

Sloučeniny dusíku

Dusík spolu s fosforem patří mezi nejdůležitější **makrobiogenní prvky**. Patří do skupiny tzv. nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Uplatňuje se při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody. Proto je znalost jednotlivých forem výskytu dusíku ve vodách a jejich vlastností nezbytnou podmínkou pro objasnění pochodů důležitých v hydrochemii, limnologii a technologii vody.

Geneze

Sloučeniny dusíku mohou být buď **anorganického**, nebo **organického původu**. Sloučeniny dusíku v biosféře neovlivněné antropogenní činností jsou převážně biogenního původu. Vznikají rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu.

Jedním z **významných zdrojů** anorganických a organických sloučenin dusíku jsou **splaškové odpadní vody**. Důležitá je **specifická produkce dusíku připadajícího na 1 obyvatele za 1 den**. Liší se podle vybavenosti domácnosti a nejčastěji se počítá se **specifickou produkcí celkového dusíku 12 g na osobu a den**.

Dalším významným zdrojem dusíku jsou **odpady ze zemědělství**, z živočišné výroby (především amoniakální dusík) a splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy, odpadní vody **z potravinářského průmyslu** a **z tepelného zpracování uhlí**. Podle okolností dochází také k vyplavování dusičnanů z půd, které je v období vegetačního klidu podstatně vyšší než v období vegetačním. Míra vyplavování dusičnanů z půd závisí také na klimatických podmínkách a složení půdy. Vyplavování dusičnanů z lesních kultur je podstatně menší než ze zemědělské půdy.

Při **bilancích obsahu dusíku ve vodách** je nutné brát v úvahu i obsah dusíku v **atmosférických vodách**. V atmosféře se vyskytují oxidy dusíku N_2O , NO , NO_2 a amoniak, NH_3 , které jsou buď přírodního, nebo antropogenního původu (NO a NO_2 vznikají jako vedlejší produkty **při spalování paliv**). Reakcemi NO a NO_2 (směs oxidů NO a NO_2 se obvykle označuje jako NO_x) v ovzduší vznikají v atmosférických vodách **dusitany** a **dusičnany**. Dominantním zdrojem **amoniakálního dusíku** v ovzduší je biologická produkce, rozklad organické hmoty v půdě. V některých případech může mít při dusíkových bilancích význam i **fixace atmosférického elementárního (molekulového) dusíku** některými mikroorganismy. **Hlavním zdrojem dusíku v půdě** je hnojení, fixace dusíku biogenními procesy a srážkové vody (atmosférický vstup dusíku za 1 rok se pohybuje mezi $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ až $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$).

Formy výskytu

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. V úvahu přicházejí tyto oxidační stupně dusíku:

-III	amoniakální dusík (NH_3 , NH_4^+), kyanatany (CNO^-), kyanidy (CN^-)
0	elementární dusík (N_2)
+I	hydroxylamin (NH_2OH), oxid dusný (N_2O)
+III	dusitanový dusík (NO_2^-)
+V	dusičnanový dusík (NO_3^-)

Ve vodách se stanovuje celkový dusík ($\text{N}_{\text{celk.}}$, TN – *total nitrogen*, N_T), který se dále dělí na anorganicky a organicky vázaný dusík ($\text{N}_{\text{anorg.}}$, resp. $\text{N}_{\text{org.}}$):

$$\text{TN} = \text{N}_{\text{celk.}} = \text{N}_{\text{anorg.}} + \text{N}_{\text{org.}}$$

Mezi hlavní formy **anorganicky vázaného dusíku** patří amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík:

$$\text{N}_{\text{anorg.}} = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$$

Anorganicky vázaný dusík (anorganický dusík) patří mezi významné sumární ukazatele znečištění odpadních a povrchových vod.

Dusitany a **dusičnany** patří k tzv. **oxidovaným formám** dusíku. Jejich suma se označuje obvykle jako **celkový oxidovaný dusík**, $\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$

Specifickými analytickými metodami lze stanovit samostatně koncentraci amoniakálního, dusitanového a dusičnanového dusíku. Jejich součet odpovídá **celkovému anorganicky vázanému dusíku** $\text{N}_{\text{anorg.}}$.

Další možnou anorganickou formou výskytu jsou **volné kyanidy, kyanatany, kyanokomplexy a aminokomplexy**, např. $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, které se mohou uvolňovat do odpadních vod z galvanického pokovování.

Organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje ve formě **bílkovin** a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), **močoviny** atd.

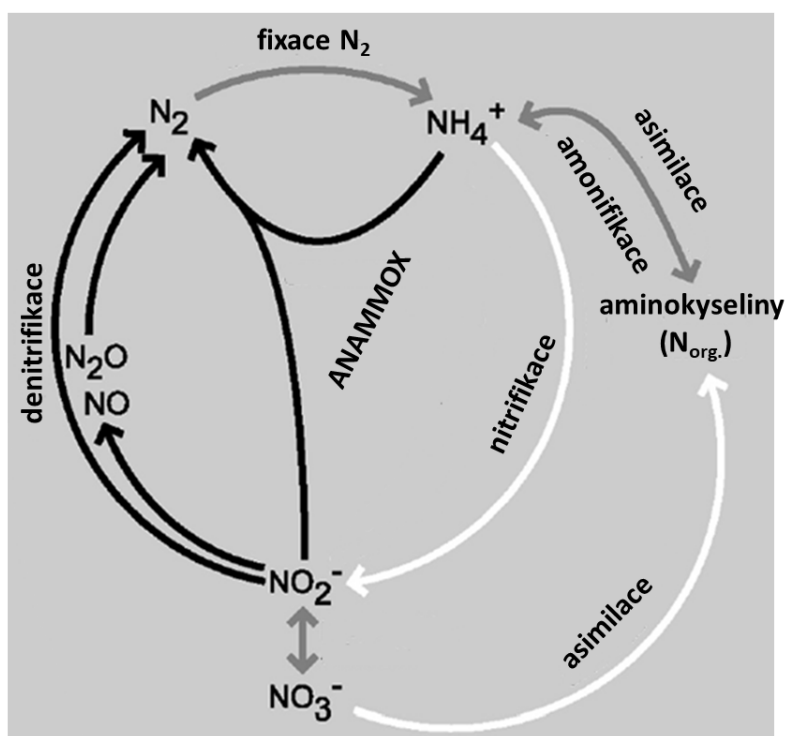
Biochemické a chemické přeměny

Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH zejména biochemickým přeměnám, ale mohou probíhat i

přeměny chemické. Dusičnany jsou stabilní při relativně vysokých hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. Avšak již v **anoxických podmínkách** mohou podléhat redukci na **molekulový dusík**. K **redukci dusičnanů** až na **amoniakální dusík** je zapotřebí značně záporných hodnot oxidačně-redukčního potenciálu, kdy jsou již i předpoklady pro redukci síranů na sulfidy. Ve směsi síranů a dusičnanů se přednostně redukují dusičnany. **Dusitany** vzhledem ke své **chemické labilitě** nemohou ve vodě nikdy mezi sloučeninami dusíku převažovat.

