

Organické látky ve vodách – část I

Nejdříve si ujasníme, co to vlastně **organická látka** je. Do třicátých let 19. století se předpokládalo, že **organické látky** mohou vznikat **pouze v organismech** působením „**živé síly**“. Tuto teorii však popřel Friedrich Wöhler, který v r. 1828 připravil zahříváním **anorganické** sloučeniny **kyanatanu amonného** (NH_4CNO) **organickou** sloučeninu – **močovinu** ($(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$). Díky tomuto objevu se **definice organických látek** zpřesnila na toto znění: **Organické látky jsou sloučeniny uhlíku kromě oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, kyseliny uhličitě, uhličitánů, karbidů, kyanovodíku, kyseliny kyanovodíkové, kyseliny kyanaté, kyseliny thiokyanaté, kyanidů, kyanatanů a thiokyanatanů.**

Organické látky ve vodách mohou být původu buď přírodního, nebo antropogenního. Mezi **přírodní zdroje organického znečištění** lze zařadit výluhy z půdy a sedimentů (půdní a rašelinný humus, výluhy z listů a tlejícího dřeva) a produkty životní činnosti rostlinných a živočišných organismů a bakterií. Jde o látky většinou **biogenního původu**, především o huminové látky. **Mikroby** a **řasy** při své životní činnosti produkují řadu nízké a vysokomolekulárních látek na bázi sacharidů, peptidů, aminokyselin a dalších látek. Některé organické látky mají komplexační a povrchově aktivní vlastnosti a některé z látek, které vznikají životní činností sinic, jsou pachotvorné a toxické (problematika vodních květů).

Organické látky **antropogenního původu** pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství, ze skládek a mohou vznikat i při úpravě vody chlorací. V této souvislosti je nutné dodat, že některé organické látky mohou být jak přírodního, tak i antropogenního původu, a proto v těchto případech **nelze považovat** jejich přítomnost za **jednoznačný průkaz** znečištění přírodních vod odpady z průmyslu, měst nebo zemědělství (např. některé alifatické a i aromatické uhlovodíky nemusí být vždy ropného původu; v malých koncentracích mohou vznikat **v eutrofizovaných vodách biologickými pochody v planktonních a bentických mikroorganismech** a jsou **produktem metabolismu** některých **bakterií, plísní i rostlin**). **Nezanedbatelným zdrojem toxických organických látek v pitných vodách jsou plastové lahve** např. z polyethylentereftalátu (PET). Nejčastěji se uvádí methanal, ethanal a z anorganických látek antimon.

Z **hygienického i vodohospodářského hlediska** je nutné rozlišovat **látky podléhající biologickému rozkladu** ve vodách a při čištění odpadních vod a látky **biochemicky resistantní** (biologicky těžko rozložitelné), které se mohou hromadit v hydrosféře a v půdě (jedná se např. o polyhalogenované organické látky, ligninsulfonany, polyaromatické uhlovodíky, některé pesticidy a tenzidy, komplexotvorné látky aj.). Znečištění vod **biologicky těžko rozložitelnými látkami** je **nežádoucí**, protože jen **pomalou podléhají biologickým procesům** v podzemních, povrchových a odpadních vodách a mohou přecházet až do pitné vody.

Stanovení biologické rozložitelnosti organických látek ve vodě patří mezi základní zkoušky látek přicházejících nově do prostředí. Jedná se o normalizované zkoušky ČSN EN ISO.

Organické látky mohou významně ovlivňovat **chemické a biologické vlastnosti vod**. Některé mohou:

- a) mít účinky **karcinogenní, mutagenní, alergenní** nebo **teratogenní** (např. některé polyaromatické uhlovodíky a pesticidy, polychlorované bifenylly),
- b) ovlivňovat **barvu** vody (huminové látky, barviva, ligninsulfonany),
- c) ovlivňovat **pach** a **chuť** vody (uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, chlorfenoly, látky produkované některými mikroorganismy /např. řasami a aktinomycetami/ při jejich nadměrném rozvoji),
- d) ovlivňovat **pěnivost vody** (tenzidy, ligninsulfonany),
- e) tvořit **povrchový film** na hladině a tím zhoršovat přestup kyslíku do vody (ropa, olej)
- f) ovlivňovat komplexační kapacitu vody a tím desorbovat toxické kovy ze sedimentů (např. EDTA – ethylendiaminotetraoctová kyselina).

