

Plyny rozpuštěné ve vodách

Ve vodách jsou běžně přítomny především následující plyny: **kyslík, dusík, oxid uhličitý, chlor, oxid chloričitý, ozon, sulfan, amoniak, oxid dusný, oxid uhelnatý, radon, deuterium, tritium methan a vodík.**

Plyny ve vodách mohou být obecně původu přírodního nebo antropogenního a specificky atmosférického, chemického (resp. radiochemického). Například radon a tritium jsou původu radiochemického, methan, vodík a sulfan původu převážně biochemického, kyslík původu atmosférického a oxid uhelnatý původu chemického. Některé plyny mohou mít však různý původ (např. CO_2 může být původu atmosférického, chemického i biochemického, oxid dusný a kyslík původu atmosférického a biochemického, apod.). Chlor a oxid chloričitý a ozon jsou převážně původu antropogenního (aplikace při úpravě vody). Vody ve vulkanických oblastech jsou ve styku se sopečnými plyny (fumaroly) a obsahují plyny metamorfního a magnetického původu: CO_2 , CO , SO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , N_2 , He , HCl , HF , NH_3 aj.

Některé plyny s vodou reagují jen omezeně, nebo nereagují vůbec. Takové plyny se vyskytují se ve vodách v poměrně stabilní molekulární formě (kyslík, dusík, ozon, oxid chloričitý, oxid dusný, radon, methan, vodík, helium), jiné s vodou částečně reagují a v závislosti na hodnotě pH a oxidačně redukčním potenciálu se ustavuje chemická rovnováha (CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl_2).

Z balneologického a hydrogeologického hlediska se plyny ve vodách dělí na kyselé (oxid uhličitý, sulfan) a nekyselé (dusík, kyslík, methan, uhlovodíky, argon, vodík a helium).

Výskyt, vlastnosti a význam některých plynů jsou probrány v kapitolách o dusíku, chloru, síře atd., v tomto oddílu bude pozornost věnována zbývajícím plynům: kyslíku, ozonu, methanu, vodíku, oxidu uhelnatému a heliu.

Rozpustnost plynů

Rozpustnost plynů v kapalinách se řídí **Henryho zákonem**, podle něhož je rozpustnost plynu při nízkých tlacích přímo úměrná **parciálnímu tlaku**¹ daného plynu nad roztokem.

Tím se vysvětluje, proč je koncentrace dusíku ve vodě, která je ve styku s atmosférou, nižší než koncentrace kyslíku, přestože rozpustnost těchto dvou plynů je opačná²:

¹ **Parciální tlak** – dílčí tlak vyvolaný jednou ze složek soustavy (tlak složky směsi plynů a par) podílející se na tlaku celkovém. Součet parciálních tlaků všech složek směsi je roven celkovému tlaku směsi (Daltonův zákon). Např. celkový tlak vzduchu je cca 101 kPa, z toho p. t. kyslíku je cca 21 kPa, p. t. dusíku je cca 80 kPa.

² Rozpustnost kyslíku ve vodě při tlaku 101,3 kPa O_2 a teplotě 10 °C je 54,3 mg.l⁻¹ a rozpustnost dusíku při tlaku 101,3 kPa N_2 a teplotě 10 °C je 23,2 mg.l⁻¹. Pokud je ale voda ve styku se vzduchem, je rozpustnost kyslíku při tlaku vzduchu 101,3 kPa a teplotě 10 °C 11,3 mg.l⁻¹ a dusíku 18,35 mg.l⁻¹. (Henryho zákon tedy podává vysvětlení, proč je ve vodě, která je ve styku se vzduchem, rozpuštěno více dusíku než kyslíku, přestože rozpustnost dusíku ve vodě je podstatně menší, než rozpustnost kyslíku. Ve vzduchu vytěsněném z vody je procentické zastoupení kyslíku větší (35,6 %) než v atmosféře, kde je jeho podíl jen cca 21 %.