Organické dusíkaté látky se rozkládají mikrobiální činností a dusík se obvykle uvolňuje deaminací¹ jako dusík amoniakální. Naopak amoniakální dusík je pro organismy zdrojem pro syntézu nové biomasy. (Bakterie, sinice a řasy dávají přednost asimilaci amoniakálního dusíku před dusičnany, které musí napřed redukovat). V **anaerobních podmínkách** se již amoniakální dusík dále **nemění**, avšak v **aerobních podmínkách** podléhá **nitrifikaci** až na **dusičnany**, které jsou konečným produktem oxidace organicky vázaného dusíku.

Z **biochemických přeměn anorganických forem dusíku** je nejdůležitější **oxidace amoniakálního dusíku** na dusitany až dusičnany (**nitrifikace**) a **redukce dusičnanů** na **molekulový dusík** (**denitrifikace**). Redukce dusičnanů až na amoniakální dusík je sice možná, probíhá jen za specifických podmínek, ale nepovažuje se za denitrifikaci. Biochemické přeměny dusíku jsou graficky znázorněny na následujícím obrázku:



Vysvětlivky: černá čára – anoxický/anaerobní děj,

bílá čára – oxický/aerobní děj, šedá čára – obojí (anoxický i oxický děj)

¹ Někdy se označuje jako **amonifikace**.

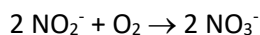
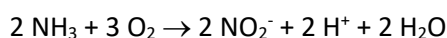
Nitrifikací se rozumí **biochemická oxidace** amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany. Je způsobena především **chemolitotrofními**² (autotrofními) bakteriemi a **výjimečně i organotrofními organismy**.

Chemolitotrofní nitrifikační bakterie využívají CO₂ jako zdroj uhlíku pro tvorbu biomasy a zdrojem energie je oxidace amoniakálního dusíku.

U nitrifikačních bakterií se rozlišují dva rody: *Nitrosomonas* a *Nitrobakter*. V přírodě jsou velmi rozšířeny, mají tendenci ulpívat na různých površích, a proto se hromadí ve dnových sedimentech, v půdě a na nerozpuštěných látkách ve vodě. Proto, pokud jsou pro to předpoklady, probíhá nitrifikace velmi snadno. Rod *Nitrosomonas* se podílí na **prvním stupni oxidace**, na dusitany, a má menší růstovou rychlost než *Nitrobakter*, který se podílí na druhém stupni oxidace, oxidaci dusitanů na dusičnany. Proto se dusitany nemohou ve vodě hromadit a jejich koncentrace bývá velmi nízká. Výjimkou jsou recirkulační systémy v době, kdy jsou uváděny do provozu, a kde se příslušné nitrifikační bakterie teprve formují. V takových případech může koncentrace dusitanů ve vodě dosáhnout vysokých hodnot (i 5 a více mg.l⁻¹ NO₂⁻). To už jsou hodnoty akutně toxické pro ryby, a proto je v těchto případech nutné věnovat kvalitě vody náležitou pozornost a počítat rovněž s výrazným poklesem hodnot pH vody, ke kterému dochází právě v důsledku probíhající nitrifikace. **Růstová rychlost nitrifikačních bakterií** je značně závislá na teplotě a při teplotách pod 5 °C je již rychlost nitrifikace velmi malá. Při biologickém čištění odpadních vod dochází k inhibici nitrifikace obvykle již při teplotách nižších než 12 °C. Nejrychleji probíhá nitrifikace při teplotách v rozmezí asi od 20 °C do 30 °C.

Významný vliv na nitrifikaci má hodnota pH. Optimální hodnota pH je asi v oblasti 7 až 8,5. Při hodnotách pH pod 6,5 a nad 9,0 dochází již k **inhibici nitrifikace**. Významný vliv má i **koncentrace rozpuštěného kyslíku**. K úplné nitrifikaci dochází při dostatečné koncentraci rozpuštěného kyslíku, při jejím **poklesu pod 1 mg.l⁻¹** může docházet k hromadění dusitanů ve vodě.

Nitrifikace probíhá ve dvou stupních, které lze znázornit následujícími rovnicemi:



Výslednou rovnici oxidace amoniakálního dusíku na dusičnanový dusík lze vyjádřit:



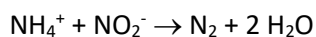
² Podle ČSN 750170 se rozlišují litotrofní (dříve autotrofní) organismy, které mají schopnost růstu bez organických látek a jako zdroj uhlíku využívají pouze oxid uhličitý a energii k životním funkcím a k syntéze biomasy získávají buď oxidací anorganických látek (chemolitotrofní organismy) nebo využitím světelné energie (fotolitotrofní organismy). Organotrofní (heterotrofní) organismy získávají energii i zdroj uhlíku a dusíku pouze z organických látek.

Z hlediska kyslíku je nejvýznamnější spotřeba spojena s oxidací na dusitany. Kromě toho se při této reakci **uvolňují vodíkové ionty**, které **okyselují prostředí**. Snižuje se hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ a při nedostatečné tlumivé kapacitě vody může významně klesnout i hodnota pH. Klesne-li **pod hodnotu 6 až 6,5**, dochází již **k inhibici nitrifikace**. Vodíkové ionty reagují ve vodách především s HCO_3^- za vzniku H_2CO_3 .