Mezi **zvláště nebezpečné látky** náleží organohalové sloučeniny, organofosforové sloučeniny, organické sloučeniny cínu, látky vykazující karcinogenní, mutagenní a teratogenní vlastnosti ve vodním prostředí, organické sloučeniny rtuti, rezistentní minerální oleje a uhlovodíky a rezistentní syntetické látky. Hledisko **biologické rozložitelnosti** organických látek a jejich možných chemických a fotochemických transformací má zvláštní význam. Z **organických halogenderivátů** přicházejí v úvahu především hexachlorcyklohexan, tetrachlormethan, DDT, pentachlorfenol, hexachlorbenzen, hexachlorbutadien, trichlormethan, 1,2 dichlorethan, trichlorethen a trichlorbenzen.

Další skupinu tvoří **nebezpečné látky**. Z organických látek do této skupiny patří pesticidy, které nejsou uvedeny v seznamu zvláště nebezpečných látek, toxické nebo perzistentní organické sloučeniny křemíku, neperzistentní minerální oleje a neperzistentní uhlovodíky.

Dne 23.5. 2001 byla podepsána tzv. **Stockholmská úmluva o rezistentních organických polutantech (POP)**, která vstoupila v ČR v platnost v roce 2004. V této úmluvě jsou uvedeny perzistentní látky nebo skupiny látek, které by se neměly vyrábět, ani používat. Stockholmská úmluva se týká i polychlorovaných dibenzo-p-oxinů a polychlorovaných dibenzofuranů, které se tvoří a uvolňují z některých antropogenních zdrojů. Podpisem této úmluvy se ČR zavázala k monitoringu těchto látek a snižování jejich hladiny v životním prostředí. Postupně se úmluva rozšířila o další POP.

Jako **rezistentní organické polutanty (POP)** jsou v této úmluvě označovány látky **toxické, těžko rozložitelné** v prostředí a **akumulující se** v organismech, půdě a sedimentech. **Rezistence** je pro tyto účely definována **poločasem rozkladu** látky ve vodě delším než dva měsíce, nebo poločasem rozkladu látky v půdě či usazeninách delším než 6 měsíců. Z hlediska **bioakumulace** u rezistentních organických látek bývá **bioakumulační koeficient** větší než 5000.

Koncem 60. let a během 70. let bylo používání POP průběžně omezováno a zakazováno a tyto látky byly postupně nahrazovány jinými účinnými organickými látkami. Problém POP spočívá

především v tom, že přes omezení nebo úplné zastavení výroby setrvávají stále ve starých skládkách. Kromě toho se **PCB** (polychlorované bifenyly), **PCDD** (polychlorované dibenzodioxiny) a **PCDF** (polychlorované dibenzodifurany) i **PAU** (polycyklické aromatické uhlovodíky) tvoří v malé míře při **všech tepelných procesech** (spalovny, hutní průmysl).

Koncentrace organických látek ve vodě se pohybuje v širokých mezích, od stopových koncentrací v přírodních a užitkových vodách až po jednotky, popř. desítky g.l⁻¹ v odpadních vodách. **Požadavky na identifikaci a kvantifikaci** se stanovují v pořadí podle důležitosti, protože separace a identifikace látek je velmi složitá a časově i finančně náročná. **Stanovení organických látek ve stopových koncentracích má význam především u látek hygienicky závadných.** Dále je nutné podle okolností identifikovat látky vykazující výše uvedené vlastnosti (a-f) a také látky biologicky těžko rozložitelné, které se mohou hromadit v prostředí. Pro tyto účely je k dispozici celá řada separačních a identifikačních postupů založených na instrumentálních metodách, jako jsou plynová chromatografie, kapalinová chromatografie, gelová permeační chromatografie a další.

Řada organických látek se vyskytuje běžně v **přírodních, užitkových a odpadních vodách**, a to někdy i ve velkých koncentracích (např. ve splaškových vodách). I když organické látky obsažené v těchto vodách mnohdy nevykazují žádné z významných účinků uvedených v bodech a) až f), jejich přítomnost ve vyšších koncentracích může ovlivnit **kyslíkový režim** povrchových vod, návrh **technologie čištění a provoz čistírny odpadních vod** (např. sacharidy, amonokyseliny). V takových případech **nemá podrobná identifikace jednotlivých organických látek význam.** Proto se hledaly postupy, které by umožnily vystihnout **celkovou koncentraci organických látek** ve vodě, případně stanovit některé organické látky **skupinově**.