Rozpustnost plynů v roztocích elektrolytů i neelektrolytů je menší než v čisté vodě. Podstatnější rozdíly se však projevují teprve při mineralizaci přesahující 1 000 mg.l⁻¹. Příkladem může být rozpustnost kyslíku v mořské vodě, která je v průměru o cca 20 % nižší než v destilované vodě.

Kyslík

Z plynů rozpuštěných ve vodě patří kyslík těm nejvýznamnějším. Kyslík se do vody dostává jednak difúzí z atmosféry, jednak při fotosyntetické asimilaci vodních rostlin a řas. Atmosféra obsahuje asi 21 obj. % kyslíku, takže parciální tlak kyslíku je asi 21 kPa. Jak již bylo uvedeno, jeho rozpustnost ve vodě závisí zejména na teplotě (závislost rozpustnosti kyslíku ve vodě, která je ve styku s atmosférou, na různých teplotách je shrnuta v tab. 1). Kromě toho je rozpustnost ovlivněna také tlakem vzduchu, což se může projevit při větších výškových rozdílech. (Například v nadmořské výšce 2 000 m činí rozpustnost kyslíku při teplotě 10 °C jen 11,04 mg.l⁻¹ proti 11,28 mg.l⁻¹ v nadmořské výšce 0 m).

Tab. 1: Rozpustnost kyslíku ve vodě, která je ve styku se vzduchem nasyceným vodní párou (Pitter, 1999).

Teplota vody (°C)	Rozpustnost (mg.l ⁻¹)	Teplota vody (°C)	Rozpustnost (mg.l ⁻¹)
0	14,63	18	9,46
2	13,84	20	9,08
4	13,11	22	8,74
6	12,45	24	8,42
8	11,84	26	8,12
10	11,28	28	7,84
12	10,77	30	7,57
14	10,29	35	6,98
16	9,86	40	6,47

Koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě se vyjadřuje jednak v **absolutních hodnotách** (hmotnostní koncentrace v mg.l⁻¹), jednak v **relativních hodnotách (procentech nasycení vody kyslíkem)**. V tomto případě se naměřená absolutní koncentrace porovnává s tzv. **rovnovážnou koncentrací**. To je koncentrace, která odpovídá rozpustnosti kyslíku při dané teplotě, tedy **stoprocentnímu nasycení**. Jestliže je naměřená koncentrace rozpuštěného kyslíku **nižší**, než by odpovídalo 100% nasycení, jedná se o **deficit kyslíku** (to je rozdíl mezi rovnovážnou koncentrací a koncentrací, která byla při dané teplotě naměřena). Naměřená koncentrace kyslíku však může být i

vyšší než odpovídající rovnovážná koncentrace, a v tom případě hovoříme o **přesycení vody kyslíkem**. Vyjadřování obsahu kyslíku formou nasycení je sice na ústupu, ale v rybářské literatuře a dále např. v normách na provádění testů toxicity na vodních organismech se s ním stále ještě setkáváme. Proto je třeba vědět, jak tyto dvě hodnoty přepočítat.

Přepočet absolutních hodnot (v mg.l⁻¹) na relativní hodnoty (v %) je velmi jednoduchý, jak si ukážeme na následujícím příkladu.

Příklad: Vypočtete % nasycení vody kyslíkem a deficit kyslíku, jestliže při teplotě vody 16 °C byla zjištěna koncentrace rozpuštěného kyslíku 6,5 mg.l⁻¹.

Postup:

Z tabulky vyplývá, že při teplotě vody 16 °C činí rovnovážná koncentrace kyslíku (100% nasycení) 9,86 mg.l⁻¹.

$$\%_{\text{nasycení}} = \frac{6,5}{9,86} \cdot 100$$

$$\%_{\text{nasycení}} = 65,9 \%$$

$$\text{Kyslíkový deficit } D: D = 100 - 65,9 = 34,1 \%$$

Výskyt ve vodách

Podzemní vody jsou na kyslík poměrně chudé, protože kyslík rozpuštěný v infiltrujících vodách je při průchodu půdou a horninami spotřebováván chemickými a biochemickými pochody. V hlubších a nejhlubších vrstvách je podzemní voda v anaerobních podmínkách. Po vývěru na povrch se tyto vody opět nasycují kyslíkem.