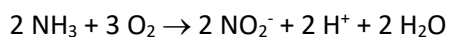
Nitrifikující organismy jsou značně citlivé na řadu anorganických (např. na toxické kovy) a organických látek, které mohou proces nitrifikace inhibovat. Nejčastěji je inhibován první stupeň nitrifikace. To má značný význam při stanovování BSK_5 a při biologickém čištění průmyslových odpadních vod.

Nitrifikace, oxidace amoniaku přes dusitany až na dusičnany, byla vždy považována za dvoustupňový proces katalyzovaný chemolitoautotrofními mikroorganismy oxidujícími buď amoniak, nebo dusitany. V roce 2015 však došlo k překvapivému objevu **bakterií z rodu *Nitrospira*, u kterých bylo zjištěno, že jsou schopné samy provádět kompletní nitrifikaci, tj. oxidaci amoniaku až na dusičnany³**. Tyto bakterie byly označeny jako **COMAMMOX (z anglického *complete ammonia oxidizer*)**. Stejným termínem bývá označován i samotný proces kompletní nitrifikace. Zdá se, že tento biochemický proces hraje v přírodním prostředí rovněž významnou roli.

Ukazuje se, **amoniakální dusík** může být také **oxidován v bezkyslíkatém anaerobním prostředí**, kdy se jako akceptor elektronů využívají **dusitany**. Konečným produktem je přímo molekulový dusík, takže není nutné provádět zvlášť denitrifikaci. Tento proces se označuje jako **ANAMMOX** (což je zkratka pro anaerobní oxidaci amoniaku, *anaerobic ammonium oxidation*):



Tento proces byl navržen i pro technologickou aplikaci. Využívá se toho, že za určitých podmínek je růstová rychlost bakterií oxidujících amoniakální dusík na dusitany vyšší než růstová rychlost bakterií oxidujících dusitany na dusičnany – pak se mohou v prostředí hromadit dusitany. Dusitany, které jsou potřebné pro oxidaci se vytvoří nitrifikací do prvního stupně v prvním reaktoru:



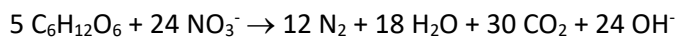
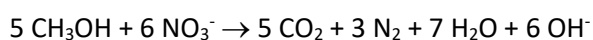
Ve druhém reaktoru (reaktoru **ANAMMOX**) pak dochází za anaerobních podmínek ke vzniku molekulového dusíku, aniž je zapotřebí dávkovat organický substrát. Tento proces je technologicky využitelný pro **deamonifikaci** vod obsahujících velké koncentrace amoniakálního dusíku (i přes 1000 mg.l^{-1}).

³ Daims H., Lebedeva E.V., Pjevac P., et al., 2015. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria. *Nature* 528(7583): 504-509.

Nitrifikace se může **nepříznivě projevit ve vodovodní síti**, zejména při dlouhé době zdržení vody mezi úpravnou a spotřebitelem. Časem **se pomnoží nitrifikační mikroorganismy**, které ulpívají na povrchu potrubí vodárenských zařízení. Nitrifikace bývá neúplná a zastavuje se na dusitanech, jejichž koncentrace může překročit i hodnotu $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_2^-$ (tj. až $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$). Rozvoj nitrifikujících mikroorganismů je možný proto, že chlor použitý jako dezinfekční činidlo reaguje s amonnými ionty za vzniku méně biologicky aktivních chloraminů.

V **anoxických podmínkách** může dojít k redukci dusičnanů a dusitanů na molekulový dusík nebo oxidy dusíku. Tento proces se nazývá **denitrifikace**. Konečným akceptorem (příjemcem) elektronů je dusík v oxidačním stupni III nebo V. Stejně jako nitrifikace probíhá i denitrifikace ve vodách poměrně snadno, pokud jsou dodrženy **anoxické podmínky**. Denitrifikace může být příčinou ztrát dusíku při dusíkových bilancích ve vodách a při biologickém čištění odpadních vod.

Biochemická redukce dusičnanů a dusitanů na elementární dusík, resp. oxidy dusíku je způsobena různými organotrofními (heterotrofními) striktně i fakultativně anaerobními mikroby (např. rody *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*). Na rozdíl od nitrifikace je pro **denitrifikaci nutný organický substrát⁴** jako zdroj energie. Obvykle jsou to organické látky obsažené v odpadní vodě nebo kalu. Tyto organické látky jsou při denitrifikaci oxidovány. Dusičnanový nebo dusitanový dusík je konečným akceptorem elektronů. Denitrifikaci lze schematicky popsat těmito rovnicemi:



Kromě molekulového dusíku byl za určitých podmínek prokázán i vznik oxidů dusíku, především N_2O a někdy také NO . Poměr mezi dusíkem a oxidy dusíku závisí zejména na hodnotě pH. Zcela však **převažuje produkce molekulového dusíku**.

Na rozdíl od nitrifikace se při **denitrifikaci uvolňují hydroxidové ionty**. Při denitrifikaci tedy dochází k **alkalizaci prostředí** (OH^- ionty reagují především s rozpuštěným CO_2 za vzniku iontů HCO_3^-) a při nízké tlumivé kapacitě vody může dojít k výraznému zvýšení její hodnoty pH. Denitrifikace je méně citlivá na změny hodnot pH vody než nitrifikace a probíhá v dostatečně **širokém rozmezí hodnot pH**, a to asi od 6 do 9. Pokud jde o kyslíkové poměry, může denitrifikace probíhat buď v anoxickém prostředí, nebo při velmi nízkých koncentracích kyslíku (do $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$).

⁴ Zdrojem tohoto substrátu mohou být jak extracelulární, tak i intracelulární látky. Při biologickém čištění odpadních vod jsou interním zdrojem uhlíku organické látky přítomné v odpadní vodě, které však mohou být různě přístupné pro denitrifikující organismy. Při deficitu interních zdrojů organického uhlíku se někdy do vody přidávají ještě externí zdroje, což jsou snadno biologicky využitelné organické látky (např. methanol, glukosa, kyselina octová, škrob, aj.).