Pro stanovení **veškerých organických látek** ve vodě se používá:

- a) **Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK)** dichromanem nebo manganistanem draselným
- b) **Stanovení organického uhlíku** (TOC – celkový organický uhlík, DOC – rozpuštěný organický uhlík)
- c) **Stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK)**¹

Některé **skupiny chemicky podobných organických látek** lze stanovit samostatně. K takovým **skupinovým stanovením** patří např. absorpance v ultrafialové oblasti, stanovení nepolárních organicky vázaných látek (NEL), stanovení fenolů, stanovení tensidů apod.

¹ Zde již jde v podstatě o **skupinové stanovení biologicky rozložitelných látek**. Protože však vztahy mezi CHSK, TOC a BSK patří k základní interpretaci výsledků sumárního stanovení organických látek, bylo stanovení zařazeno do této skupiny.

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Jedná se o tzv. **nepřímou metodu stanovení organických látek**, kde se množství přítomných organických látek vztahuje k **množství kyslíku spotřebovaného na jejich oxidaci** za určitých (definovaných) podmínek. **Spotřeba kyslíku** se určuje na základě **množství oxidačního činidla**, které bylo v průběhu reakce spotřebováno. Výsledek stanovení se tedy vyjadřuje jako **koncentrace kyslíku v mg.l⁻¹** (tedy kyslíku, který se spotřeboval na chemickou oxidaci organických látek obsažených v 1 litru vody - odtud **název chemická spotřeba kyslíku CHSK²**). I když, jak bylo řečeno, se jedná o **koncentraci kyslíku**, ve výsledcích se **kyslík vynechává³**, neboť fakt, že jde vlastně o kyslík, je jednoznačně dán již samotným názvem.

Jako **oxidační činidlo** byl pro oxidaci původně navržen **manganistan draselný**. Ten byl později nahrazen **dichromanem draselným**, který se **v současnosti** (až na výjimky) používá pro svou **větší oxidační účinnost**. Při analýze **odpadních vod** se používá zásadně **dichromanová metoda**. **Manganistanová metoda** se používá jen **výjimečně**, a to při analýze zejména **pitných vod**, ale i v těchto případech je již nahrazována dichromanovou metodou. Druh použitého oxidačního činidla se udává obvykle symbolem u zkratky CHSK (CHSK_{Cr}, CHSK_{Mn}). **Číselný údaj CHSK bez indexu znamená obvykle hodnotu CHSK_{Cr}**.

Organické látky mohou být za daných podmínek oxidovány do **různého stupně**. **Stupeň a rychlost oxidace** závisí na struktuře organické látky a na použité metodě stanovení CHSK.

Oxidace dichromanem draselným (CHSK_{Cr})

Princip stanovení CHSK_{Cr} spočívá v oxidaci organických látek dichromanem draselným v prostředí při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin za katalytického působení síranu stříbrného. Nezreagovaný dichroman se stanovuje buď titrací síranem železnato-diamonným na indikátor ferroin, nebo spektrofotometricky. Vliv chloridů až do koncentrace 1000 mg.l⁻¹ se eliminuje přidávkou síranu rtuťnatého. Snaha snížit spotřebu kyseliny sírové, spotřebu drahých a toxických chemikálií a snížit stanovitelné hodnoty CHSK_{Cr} (zvýšit citlivost metody) vedla k vypracování různých modifikací, z nichž se v ČR nejvíce rozšířila semimikrometoda.

Při standardním stanovení CHSK_{Cr} se většina organických látek oxiduje z více než 90 %. Pro některé látky je však oxidace poměrně pomalá, takže se za podmínek stanovení oxidují jen částečně.

² Anglický název je chemical oxygen demand (COD), německý chemisches Sauerstoffbedarf (CSB), dříve také chemisches Sauerstoffverbrauch (CSV). Ve střední Evropě, a to i u nás, se dříve používal název oxidovatelnost (Oxidierbarkeit). Postupně byl nahrazován názvem chemická spotřeba kyslíku s údajem použitého oxidačního činidla (dichromanu nebo manganistanu draselného).

³ Někdy se můžeme setkat s výsledkem uvedeným ve formě **mg O₂/l**. Tento zápis je však zcela nesprávný, protože mezi jednotky se **nesmí** vkládat další symbol! Snaha zdůraznit, že jde o kyslíkový ekvivalent, je způsobena tím, že tzv. oxidovatelnost se původně vyjadřovala v mg KMnO₄ na 1 litr vody, což je však již historická záležitost.