V povrchových vodách kolísá koncentrace kyslíku podle toho, zda jde o tok, nebo o nádrž či jezero, a dále závisí na organickém znečištění vody, protože biochemickými rozkladnými procesy se kyslík z vody vyčerpává.

V **tocích**, vzhledem k neustálému promíchávání vrstev, **nedochází k vertikální zonaci** rozpuštěného kyslíku a jeho koncentrace je v celém sloupci v podstatě stejná. Nasycení se zde obvykle pohybuje mezi 85 až 95 %. Avšak za určitých podmínek může dojít i k přesycení kyslíkem, které může dosáhnout i několika desítek % (ve výjimečných případech dvojnásobku až trojnásobku nasycení). K přesycení vody kyslíkem může dojít dvěma způsoby:

- Při **turbulenci vody** (peřeje, jezy, vodopády), kde voda je rozstříkována ve formě drobných kapének a intenzivně se provzdušňuje.
- Při **intenzivní fotosyntetické asimilaci** zelených organismů.

Jak lze očekávat, koncentrace rozpuštěného kyslíku jsou nejnižší v organicky znečištěných tocích a naopak nejvyšší v čistých tocích. Z toho také vyplývá, že zjištěná koncentrace kyslíku nám může velmi pomoci v prvotním odhadu kvality vody. Trvalý deficit kyslíku v tekoucí vodě je signálem zatížení vody biologicky rozložitelnými organickými látkami, které se zde rozkládají. (Výjimkou může být tok, do kterého je zaústěna spodní voda z hluboké nádrže. U takové vody nemusí jít nutně o organické zatížení). Ale znamená to, že potvrzení či vyvrácení našeho prvotního odhadu musí vyjít z celkové znalosti daných podmínek.

Pokud se týká **nádrží a jezer**, je voda v epilimniu kyslíkem obvykle téměř nasycena a eutrofizované vody s nadměrnou produkcí řas bývají v letním období při intenzivním slunečním svitu kyslíkem i přesyceny. V období letní stagnace dochází pod skočnou vrstvou (metalimnionem) k rychlému poklesu koncentrace kyslíku, v hypolimniu se mohou koncentrace pohybovat jen v desetinách mg.l^{-1} a nad dnem hlubokých nádrží bývá někdy dosaženo až anoxických podmínek.

Specifickou skupinu uměle vytvořených nádrží představují rybníky. Přestože se jedná o nádrže poměrně mělké (jejich hloubka obvykle nepřesahuje 1 až 2 metry), dochází i zde, zejména v letním období za dlouhodobě teplého a bezvětrného počasí k vytvoření vertikální zonace (období letní stagnace). Navíc, většina rybníků má hypertrofní charakter, a tudíž i vysokou primární produkci. A to má své důsledky, jak bylo podrobněji probráno v kapitole o eutrofizaci. Pokud jde o kyslík, jeho koncentrace dosahují za dne (a zejména za intenzivního slunečního svitu) velmi vysokých hodnot, nasycení dosahuje i 200 až 300 %, ale v nočních hodinách, kdy neprobíhá fotosyntetická asimilace a zelené organismy naopak dýchají, koncentrace kyslíku rychle klesá až do deficitních hodnot. Navíc, odumřelý fytoplankton, zbytky krmiv a rybí exkrementy zatěžují vodu velkým množstvím organických látek, které podléhají (zvláště za vysokých teplot) rychlému rozkladu. Tak jsou vytvořeny podmínky, které nutně vedou ke vzniku hlubokých deficitů kyslíku, které můžeme zaznamenat v pozdních nočních a zejména v brzkých ranních hodinách. To je období, kdy může dojít (a také dochází) k masovému úhynu ryb. Kyslíkové poměry ve vrchních vrstvách vody se zlepší s prvními slunečními paprsky a ryba má možnost se uchýlit do zóny, kde jsou kyslíkové poměry příznivější. Pokud je však rybník neúměrně zatížen organickými látkami, u dna často přetrvávají anoxické podmínky i za dne. Problémy pak mohou nastat v momentě, kdy se změní počasí a dorazí přívalový déšť, nebo prudký vítr. Za těchto podmínek dojde k promíchání celého obsahu nádrže a celý vodní sloupec vykazuje kyslíkový deficit. To je rovněž situace, která často vyústí v masový úhyn ryb.