Amoniakální dusík (NH_4^+ , NH_3)

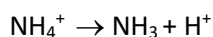
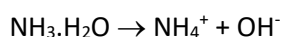
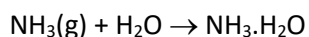
Geneze

Amonné soli se v přírodě jako minerály nevyskytují (výjimkou je minerál struvit $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a proto amoniak přítomný ve vodě **není přírodního anorganického původu**. **Amoniakální dusík přírodního organického původu** pochází z životní činnosti vodních organismů (amoniakální dusík je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu a je také konečným produktem metabolismu dusíkatých látek sladkovodních ryb). **Antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku organického původu** jsou především **splaškové odpadní vody a odpady ze zemědělských výroby a kalová voda z anaerobní stabilizace čistírenských kalů**. Nezanedbatelným zdrojem amoniakálního dusíku ve vodách mohou být i **emise amoniaku** v okolí závodů živočišné výroby. Např. roční emise amoniaku z chovu krav se blíží až 60 kg na 1 dojnici, při čemž prahová koncentrace pachu NH_3 je asi $500 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. **Antropogenním zdrojem amoniaku anorganického původu** jsou především **dusíkatá hnojiva**, která se infiltrací a splachem ze zemědělsky obdělávaných ploch dostávají do vod podzemních a povrchových. Značné množství amoniakálního dusíku je obsaženo v **průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování**, kde se amonné soli přidávají do některých pokovovacích lázní. Do atmosférických vod se amoniak dostává z průmyslových exhalací. Předpokládá se, že amonné sloučeniny mohou také vznikat sekundárně ve větších hloubkách v podzemních vodách, a to chemickou redukcí dusičnanů při styku vody s minerály obsahujícími Fe^{II} a Mn^{II} . Amonné sloučeniny se někdy přidávají do vody při jejím zabezpečování tzv. chloraminací.

Formy výskytu

Amoniak se ve vodě vyskytuje ve dvou formách, a to ve formě molekulové - nedisociované (NH_3) a ve formě amonného iontu – disociované (NH_4^+). Podíl nedisociované formy na celkovém amoniaku závisí na teplotě a hodnotě pH vody (tab. 1).

Při rozpouštění amoniaku ve vodě vzniká hydrát $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který přímo disociuje na ionty NH_4^+ a OH^- (nedisociovaná molekula NH_4OH neexistuje). Probíhají následující reakce:



Tabulka 1: Závislost koncentrace nedisociovaného amoniaku na teplotě a hodnotě pH v procentech celkového amoniakálního dusíku

Teplota (°C)	pH 6,5	pH 7,0	pH 7,5	pH 8	pH 8,5	pH 9,0
0	0,0261	0,0826	0,261	0,820	2,55	7,64
5	0,0395	0,125	0,394	1,23	3,80	11,1
10	0,0589	0,186	0,586	1,83	5,65	15,7
15	0,0865	0,273	0,859	2,67	7,97	21,5
20	0,125	0,396	1,24	3,82	11,2	28,4
25	0,180	0,566	1,77	5,38	15,3	36,3
30	0,254	0,799	2,48	7,46	20,3	44,6

Jak je patrné z výše uvedené tabulky, podíl nedisociované (toxické) formy amoniaku se zvyšuje se zvyšující se hodnotou pH vody a s teplotou vody.

Další formou výskytu amoniakálního dusíku jsou **amminkomplexy** (starší název **amokomplexy**), které tvoří NH_3 s ionty různých kovů. Některé amminkomplexy jsou poměrně stabilní a mohou zabraňovat vylučování hydratovaných oxidů kovů. Vyskytují se v odpadních vodách z galvanického pokovování. Téměř všechny amonné soli jsou ve vodě **dobře rozpustné**.

Výskyt ve vodách

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako **kation NH_4^+** (kation amonný, používá se také název **amonium**) a v **neiontové formě** jako **NH_3** . **Chemickými analytickými metodami se stanoví vždy obě formy současně**, tj. **celkový amoniakální dusík**, který je dán součtem koncentrací N-NH_4^+ (dusíku amonného) a N-NH_3 (dusíku amoniakového). Výsledek lze vyjádřit jako $\text{N}(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ nebo jako $\text{N}_{\text{amon.}}$, popř. N^{III} .

Amoniakální dusík je významnou komponentou **atmosférických vod**, kde často mezi kationty dominuje (zvláště v oblastech se znečištěným ovzduším). Průměrná koncentrace amoniaku ve srážkových vodách ČR v roce 2000 byla $0,94 \text{ mg.l}^{-1}$ tj. $0,73 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ ($52,1 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$). Proto mohou být srážkové vody významným zdrojem sloučenin dusíku v povrchových vodách.

V podzemních vodách se vyskytuje amoniakální dusík obvykle ve velmi nízkých koncentracích. Výjimkou jsou **podzemní vody kontaminované fekáliemi** nebo **dusíkatými hnojivy** a **podzemní vody ropného původu**. V některých případech lze vyšší koncentrace amoniakálního dusíku v podzemních vodách s hlubinným oběhem vysvětlit pravděpodobnou chemickou redukcí dusičnanů. Průměrná koncentrace veškerého $\text{N}_{\text{amon.}}$ v pitných vodách podzemního původu z 8 regionů ČR byla $0,09 \text{ mg.l}^{-1}$ a v pitných vodách povrchového původu $0,12 \text{ mg.l}^{-1}$.

Většina **minerálních vod** obsahuje pod 1 mg.l^{-1} amoniakálního dusíku. V **minerálních vodách ropného původu** lze nalézt koncentrace až 100 mg.l^{-1} .

V **povrchových vodách** nepřevyšují koncentrace amoniakálního dusíku obvykle 1 mg.l^{-1} . Například v labské vodě v profilu Hřensko se v roce 2000 pohybovaly koncentrace amoniakálního dusíku od $0,06$ až do $0,84 \text{ mg.l}^{-1}$, s průměrnou hodnotou $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$. Výjimkou jsou velmi znečištěné toky (např. Bílina), kde průměrné koncentrace amoniakálního dusíku převyšují i 10 mg.l^{-1} .

Relativně vyšší koncentrace amoniakálního dusíku lze nalézt ve vodách z rašelinišť. V mořských vodách lze najít ve svrchních vrstvách asi jen desítky $\mu\text{g.l}^{-1}$, avšak ve větších hloubkách až jednotky mg.l^{-1} .