Oxidace manganistanem draselným (CHSK_{Mn})

Původní metodu navrhl v roce 1866 Kubel (proto se dříve často hovořilo o „**Kubelově metodě**“). Byla to první metoda pro sumární stanovení organických látek ve vodách, která se v různých modifikacích používá dodnes, i když má řadu nevýhod, jak bude uvedeno dále. Používá se dosud při analýze **pitných a podzemních vod**, i když je postupně nahrazována metodou dichromanovou. **Zásadně se nepoužívá při analýze odpadních vod.**

Princip stanovení spočívá v zahřívání vzorku vody na vodní lázni po dobu 10 minut s roztokem manganistanu draselného v prostředí kyseliny sírové. Nezareagovaný manganistan se stanoví titrací roztokem šťavelanu sodného. Výhodou metody je její relativní jednoduchost, krátká doba provedení a malá spotřeba činidel, v podstatě málo závadných. Je však náročná na dodržování pracovního postupu.

Výsledky se vyjadřují v mg.l⁻¹ (rozumí se kyslíku na 1 litr vody) a označují se jako CHSK_{Mn} (chemická spotřeba kyslíku manganistanem). **Výhodou** manganistanové metody je, že lze stanovit i hodnoty **pod 1 mg.l⁻¹**, které se nacházejí u čistých podzemních vod, pitných a užitkových vod a kdy aplikace CHSK_{Cr} naráží na metodické problémy (citlivost, přesnost). Dolní mez optimálního rozmezí je asi 0,5 mg.l⁻¹.

Hlavní nevýhodou této metody je **nízký stupeň oxidace** většiny organických látek. Některé alifatické a aromatické uhlovodíky, nižší alifatické alkoholy, alifatické kyseliny a aminokyseliny se neoxidují téměř vůbec. Poněkud více se oxidují nenasycené karboxylové kyseliny, sacharidy, fenoly a jejich deriváty a také huminové kyseliny.

Zhodnocení metod stanovení CHSK a interpretace výsledků

Pro stanovení CHSK odpadních vod se výhradně používá dichromanová metoda, kdy lze téměř kvantitativně oxidovat většinu organických látek (při analýze průmyslových odpadních vod je nutné brát v úvahu, že určitý omezený okruh látek se oxiduje dichromanem zvolna). Tato metoda se uplatňuje i při analýze povrchových vod, protože CHSK_{Cr} velmi dobře kvantitativně vystihuje celkové organické znečištění těchto vod. To má význam při posuzování samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod. Z tohoto hlediska je stanovení CHSK_{Cr} nezastupitelné. Snahou je modifikovat postup stanovení CHSK_{Cr} tak, aby byl použitelný i při analýze podzemních a užitkových vod.

Stanovení CHSK_{Mn} se dosud dočasně používá při hodnocení organického znečištění **pitných, užitkových a podzemních vod**, kde je postupně nahrazováno CHSK_{Cr}, protože procento oxidace většiny organických látek je nízké. Současně uváděné limity CHSK_{Mn} a CHSK_{Cr} pro jakost vody umožňují návaznost na dříve prováděné rozborů vod. V tabulce 1 jsou shrnuty některé údaje o poměru CHSK_{Cr}:CHSK_{Mn} v různých druzích vod, které jasně ukazují, že **CHSK_{Mn} není skutečnou mírou**

organického znečištění vod, neboť skutečné zatížení velmi **podhodnocuje**. Hodnota CHSK_{Cr} je obvykle nejméně dvakrát až třikrát větší než hodnota CHSK_{Mn} a často je tento poměr i větší než 3.

Průměrné hodnoty CHSK_{Mn} se u pitných vod povrchového původu v 8 regionech ČR pohybovaly od $1,8 \text{ mg.l}^{-1}$ do $3,6 \text{ mg.l}^{-1}$ a u pitných vod podzemního původu od $0,75 \text{ mg.l}^{-1}$ do $1,62 \text{ mg.l}^{-1}$. Podle očekávání jsou podzemní vody méně organicky znečištěné než povrchové.

Tab. 1: Poměry $\text{CHSK}_{\text{Cr}}:\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ v různých typech vod.

Druh vody	Hodnota $\text{CHSK}_{\text{Cr}}:\text{CHSK}_{\text{Mn}}$	
	Rozmezí	Průměrná hodnota
Podzemní vody	2,7 – 5,9	3,7
Povrchové vody	1,9 – 2,7	2,3
Údolní nádrže a rybníky	2,2 – 3,36	2,8
Rašeliniště	1,6 – 2,4	1,9
Srážky	2,8 – 3,5	3,0

U **odpadních vod** mohou kolísat hodnoty CHSK_{Cr} v širokém rozmezí. U **splaškových vod** se nacházejí hodnoty řádově ve stovkách mg.l^{-1} . Odpadní vody z malých sídlišť jsou poměrně koncentrované a hodnoty CHSK_{Cr} bývají do 800 mg.l^{-1} . Odpadní vody z velkých aglomerací jsou zředěnější a mohou mít CHSK_{Cr} také jen 300 mg.l^{-1} . CHSK_{Cr} odpadních vod z potravinářského průmyslu se pohybuje řádově v tisících mg.l^{-1} .