Vlastnosti a význam

Kyslík náleží k nejvýznamnějším plynům rozpuštěným ve vodě. U povrchových vod patří k nejdůležitějším parametrům kvality vody. Koncentrace kyslíku je totiž jedním z důležitých ukazatelů

kyslíkového režimu vod a indikátorem jakosti toků. U podzemních vod se kyslík obvykle nestanovuje. Nemá význam ani hygienický, ani chuťový.

Aktuální koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě je dána rovnováhou mezi procesy, při kterých se voda kyslíkem obohacuje (přestup z atmosféry, fotosyntetická asimilace) a procesy, při kterých se kyslík spotřebovává (dýchání živočichů a v nočních hodinách rostlin, aerobní rozklad organické hmoty, biochemická a chemická oxidace látek přítomných ve vodě – např. oxidace amoniaku /nitrifikace/, oxidace manganu, železa a sulfidů). Pokud spotřeba kyslíku odpovídá jeho dotaci, pohybuje se nasycení vody kyslíkem kolem 100 %. V přírodních vodách dochází často ke značným odchylkám od 100% hodnot nasycení, a to na obě strany. Může tak dojít jak k přesycení vody kyslíkem (když dotace kyslíku převyšuje jeho spotřebu), tak k deficitu kyslíku (pokud je spotřeba kyslíku větší, než jeho dotace).

Přítomnost či nepřítomnost kyslíku ve vodě indikuje stav jakosti vod a rozhoduje o tom, zda budou ve vodě probíhat aerobní, či anaerobní pochody, které jsou v přírodních vodách nežádoucí. Kyslík je nezbytný pro zajištění aerobních pochodů při samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod. Je-li z vody vyčerpán, začnou jej mikroorganismy pro biochemické oxidace získávat nejprve redukcí některých anorganických látek (dusičnanů) a po vyčerpání těchto zdrojů přicházejí na řadu sírany a vzniká tak organolepticky závadný a toxický sulfan a dále organické látky, jejichž redukcí vzniká metan.

Z uvedených důvodů je koncentrace rozpuštěného kyslíku důležitým indikátorem čistoty povrchových vod. Jedním z prvních příznaků organického znečištění povrchových vod je pokles koncentrace kyslíku pod zdrojem znečištění. Koncentrace kyslíku ve vodě je tak jedním z důležitých ukazatelů, podle nichž se povrchové vody zařazují do tříd z hlediska čistoty.

Kyslík je rovněž nezbytný pro život ryb a dalších vodních organismů. Vůči nedostatku kyslíku jsou vnímavé všechny druhy a kategorie ryb. Velmi náročné jsou lososovité ryby s požadavkem na optimální koncentraci kyslíku ve vodě v rozmezí 8 – 10 mg.l⁻¹. Příznaky dušení lze u těchto druhů ryb pozorovat již při poklesu koncentrace pod 3 mg.l⁻¹. Optimální koncentrace kyslíku pro méně náročné kaprovité ryby se pohybuje v rozmezí 6 – 8 mg.l⁻¹ a příznaky dušení u těchto ryb pozorujeme při poklesu koncentrace na 1,5 – 2 mg.l⁻¹. Pro ryby však může být nebezpečné i přesycení vody kyslíkem. K tomu může dojít např. při přepravě ryb v polyethylenových vacích pod kyslíkovou atmosférou, kdy překysličená voda může dosáhnout i 300 % a být tak příčinou jejich vážného poškození.