Vysoké koncentrace amoniakálního dusíku lze nalézt ve **splaškových odpadních vodách**, kde se koncentrace pohybují v desítkách mg.l^{-1} . Zdrojem jsou především fekálie (moč) a rozklad dusíkatých organických látek. Obsah je značně variabilní, protože již v kanalizaci dochází k různým biologickým transformacím sloučenin dusíku. Kalová voda z anaerobní stabilizace čistírenských kalů obsahuje až $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$ amoniakálního dusíku.

Mimořádně vysoké koncentrace amoniakálního dusíku lze zjistit v některých průmyslových odpadních vodách a v odpadech ze zemědělství. Např. odpady ze silážování obsahují $N_{\text{amon.}}$ v koncentracích až 400 mg.l^{-1} a močůvka dokonce až $7\,000 \text{ mg.l}^{-1}$. Odpady z nízkoteplotní karbonizace uhlí obsahují řádově jednotky gramů $N_{\text{amon.}}$ v 1 litru. Vysoké koncentrace amoniakálního dusíku obsahují rovněž odpadní vody z kafilérií.

Vlastnosti a význam

Vzhledem k tomu, že volný molekulární NH_3 je těkavý, lze jej odstranit z vody provzdušňováním. Toho se někdy využívá pro odstranění amoniakálního dusíku z odpadních vod s vyššími koncentracemi $N_{\text{amon.}}$. Musí však být zajištěno **silně alkalické prostředí**, aby rovnováha reakce



Provzdušňováním vody s hodnotou pH 10 až 11 lze odstranit 98 % amoniakálního dusíku. Při hodnotě 8 je však účinnost malá, asi 37 %. Nutno však počítat s tím, že NH_3 je ve vodě velmi dobře rozpustný, a proto **odvětrání volného amoniaku je velmi náročné na spotřebu vzduchu**.

Amoniakální dusík je ve vodách za **oxických podmínek nestálý** a velmi **snadno podléhá biochemické oxidaci** (nitrifikaci). Na rozdíl od biochemické oxidace je chemická oxidace poměrně obtížná.

Jediným činidlem, kterým lze ve vodných roztocích snadno oxidovat amoniakální dusík, je **chlor**. Vznikají chloraminy a v závislosti na poměru mezi počáteční koncentrací amoniakálního dusíku a chloru elementární dusík a případně N_2O a dusičnany

Amoniakální dusík působí **velmi toxicky na ryby**, ale nutno mít na zřeteli, že **toxický účinek má nedisociovaná molekula NH_3** , nikoli ion NH_4^+ . **Nedisociovaná molekula totiž snáze proniká buněčnými membránami**. Pokud tedy posuzujeme potenciální **otravu ryb amoniakem**, je bezpodmínečně nutné znát **hodnotu pH a teploty vody** a pomocí tabulky 1 dopočítat koncentraci molekulárního (toxického) NH_3 .

V průběhu otravy ryb amoniakem vystupují do popředí nervové příznaky. Udává se, že nejvyšší přípustná koncentrace nedisociovaného amoniaku pro kaprovité ryby je asi $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro ryby lososovité $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. Hodnota LC_{50} zjištěná v testu akutní toxicity se u kaprovitých ryb pohybuje v rozmezí od $1,0$ do $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Akutní toxicita se snižuje u vod s vysokou koncentrací rozpuštěného kyslíku.

Amoniakální dusík je **z hygienického hlediska velmi významný**, protože je jedním z primárních produktů rozkladu organických dusíkatých látek. Je proto důležitým chemickým indikátorem znečištění podzemních vod živočišnými odpady (**indikátorem fekálního znečištění**), zejména tehdy, pokud dojde k náhlému zvýšení jeho koncentrace. Je však nutno předem vyloučit anorganický původ (hnojiva) nebo jeho vznik rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného původu (vody z okolí rašelinišť).

V koncentracích, v jakých se amoniakální dusík vyskytuje v pitných vodách, nemůže mít přímý vliv na zdraví obyvatelstva. Jeho koncentrace by měla být udržována na co nejnížší úrovni. U **pitné vody** je mezní hodnota pro kation NH_4^+ $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro volný NH_3 nejvyšší mezní hodnota $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve vodě, která má být využita jako **surová voda pro úpravu na vodu pitnou**, jsou to hodnoty od $0,5$ do 3 mg.l^{-1} NH_4^+ v závislosti na technologii, která je při úpravě na vodu pitnou používána (Vyhláška č. 448/2017 Sb.). Pro **chov ryb** (Nařízení vlády č. 71/2003 Sb.) se povoluje koncentrace až $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$, v případě že neexistují nepříznivé důsledky pro rybí populaci, a pro volný amoniak koncentrace do $0,025 \text{ mg.l}^{-1}$.

Dusitany

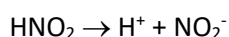
Geneze

Jako **minerály** se dusitany **nevyskytují**. Pokud jsou přítomny ve vodách, vznikají zejména **biochemickou oxidací amoniakálního dusíku** (v první fázi nitrifikace) nebo **biochemickou redukcí dusičnanů** (méně častý případ) a souvisí s genezí těchto prekurzorů. Zvýšené koncentrace dusitanů (až jednotky mg.l^{-1}) se mohou vyskytovat ve vodách v intenzivních chovech ryb, zejména v recirkulačních systémech. V atmosférických vodách jsou dusitany anorganického původu.

Některé **průmyslové odpadní vody** jsou na dusitany velmi bohaté. Jsou to např. odpadní vody z výroby barviv nebo ze strojírenských závodů, kde se používají při obrábění kovů chladicí kapaliny obsahující dusitany. Dalším zdrojem dusitanů v kovoprůmyslu jsou vyčerpané lázně z tzv. popouštění oceli. Dusitany jsou také součástí některých **inhibitorů koroze** a **nemrznoucích kapalin**.

Formy výskytu

Dusitany jsou odvozeny od kyseliny dusité HNO_2 , která patří mezi silné kyseliny a disociuje podle rovnice:



To znamená, že ve vodách s hodnotami pH nad 5 zcela převažují ionty NO_2^- nad nedisociovanou kyselinou. Při hodnotě pH 3,35 jsou obě formy existence zastoupeny v látkovém poměru 1:1. **Komplexační schopnost** dusitanů je malá. Většina dusitanů je ve vodě dobře rozpustná, s výjimkou AgNO_2 .

