organismů).
- Obsah chlorofylu-a může v závislosti na fyziologickém stavu populace kolísat minimálně v rozmezí jednoho řádu.

Chlorofyl-a

- **Stanovení chlorofylu-a:** řasy a sinice se zachytí ze vzorku vody filtrací (filtry ze skleněných vláken k zachycení částic větších než 1 μm o průměru 25-50 mm)
- Pigmenty řas z filtru se extrahují horkým ethanolem, po extrakci (min. 3 minuty, obvykle několik hodin) se vzorek zfiltruje do kalibrované nádoby
- Čistý extrakt se převede do kyvety a měří se absorbance při 665 nm a 750 nm
- Část extraktu se okyselí (0,01 ml 3M HCl na 10 ml) a po 10-30 minutách se opět změří absorbance při 665 nm a 750 nm
- Výpočet koncentrace chlorofylu-a:
- $$p_c = [(A_{665} - A_{750}) - (A_{\text{HCl}665} - A_{\text{HCl}750})] \cdot 29,6 \cdot (V_e / V_s \cdot d)$$
 - P_c – koncentrace chlorofylu-a v $\mu\text{g.l}^{-1}$
 - V_e – objem extraktu v mililitrech
 - V_s – objem filtrovaného vzorku v litrech

Chlorofyl-a

Rozdělení vod na stupně trofie dle Felföldyho

Stupeň trofie	Chlorofyl-a ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Počet řas ($10^3.\text{l}^{-1}$)
Ultra-oligotrofie	< 1	< 10
oligotrofie	1 - 3	10 - 50
Oligo-mezotrofie	3 - 10	50 - 100
mezotrofie	10 - 20	100 - 500
Mezo-eutrofie	20 - 50	500 – 1.000
eutrofie	50 - 100	1.000 – 10.000
Eu-polytrofie	100 - 200	10.000 – 100.000
polytrofie	200 - 800	100.000 – 500.000
hypertrofie	> 800	> 500.000

Chlorofyl-a

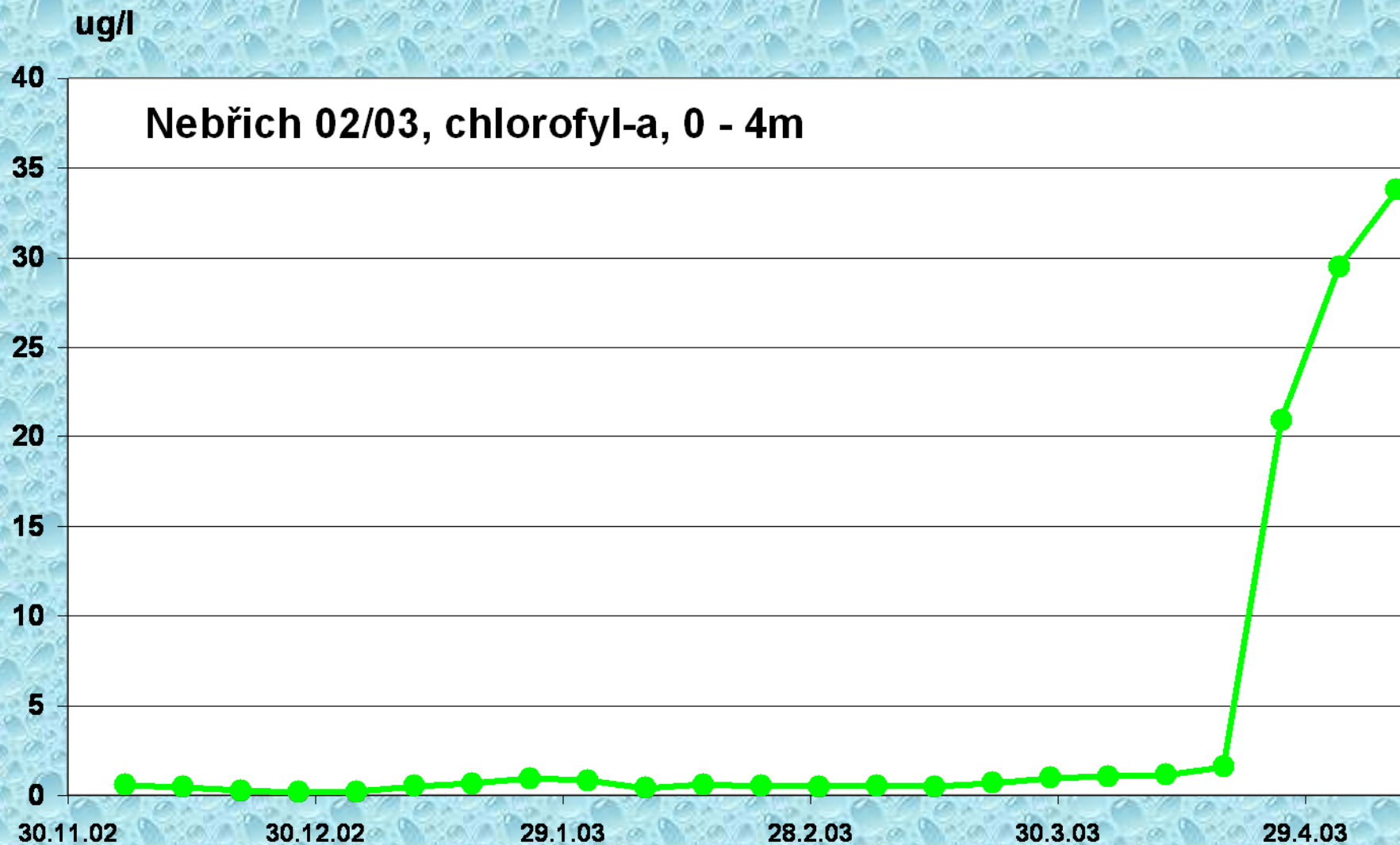
Chlorofyl-a Zámeckého rybníka v Lednici v roce 2004

Datum	18.5.	14.6.	12.7.	12.8.	14.9.	14.10.
Chlorofyl-a ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	2,67	5,61	2,14	15,06	2,14	3,15

Chlorofyl-a Brněnské přehrady v roce 2003

Měsíc	květen	červen	červenec	srpen	září	říjen
Chlorofyl-a ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	38,27	54,84	434,12	592,23	326,68	370,13

Hodnoty chlorofylu a na lokalitě Nebřich (Slapy) v zimním a jarním období.



Hlubkový profil hodnoty chlorofylu a na lokalitě Nebřich (Slapy).