Kromě oxidace manganistanem nebo dichromanem byly navrženy také instrumentální metody zjišťování spotřeby kyslíku, založené na katalytickém spalování organických látek s indikací úbytku kyslíku v nosném plynu.

Požadavky na hodnoty CHSK u různých druhů vod

V požadavcích na jakost pitné vody je uvedena mezní hodnota CHSK_{Mn} $3,0 \text{ mg.l}^{-1}$ a v požadavcích na jakost balené kojenecké a pramenité vody mezní hodnota CHSK_{Mn} 2 mg.l^{-1} . Mezní hodnoty CHSK_{Mn} pro surovou vodu používanou pro úpravu na vodu pitnou se pohybují od 3 mg.l^{-1} do 15 mg.l^{-1} v závislosti na kategorii surové vody. Pokud se týká ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod, pak pro CHSK_{Cr} je imisní standard 35 mg.l^{-1} . Pro přípustnou míru znečištění průmyslových odpadních vod vypouštěných do kanalizace platí následující koncentrační limity: CHSK_{Cr}

1600 mg.l⁻¹ a BSK₅ 800 mg.l⁻¹. Příklady emisních standardů⁴ pro průmyslové odpadní vody vypouštěné do povrchových vod jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Příklady emisních standardů pro průmyslové odpadní vod vypouštěné do povrchových vod.

Druh odpadní vody	CHSK _{Cr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
tepelné zpracování uhlí (koksárny)	200	
povrchová úprava kovů a plastů	300	
zpracování ropy a petrochemie	250	50
organické syntézy	500	80
výroba papíru	200	40
textilní průmysl	300	50
Mlékárny	120	30
Cukrovary	160	40
chovy drůbeže	200	50
chovy prasat	500	100

Stanovení organického uhlíku

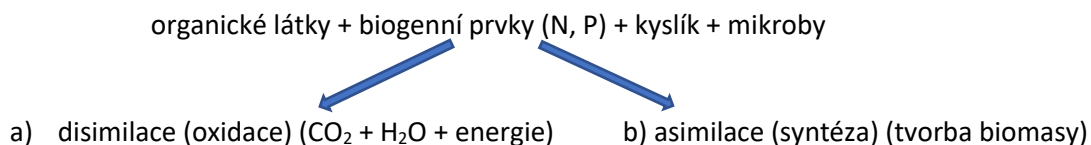
Celkové organické látky přítomné ve vodách lze určovat také **nepřímo** – stanovením **organického uhlíku**. Metody stanovení jsou založeny na oxidaci organických látek na oxid uhličitý. Toho lze dosáhnout buď termickou oxidací (při teplotách 900 °C až 1000 °C za přítomnosti katalyzátoru), nebo oxidací na **mokrě cestě** (chemickou nebo fotochemickou). Převažují analyzátory s termickou oxidací. Vzniklý oxid uhličitý lze stanovit různými metodami, nejčastěji analýzou v infračervené oblasti spektra.

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

Při čištění odpadních vod se využívají aerobní biologické procesy, které probíhají i při samočištění v přírodních vodách (s tím rozdílem, že v čistírnách odpadních vod jsou vytvořeny podmínky, které tyto procesy zintenzivňují). Organotrofní bakterie využívají organické látky podle jejich složení jako zdroje energie a živin. Část organických látek je biochemicky oxidována až na CO₂ a H₂O. Energie získaná těmito oxidačními pochody se využije k syntéze nové biomasy ze zbývajících částí organických látek.

⁴ **Emisní standardy** ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod jsou uvedeny v příloze 1 Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech ve znění pozdějších předpisů. Jedná se o nejvyšší hodnoty dané zákonem. Příslušný vodoprávní úřad má možnost tyto hodnoty upravit (zpřísnit) a v tom případě se jedná o **emisní limity**.

Tyto procesy lze schematicky znázornit takto:



Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za **stanovených podmínek** a v **oxickém prostředí** biochemickou oxidací organických (popř. anorganických⁵) látek ve vodě.