Z hlediska možnosti provádění různých bilancí je výhodné vyjadřovat koncentraci dusitanů jako dusitanový dusík (N-NO_2^-), a nikoli jako koncentraci iontové formy NO_2^- .

Výskyt ve vodách

Dusitany zpravidla doprovázejí ve vodách dusičnany a formy amoniakálního dusíku. **Vzhledem ke své chemické a biochemické labilitě se vyskytují obvykle ve velmi malých a často jen ve stopových koncentracích.** V **přírodních vodách** mezi anorganickými formami dusíku dusitany **nikdy nedominují**, protože v **oxických podmínkách** jsou rychle transformovány **nitrifikací na dusičnany**. Ve velmi čistých vodách bývají přítomny jen ve stopových množstvích.

Průměrná koncentrace dusitanového dusíku v **pitných vodách podzemního původu** z 8 regionů ČR byla asi $0,004 \text{ mg.l}^{-1}$ (NO_2^- $0,013 \text{ mg.l}^{-1}$) a v pitných vodách povrchového původu asi $0,008 \text{ mg.l}^{-1}$ (NO_2^- $0,026 \text{ mg.l}^{-1}$). Podle údajů z roku 2002 byla průměrná koncentrace dusitanového aniontu **v pitných vodách ČR** $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. **V minerálních vodách** se dusitany obvykle nestanovují, protože jsou většinou v nedokazatelných koncentracích a nemají balneologický význam.

Větší koncentrace dusitanů se vyskytují **ve splaškových odpadních vodách**, a to i přes 1 mg.l^{-1} . Ještě větší koncentrace dusitanů lze nalézt v některých odpadních vodách ze strojírenských závodů (v odpadních vodách z povrchové a tepelné úpravy kovů a obrábění; jde např. o odpadní vody odtékající z některých lázní v kalírnách a z lázní používaných pro oxidaci železných předmětů, tzv. černění). V dílčích odpadních vodách z těchto provozů lze dokázat stovky mg.l^{-1} dusitanového dusíku a ve směsi

všech odpadních vod daného závodu i desítky mg.l^{-1} dusitanového dusíku, což může podstatně ovlivnit jejich celkovou dusíkovou bilanci.

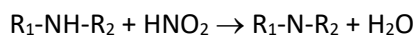
Vlastnosti a význam

Dusitany jsou ve vodách velmi **nestálé**. Mohou být snadno biochemicky i chemicky oxidovány nebo redukovány. Velmi snadná je biochemická oxidace (**nitrifikace**) probíhající ve vodách **v oxických podmínkách**. Na druhé straně přichází **v anoxických podmínkách** v úvahu biologická **denitrifikace** na **molekulový dusík**, resp. **N_2O** . Proto lze dusitany často prokázat v nízkých koncentracích jako meziprodukt chemických a biochemických transformací sloučenin dusíku.

Dusitany vystupují jako **redukční i oxidační činidla**. Silnějšími oxidačními činidly jsou dusitany v kyselém prostředí oxidovány na dusičnany, a naopak mohou být redukovány na NO(g) a v silněji alkalickém prostředí až na NH_4^+ . Při chloraci vody jsou proto zcela eliminovány.

V koncentracích vyskytujících se v podzemních a povrchových vodách jsou dusitany samy o sobě hygienicky nevýznamné. Ve větších koncentracích však způsobují **methemoglobinemii** (viz dusičnany). Náhlý vzrůst dusitanů v podzemních vodách může však indikovat fekální znečištění (dusitany vznikají nitrifikací amoniakálního dusíku). Neočekávaně lze dusitany prokázat ve vodě z čerstvě vybetonovaných studní a v kyslejších vodách stagnujících v zinkových nádobách.

V silně kyselém prostředí může kyselina dusitá reagovat se **sekundárními aminy** za vzniku **N-nitrosoaminů**, z nichž některé se považují za potenciální **karcinogeny**.



Podmínky kyselého prostředí jsou splněny v žaludku, kde mohou sekundární aminy vznikat rozkladem organických dusíkatých látek, při hodnotě pH žaludečních šťáv asi 1,5. Kromě toho může docházet k nitrosaci sekundárních aminů i v neutrálním prostředí, a to bakteriální činností. **Prekurzorem nitrosoaminů** mohou být však také aminokyseliny, amidy, peptidy aj. V gastrointestinálním traktu se mohou proto tvořit rozličné **neidentifikovatelné nitrosoaminy s nenápadným karcinogenním účinkem**. Všeobecně se sice předpokládá, že některé N-nitrososloučeniny mohou být karcinogenní pro člověka (především N-nitrosodimethylamin), avšak jednoznačný epidemiologický důkaz chybí. N-nitrosodimethylamin byl prokázán i v pitné vodě. V Kanadě byla navržena směrná hodnota pro N-nitrosodiethylamin v pitné vodě 9 ng.l^{-1} .

Mezní hodnota dusitanů v **pitné vodě** je $0,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_2^-$ (ČSN 75 7111).

Dusitany působí **toxicky na ryby**⁵. Ukazuje se však, že toxicita dusitanů značně závisí na celkovém složení vody (zásadní význam má **koncentrace chloridů**; se zvyšující se koncentrací klesá toxicita dusitanů). To vysvětluje, že hodnoty LC50 uváděné v literatuře se mohou lišit i řádově. A pokud je třeba potvrdit či vyvrátit otravu ryb dusitany, vždy je třeba znát kromě koncentrace dusitanů ve vodě i koncentraci chloridů.

Podle nařízení vlády č. 71/2003 Sb. je pro **lososové vody** mezní koncentrace dusitanů $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ a $0,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_2^-$ pro kaprové vody.

Dusičnany

Geneze

V minerálech jsou dusičnany obsaženy jen **velmi zřídka**. Ve větším množství se v některých mimoevropských lokalitách vyskytuje dusičnan sodný (**chilský ledek**). Dusičnany vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku. Jsou konečným stupněm rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Dalším zdrojem je hnojení zemědělsky obhospodařované půdy dusíkatými hnojivy. Anorganického původu jsou dusičnany v atmosférických vodách (prekurzorem jsou sloučeniny vznikající při spalování paliv), které mohou být jednou z příčin zvyšujících se koncentrací v povrchových vodách.