Ještě větší nebezpečí pro ryby představuje tzv. „**zavzdušnění vody**“. To přichází v úvahu zejména v chovech ryb v bazénech, kam je přiváděna voda (např. z vrtu) a při jejím přečerpávání dojde právě k zavzdušnění. V tomto případě není voda přesycena jen kyslíkem, ale také dalšími plyny obsaženými v atmosféře, zejména dusíkem. Obdobně se můžeme setkat se zavzdušněním vody v případě, že je voda s výrazně nižší teplotou přivedena do prostředí s vyšší teplotou. V takových

případech dojde při ohřevu vody a s tím souvisejícímu snížení rozpustnosti plynů. V důsledku toho se vzduch z vody uvolňuje a vytváří ve vodním sloupci mikrobublinky. (Toto zavzdušnění je velmi nebezpečné pro chov ryb, neboť mikrobublinky vzduchu jsou schopny proniknout do krevního řečiště a v krajních případech vyvolat embolii). Při zavzdušnění vody může ryby (a to i větší velikostní kategorie) poškodit i stav, kdy zaznamenáme nasycení vody kyslíkem kolem 130 %.

Z **hygienického hlediska** kyslík nepřímo ovlivňuje chuťové vlastnosti vody. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v tekoucích povrchových vodách užívaných pro vodárenské účely, koupání a lososovité a kaprovité ryby by neměla klesnout pod 6 mg.l^{-1} .

Velmi přísné požadavky (tentokrát v opačném smyslu slova) na koncentraci kyslíku jsou pro napájecí vody parních kotlů, rychlovyvíječů páry, odparek a měničů páry, u nichž se požadují podle okolností koncentrace rozpuštěného kyslíku do maximální výše $500 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Důležité jsou koncentrace kyslíku v odpadních vodách při jejich biologickém čištění. V aktivační nádrži by neměla koncentrace kyslíku klesnout asi pod 2 mg.l^{-1} , avšak v případě nitrifikace s denitrifikací je třeba v denitrifikačním stupni udržovat anoxické podmínky.

Ozon

Pro úpravu vody je ozon důležitým dezinfekčním a oxidačním činidlem. Reakce, při kterých probíhá redukce ozonu na kyslík, mají jeden z nejvyšších oxidačně-redukčních potenciálů.

Plynný ozon má namodralou barvu a kapalný je zbarven fialově. Je mimořádně jedovatý. Ve vodě je asi desetkrát rozpustnější než kyslík. Avšak vzhledem k přípravě ozonu ze vzduchu tichým elektrickým výbojem nelze připravit koncentrace ozonu ve vodě větší než asi 20 mg.l^{-1} . Ozon je ve vodě nestabilní a poměrně rychle se rozkládá řadou řetězových reakcí, takže jeho účinky rychle mizí. V závislosti na hodnotě pH, teplotě a dalších faktorech se poločas rozkladu ozonu ve vodách pohybuje v jednotkách až desítkách minut.

Reakční mechanismus oxidačních účinků ozonu je velmi složitý. Ozon reaguje dvojitým způsobem, jednak jako molekulární O_3 a jednak jako různé radikály (např. $\text{OH}\bullet$, nebo $\text{HO}_2\bullet$). Zdá se, že radikály hrají při oxidaci organických látek klíčovou roli.

Potřebné dávky ozonu při úpravě vody se pohybují od desetin až do jednotek mg.l^{-1} . Ozon se používá pro hygienické zabezpečení vody (obvykle s jinými desinfekčními činidly), zlepšuje její barvu, odstraňuje pach a rovněž z ní odstraňuje některé organické látky, a to jejich oxidací. Někdy se navrhuje jen pro částečnou oxidaci organických látek, aby se zlepšila jejich biologická rozložitelnost. Při aplikaci ozonu je nutno brát v úvahu, že působí značně korozivně na kovové potrubní materiály.