BSK se vyjadřuje v mg.l^{-1} . Hodnota BSK závisí na době inkubace. BSK za n dní se označuje BSK_n . BSK se používá jako míra **koncentrace biologicky rozložitelných látek** (na rozdíl od CHSK, která postihuje organické látky biologicky rozložitelné i nerozložitelné).

U chemických individuí se stanovuje **specifická BSK**, která se vyjadřuje v gramech kyslíku na jeden gram sloučeniny (g.g^{-1}), obdobně jako u specifické CHSK.

Stanovení BSK je běžnou součástí chemického rozboru povrchových a odpadních vod a je jedním ze základních parametrů při posuzování účinnosti biologického čištění odpadních vod a při hodnocení biologické rozložitelnosti organických látek. Používá se již více než jedno století a přes všechny své nedostatky je toto stanovení dosud nenahraditelné.

Pokud se hodnota BSK stanovuje standardní **zředovací metodou**, měří se úbytek rozpuštěného kyslíku ve vzorku vody v lahvičce (buď chemicky Winklerovou metodou, nebo kyslíkovou elektrodou) na začátku a na konci inkubace. **Teplota inkubace byla sjednocena v celém světě na 20 °C.** Protože rozpustnost kyslíku ve vodě je poměrně malá, musí se vzorky vody v případě většího znečištění dostatečně zředit (odtud název „zředovací metody“). Jinak by mohlo v průběhu inkubace dojít k **úplnému vyčerpání rozpuštěného kyslíku** (koncentrace kyslíku v médiu po inkubaci **nemá klesnout pod 3 mg.l^{-1}**).

Během inkubace musí být vzorek vody ve tmě, aby se zabránilo fotosyntetické asimilaci, při které vzniká kyslík, který by snížil výslednou hodnotu BSK. Při větších koncentracích chlorofylu ve vodě se doporučuje pro správné hodnocení znečištění vody provádět **korekci BSK_5 na přítomnost řas**. Udává se, že **1 μg chlorofylu** ve vodě odpovídá **BSK_5 0,01 až 0,04 mg**.

Při stanovování **BSK povrchových nebo splaškových vod** je ve vodě přítomno dostatečné množství mikroorganismů, které jsou pro biochemickou oxidaci organických látek nezbytné. Některé **průmyslové odpadní vody** však **nemají vlastní bakteriální osídlení**. V takových případech bývá nutná dodatečná **inokulace zkoušené vody povrchovou nebo odsazenou splaškovou odpadní vodou**. Někdy je vhodné vypěstovat vlastní adaptované inokulum, aby bylo možné odhadnout podíl skutečně

⁵ Vliv anorganických látek se obvykle eliminuje.

biologicky rozložitelných organických látek. Všechny tyto modifikace standardní zředovací metody musí být uvedeny v protokolu o zkoušce.

Průběh biochemické spotřeby kyslíku závisí na čase (době inkubace). Úplná biochemická oxidace organických látek obsažených ve splaškové odpadní vodě trvá při standardní zředovací metodě asi 20 dní. Tato doba je však pro praktickou upotřebitelnost výsledků příliš dlouhá. Proto byla zvolena jednotná **inkubační doba 5 dní**⁶. Výsledek se označuje jako pětidenní biochemická spotřeba kyslíku se zkratkou **BSK₅**. BSK₅ je jen částí úplné BSK. Tento podíl závisí na rychlosti rozkladu organických látek. Podle potřeby je možno stanovit BSK po jednotlivých dnech a z těchto hodnot pak sestavit křivku průběhu BSK a odhadnout její limitní hodnotu – úplnou biochemickou spotřebu kyslíku (BSK_u).

Zředovací metoda je metodou **standardní**, která je mezinárodně unifikována. Jde jednak o zředovací a očkovací metodu s přidavkem allylthiomocoviny (tato sloučenina se přidává k potlačení nitrifikace) a o metodu pro neředěné vzorky. Navrhuje se inkubace 5 dní nebo 7 dní (BSK₅, BSK₇). Poměr BSK₇:BSK₅ se u různých vod pohybuje od 1,05 do 1,3.

Podmínky stanovení zředovací metodou se však liší od podmínek skutečných (v povrchových a odpadních vodách). Zředěním se zmenšuje koncentrace inokula i substrátu, stanovení se provádí za statických podmínek (bez míchání vzorku) apod. Tyto faktory ovlivňují kinetiku BSK, takže laboratorní výsledky nemusí odpovídat skutečným poměrům.