Formy výskytu

Kyselina dusičná je silnou jednosytnou kyselinou. Kromě toho mají dusičnany zanedbatelné komplexační vlastnosti, takže ve vodách přichází v úvahu pouze **jednoduchý anion NO_3^-** . Stejně jako u ostatních anorganických sloučenin dusíku je výhodné i u dusičnanů vyjadřovat jejich koncentrace jako dusičnanový dusík N-NO_3^- .

Výskyt ve vodách

Dusičnany se vyskytují téměř ve všech vodách a patří mezi **hlavní čtyři anionty**. Jejich koncentrace v přírodních vodách neustále vzrůstají v důsledku vzrůstajícího počtu obyvatel a zemědělské činnosti. Například v Labi vzrostla průměrná koncentrace N-NO_3^- asi z $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ v roce 1892 na $3,6$ v roce 1976 a až na 5 mg.l^{-1} v roce 1994, což odpovídá desetinásobnému zvýšení ve

⁵ Mechanismus účinku je obdobný jako u teplokrevných organismů. Dusitany pronikají žaberním epitelem do krve, kde se vážou na hemoglobin za vzniku methemoglobinu, který není schopen vázat kyslík. Tím se snižuje transportní kapacita krve pro kyslík. Přítomnost methemoglobinu se projevuje rezavě hnědým zbarvením krve, které je patrné též na žábrách. Vzhledem k tomu, že dusitany se v přírodních vodách vyskytují jen sporadicky, otravy dusitany představují nebezpečí hlavně v recirkulačních systémech, a to v době, kdy není dostatečně zapracovaný biologický filtr a neprobíhá druhá fáze nitrifikace (tj. oxidace dusitanů na dusičnany).

srovnání se stavem na konci devatenáctého století. Obdobná situace je i u stojatých vod. Např. v Černém jezeře na Šumavě vzrostla v období let 1936 až 1986 koncentrace dusičnanů více než pětkrát.

Průměrná koncentrace dusičnanového dusíku v **pitných vodách podzemního původu** v 8 regionech ČR byla $3,92 \text{ mg.l}^{-1}$ ($17,35 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Průměrná koncentrace dusičnanového dusíku v **pitných vodách povrchového původu** v 8 regionech ČR byla $3,26 \text{ mg.l}^{-1}$ ($14,43 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Je však nutné dodat, že v koncentracích dusičnanů jsou značné rozdíly, a že téměř u 10 % vzorků byla překročena koncentrace N-NO_3^- 11 mg.l^{-1} ($48,7 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Podle údajů z roku 2002 byla průměrná koncentrace dusičnanového dusíku v pitných vodách v síti veřejných vodovodů ČR asi $4,34 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ ($44,26 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$).

V podzemních vodách má značný vliv na koncentraci dusičnanů **klimatický a půdní charakter** oblasti. Např. vysoká koncentrace dusičnanů nebo i dusitanů bývá charakteristická pro podzemní vody v oblastech **s borovými lesy**, kde písčité, dobře provzdušněná půda obsahuje ve svrchních vrstvách bakterie schopné fixovat molekulový dusík i nitrifikační bakterie.

Také v okolí **akátových porostů** asimilují bakterie rodu *Rhizobium*, elementární dusík, který je ukládán ve formě různých dusíkatých sloučenin ve všech orgánech akátu. Pod porosty akátu tak vzniká zvláštní druh humusu, který je bohatý na dusíkaté sloučeniny. Ty jsou pak vymývány do podzemních vod, ve kterých lze nalézt koncentraci N-NO_3^- až 20 mg.l^{-1} ($88,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$).

V přírodních vodách se koncentrace dusičnanů mění také v závislosti **na vegetačním období**. V maximální koncentraci se dusičnany nacházejí v podzemních vodách v zimním, tj. mimo vegetačním období, kdy se vyluhují z půdy, protože jsou jen velmi slabě zadržovány v půdním sorpčním komplexu. V letním, tj. vegetačním období jsou naopak z vody odčerpávány vegetací. Maxima a minima závisí také na způsobu obdělávání půdy.

Minerální vody jsou na dusičnany chudé a vzhledem k velmi nízkým koncentracím se často ani nestanovují. Nacházejí se buď **stopové koncentrace** nebo koncentrace N-NO_3^- nejvýše v jednotkách mg.l^{-1} . Výjimkou jsou některé minerální vody Františkových Lázní, např. pramen Glauber IV obsahuje $18,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a pramen Žofie 11 mg.l^{-1} dusičnanového dusíku.

Vlastnosti a význam

Dusičnany jsou konečným produktem mineralizace organicky vázaného dusíku a za oxických podmínek jsou stabilní. Za anoxických podmínek však podléhají denitrifikaci za vzniku elementárního dusíku, resp. oxidu dusného. O biochemické denitrifikaci bylo pojednáno v úvodu.

Kromě biochemické redukce je za určitých podmínek možná i **chemická redukce**, která může probíhat ve vodě působením Fe^{II} ve formě oxidu nebo hydroxidu, zpravidla v alkalickém prostředí. Dále

je možná redukce i dalšími kovy (např. Cd, Zn, Al) nebo amoniakálním dusíkem, hydroxylaminem a některými organickými látkami.

Sorpční schopnost dusičnanů je v porovnání s kationtem NH_4^+ **malá**. Proto snadno pronikají půdním sorpčním komplexem, ve kterém jsou jen málo zadržovány, mohou pronikat půdou i do vzdálených míst a kontaminovat podzemní vody.

Dusičnany samy o sobě jsou **málo škodlivé**. Mohou však škodit nepřímo tím, že se v gastrointestinálním traktu mohou **redukovat bakteriální činností na toxičtější dusitany**. Pokud dusičnany nejsou redukovány na dusitany, vylučují se poměrně rychle močí.

Dusitany reagují s hemoglobinem na **methemoglobin, který v krvi nemá schopnost přenášet kyslík**. Problém vzniká především **u kojenců asi do 3 měsíců** (ojedinělé případy se vyskytují i u dospělé populace). Důvodem větší citlivosti kojenců vůči dusičnanům je fakt, že krev kojenců obsahuje tzv. **fetální hemoglobin (hemoglobin F)**, který je **přeměňován na methemoglobin snáze** než **hemoglobin A** obsažený v krvi starších dětí a dospělých. Kromě toho **enzymový oxidačně-redukční systém** katalyzující **zpětnou redukci methemoglobinu na hemoglobin** má u **kojenců menší aktivitu**.