Ozon je velmi toxický. Na vodní organismy působí letálně již od koncentrace $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. Zdá se, že reakcí O_3 s některými organickými látkami mohou vznikat ozonidy, které patří mezi potenciální karcinogeny.

Koncentrace ozonu je v pitné vodě i ve vodě balené kojenecké a pramenité vodě limitována mezní hodnotou 0,05 mg.l⁻¹.

Methan

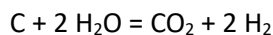
Methan ve vodách je převážně biochemického původu³. Vzniká anaerobními pochody v dnových sedimentech toků, nádrží a jezer, odkud difunduje do kapalné fáze (v této souvislosti se používal také název „bahenní plyn“). Například v anoxickém hypolimniu u dna nádrží a jezer se nacházejí koncentrace methanu řádově v desetinách mmol.l⁻¹. Methan bývá v malých koncentracích běžnou součástí minerálních vod, avšak ve vodách v okolí nalezišť zemního plynu, ropy a uhlí lze najít i koncentrace podstatně vyšší.

Kromě toho methan vzniká při anaerobní stabilizaci čistírenských kalů a při anaerobních pochodech ve skládkách (bioplyn obsahuje v objemovém zlomku 65 % až 75 % CH₄ a 25 % až 35 % CO₂; také skládkový plyn obsahuje podle doby svého vzniku i přes 50 % methanu). Methan je jedním z hlavních plynů obsažených ve vodách ropných ložisek. Stanovení methanu a různých uhlovodíků v podzemních vodách je součástí prospekce ropných ložisek.

Za nízkých teplot, vyšších tlaků a za přítomnosti organických látek se vyskytuje na mořském dně ve větších hloubkách nestabilní tuhý hydratovaný methan, pravděpodobně jako klatrát. Jde o šedobílá zrnka, čočky a bochánky (tzv. konkrece), které jsou uzavřeny v okolních sedimentech. Na vzduchu se rozpadají. Uvažuje se o jeho průmyslové těžbě a využití.

Vodík

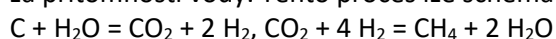
Vodík bývá součástí exhalací sopečných plynů a součástí plynů některých hypertermálních vod. Vzniká jednak chemickou a jednak biochemickou cestou. Za vyšších teplot a tlaků se tvoří chemickou redukcí vody sloučeninami Fe^{II} nebo uhlíku:



Vzniká také biochemickými procesy za anaerobních podmínek, kdy provází methan, ale v podstatně menších koncentracích. Proto je zastoupen i v bioplynu a skládkovém plynu.

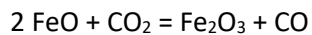
V anoxickém hypolimniu vod u dna nádrží a jezer se nacházejí koncentrace vodíku řádově v jednotkách nmol.l⁻¹.

³ Výjimečně může vznikat i chemickou cestou, redukcí uhlíkatých látek za vysokých teplot a tlaků a za přítomnosti vody. Tento proces lze schematicky znázornit takto:



Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý bývá přítomen v přírodních plynech podzemních vod v koncentracích asi od 10^{-2} obj. % do 10^{-6} obj. %. Tvoří se v první fázi zuhelňovacích procesů redukcí CO_2 sloučeninami Fe^{II} za vyšších teplot:



Z uvedených příčin se oxid uhelnatý vyskytuje v některých podzemních vodách uhelných pánví, v hypertermálních vodách a ve vulkanických exhalacích.

Helium a ostatní vzácné plyny

Helium a ostatní vzácné plyny ve vodách jsou převážně atmosférického původu. Helium však může také vznikat radioaktivním rozpadem některých prvků, např. radonu 226, kdy vzniká radon 222 a helium, nebo uranu 238, kdy vzniká radon 222 a helium.