Kromě **zředovací metody** existují pro stanovení BSK a jeho průběhu ještě metody **respirometrické**, založené na principech plynoměrné analýzy (volumetrické a manometrické). Avšak hodnoty BSK a její průběh zjištěný zředovací metodou a respirometrickými metodami nejsou vzájemně srovnatelné, protože se pracuje za různých podmínek. Výsledky respirometrických měření nemohou proto nahradit výsledky zjištěné standardní zředovací metodou.

Nitrifikace

Za přítomnosti amoniakálního dusíku probíhá BSK ve dvou fázích. Nejprve probíhá oxidace organických uhlíkatých látek a potom oxidace amoniakálního dusíku uvolněného z organických dusíkatých látek, resp. amoniakálního dusíku již původně ve vodě přítomného. V první fázi se amoniak oxiduje na dusitany a poté následuje oxidace dusitanů na dusičnany. Tato **nitrifikace je nežádoucí**, protože **zvyšuje výsledky stanovení BSK**, která se považuje za **míru obsahu biologicky rozložitelných organických látek**.

⁶ Udává se, že pětidenní inkubace byla zvolena původně v Anglii a údajně proto, že 5 dní je maximální doba, za kterou se voda v tamních řekách dostane od pramene k ústí do moře. Avšak při pětidenním pracovním týdnu se stanovení nemůže provádět v pondělí a v úterý. Proto se ve skandinávských zemích z praktických důvodů používá 7denní doba inkubace (BSK₇), což znamená, že stanovení se může provádět každý všední den. Tato možná doba inkubace byla již zařazena do normy ČSN EN ISO 1999. Naopak byly navrženy i kratší doby inkubace, např. BSK₂, které se však v praxi neujaly.

Spotřeba kyslíku nitrifikací v odtoku je příčinou zdánlivě **menší účinnosti biologické čistírny** odpadních vod, vyjádřené v % BSK₅. Nepotlačování nitrifikace při stanovování BSK₅ u odtoků z čistíren odpadních vod poškozuje provozovatele, který čistí odpadní vody efektivněji. Proto je třeba potlačit (inhibovat) nitrifikaci zejména při stanovování BSK₅ u znečištěných povrchových vod.

Na druhé straně je třeba si uvědomit, že po vypuštění vyčištěných odpadních vod do recipientu⁷ se na spotřebě kyslíku podílí nejenom zbývající rozložitelné organické látky, ale i nitrifikace, která tím ovlivňuje kyslíkovou bilanci recipientu při samočištění. Na základě uvedených hledisek je nutné vybrat vhodnou modifikaci stanovení BSK.

Vztahy mezi BSK₅ a CHSK

Poměrné zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě se odhaduje z hodnoty poměru **BSK₅:CHSK**. Čím je tento poměr větší, tím větší podíl v celkovém množství organických látek představují organické látky biologicky rozložitelné.

Při hodnocení tohoto poměru se musí přihlížet ke všem faktorům, které mohou mít vliv na hodnotu BSK₅ (k toxicitě, adaptaci inokula, nitrifikaci atd.).

Z poměru BSK₅:CHSK lze také vyvozovat předběžné odhady o **biologické čistitelnosti** odpadních vod. V odpadních vodách, které obsahují snadno biologicky rozložitelné látky, se poměr BSK₅:CHSK pohybuje asi od 0,5 do 0,75. V biologicky vyčištěných odpadních vodách bývá v rozmezí 0,1 až 0,2 a v čistých povrchových vodách bývá menší než 0,1.

BSK má svůj vztah i k dalším ukazatelům jakosti vody, např. k saprobnímu indexu S⁸. Vztah mezi saprobním indexem S, hodnotou BSK₅ a stupněm saprobity je uveden v tabulce 3.

Tab. 3: Hodnoty saprobního indexu S a BSK₅ pro různé stupně saprobity.

Stupeň saprobity	Saprobní index (S)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
xenosaprobity	0,5	1,0
oligosaprobity	1,5	2,5
beta-mesosaprobity	2,5	5,0
alfa-mesosaprobity	3,5	10
polysaprobity	4,5	50

⁷ Vodní recipient je vodní útvar přijímající vodu z určitého povodí nebo odpadní vodu.

⁸ Saprobity je vlastnost vodního prostředí, která různými abiotickými a biotickými faktory řídí složení a vývoj saprobních společenstev. Mezi tyto faktory patří i organické látky a jejich biodegradovatelnost. Saprobní index je číselný výraz pro saprobitu určité biocenózy. Smluvené hodnoty se pohybují v rozmezí od 1 do 8 a jak je vidět z tabulky 3, čím vyšší je saprobní index, tím větší je zatížení vody rozložitelnými organickými látkami.

BSK₅ ve vodách a požadavky na jakost vody

Při analýze **pitných, užitkových, atmosférických a podzemních vod** se hodnota BSK₅ nestanovuje, protože hodnoty bývají velmi nízké, nižší než 1 mg.l⁻¹. V **povrchových vodách** se nacházejí hodnoty BSK₅ obvykle v jednotkách mg.l⁻¹, pouze v případech většího znečištění bývají hodnoty vyšší než 10 mg.l⁻¹. V roce 2000 byla průměrná hodnota BSK₅ v Labi (Hřensko) 3,6 mg.l⁻¹.

Orientačně se předpokládá **specifická produkce organického znečištění** asi 60 g BSK₅ a 120 g CHSK_{Cr} na 1 obyvatele za den. Pochopitelně čím je vyšší spotřeba vody, tím jsou hodnoty díky většímu naředění BSK₅ a CHSK menší. Při spotřebě vody 150 litrů na 1 obyvatele za den odpovídají hodnoty BSK₅, resp. CHSK_{Cr} ve **splaškových vodách** asi 400 mg.l⁻¹, resp. asi 800 mg.l⁻¹. Některé **průmyslové odpadní vody** mohou být podstatně více znečištěny organickými snadno rozložitelnými látkami (např. z potravinářského průmyslu) a vykazují hodnoty BSK₅ i v tisících mg.l⁻¹.

V požadavcích na jakost **pitné a užitkové vody** se BSK₅ jako ukazatel **nevyskytuje**. Pro **povrchové vody** je obecný imisní standard BSK₅ pro přípustné znečištění 6 mg.l⁻¹ (pro CHSK_{Cr} 35 mg.l⁻¹). Jestliže se povrchová voda používá pro vodárenské účely, je imisní standard pro BSK₅ jen 2,6 mg.l⁻¹. Pro lososové vody je imisní standard ještě nižší, 2 mg.l⁻¹ (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.). ČSN 75 7221 Klasifikace jakosti povrchových vod uvádí pro I. třídu jakosti (velmi čistá voda) hodnotu BSK₅ pod 2 mg.l⁻¹ a pro V. třídu jakosti (velmi silně znečištěná voda) hodnotu nad 15 mg.l⁻¹.

Absorbance při 254 nm

Pro stanovení některých skupin organických látek ve vodách (sloučenin s konjugovanými nenasycenými vazbami jako např. C=C, C=O, N=N, S=S (organické látky s jednoduchými kovalentními vazbami zpravidla neabsorbují v UV-oblasti) lze využít ultrafialovou spektrofotometrii – UV-spektrofotometrii). Jde především o aromatické sloučeniny vykazující výraznou absorpci v ultrafialové oblasti. Z aromatických látek vyskytujících se běžně ve vodách přicházejí v úvahu huminové látky, aromatické uhlovodíky, ligninsulfonany a v průmyslových odpadních vodách z organických výrob řada různých aromatických sloučenin.

Absorbance je bezrozměrová veličina. Výsledky se vyjadřují jako absorbance při 254 nm se zdůrazněním, že měření se provádí v kyvetách s tloušťkou vrstvy 1 cm, aby byly výsledky vzájemně porovnatelné. Výsledky se označují obvykle značkou A₂₅₄ a uvádějí se na dvě statisticky významné číslice.

Při analýze pitných vod v ČR se hodnoty A₂₅₄ pohybovaly v rozmezí asi od 0,001 do 0,43, s průměrnou hodnotou 0,028. Pro povrchové vody, např. Labe v profilu Hřensko, se v roce 2000 pohybovaly hodnoty A₂₅₄ od 0,12 do 0,18, s průměrem 0,15. Vyšší hodnoty indikují buď přírodní

Převzato a zestručněno z knihy Hydrochemie (Pitter, 2015, Vysoká škola chemicko-technologická) s komentářem

znečištění huminovými látkami (např. v horních částech toků), nebo průmyslové znečištění především aromatickými látkami.

Měření absorbance je **skupinové stanovení**, ze kterého nelze dělat specifické závěry. Avšak zvýšené hodnoty indikují možnost antropogenního znečištění, a tím nutnost specifických stanovení konkrétních skupin nebo jednotlivých organických látek.

Absorbance není uvedena jako ukazatel v požadavcích na jakost pitné vody, balených vod, užitkové vody a vod přírodních (v dříve platné ČSN 75 7111 Pitná voda byla pro absorbanci (254 nm, 1 cm) uvedena indikační hodnota 0,08). Z uvedených důvodů dochází k určitému odklonu od stanovování absorbance ve vodách.