První případy dusičnanové alimentární methemoglobinaemie⁶ byly popsány v USA v roce 1945. Onemocnění má většinou lehký průběh a po výměně vody pro přípravu potravy kojencům se zdravotní stav dítěte sám upraví. Avšak při mimořádně vysokých koncentracích methemoglobinu může dojít k úmrtí. Vzniku onemocnění je nutno předcházet důsledným používáním nezávadné pitné vody k přípravě umělé výživy kojenců v uvedeném rizikovém věkovém období.

Dalším negativním rysem dusičnanů je jejich nepřímá toxicita spočívající v tom, že mohou být **prekurzory dusitanů**, které reagují v gastrointestinálním traktu s aminy za vzniku N-nitrosoaminů.

Denní dávka dusičnanů přijatá s pitnou vodou by z hlediska prevence methemoglobinemie neměla překročit **100 mg NO_3^-** . To znamená, že při průměrné spotřebě vody 2 litry na obyvatele za 1 den by neměla být koncentrace dusičnanů větší než **50 mg.l⁻¹ NO_3^-** .

Směrnicová hodnota Světové zdravotnické organizace pro dusičnanový dusík N-NO_3^- v pitné vodě je **10 mg.l⁻¹**, což odpovídá přibližně **50 mg.l⁻¹ NO_3^-** . V požadavcích na jakost pitné vody v ČR se uvádí mezní hodnota NO_3^- **50 mg.l⁻¹**.

Dusičnany jsou pro ryby slabě jedovaté. Jako nejvyšší přípustná koncentrace NO_3^- pro kapra se udává hodnota **80 mg.l⁻¹ (N-NO_3^- 18 mg.l⁻¹)** a pro pstruha duhového **20 mg.l⁻¹ NO_3^- (N-NO_3^- 4,5 mg.l⁻¹)**.

⁶ Onemocnění popsané výše se nazývá **dusičnanová alimentární methemoglobinaemie**. Projevuje se v oblastech, kde pitná voda obsahuje velké množství dusičnanů, pokud se používá k přípravě potravy kojencům. Toto onemocnění však může být vyvoláno i nadměrnými dávkami některých léčiv (např. sulfoamidů) a některými organickými látkami (např. nitrobenzenem, anilinem, naftoly aj.), a byly též popsány případy, kde byla methemoglobinaemie vyvolána pokrmami připravovanými z **rané (rychlené) zeleniny**, ve které jsou mnohdy vysoké koncentrace dusičnanů.

Toxické a letální účinky se projevují teprve při koncentracích NO_3^- nad 1000 mg.l^{-1} ($226 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$). Pro vodárenské toky platí mezní hodnota $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$.

Dusík a azoxid

Zdrojem **molekulového dusíku** (N_2) ve vodách je převážně **dusík atmosférický**. Dusík se však může tvořit přímo ve vodě nebo v půdě **biochemickými denitrifikačními pochody z dusičnanů**. Ačkoliv je dusík ve vodě méně rozpustný než kyslík, je jeho koncentrace v povrchových vodách větší než koncentrace kyslíku v důsledku jeho **většího parciálního tlaku v atmosféře**.

Dusík rozpuštěný ve vodě je v široké oblasti hodnot pH a oxidačně-redukčního potenciálu stabilní a nepodléhá chemickým přeměnám. Avšak některé bakterie (např. *Clostridium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*) a některé sinice (např. *Anabena*, *Nostoc*) jsou schopné fixovat elementární dusík s tím, že uvnitř buňky za striktně anaerobních podmínek redukuje N_2 na amoniakální dusík. Amoniakální dusík může pak být inkorporován do biomasy.

Dusík ve vodě nemá hygienický ani technický význam. Proto se jeho obsah ve vodě nestanovuje.

Azoxid (N_2O) vzniká spolu s dusíkem **denitrifikačními pochody**. Jeho chemická struktura je $\text{N}=\text{N}=\text{O}$, takže se **chemicky nejedná o oxid dusný**, ale správný název je **azoxid**.

Hlavním producentem azoxidu je **zemědělství** (přes 80 %) a na druhém místě, pokud jde o jeho zdroje, jsou emise vznikající při **spalování paliv**. Vzniká však také **při biologickém čištění odpadních vod** spojeném s odstraňováním nutrientů kombinací nitrifikace a denitrifikace a rovněž při denitrifikačních pochodech v sedimentech nádrží a jezer. Koncentrace azoxidu v atmosféře vzrůstá ročně asi o 0,2 % až 0,3 %.

Azoxid nemá sice ve vodách **žádný hygienický ani technický význam**, avšak **příspěvá k rozrušování ozonové vrstvy ve stratosféře**, a proto se jeho vzniku věnuje zvýšená pozornost.

Kyanidy

Geneze

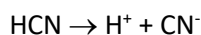
Pokud se kyanidy ve vodách vyskytují, jsou obvykle antropogenního původu⁷. Jsou obsaženy v různých odpadních vodách, především z povrchové úpravy kovů, tepelného zpracování uhlí a výroby karbidu vápenatého. Komplexní kyanidy Fe mohou být součástí odpadních vod z fotografického

⁷ Přírodní původ může výjimečně přicházet v úvahu, pokud některé rostlinné glykosidy obsahující skupinu CN (např. amygdalin) uvolní tuto skupinu do prostředí při biologické hydrolýze. Rostliny obsahující kyanogenní glykosidy uvolňují HCN do atmosféry. Kyanovodík mohou produkovat také některé řasy a bakterie. Tyto zdroje mohou být příčinou stopových koncentrací kyanidů v prostředí.

průmyslu. Také některé odpady ze strojírenských provozů obsahují kyanidy, stejně jako některé odpady z organických syntéz. Dalším zdrojem komplexních kyanidů mohou být posypové soli, kam jsou hexakynoželeznaté sloučeniny přidávány jako protispékací přísady v množství asi 75 mg CN⁻ na 1 kg.

Formy výskytu

Kyanidy se mohou ve vodách vyskytovat buď jako **jednoduché** nebo **komplexní**. Součet obou forem tvoří celkové (veškeré) kyanidy. Z jednoduchých kyanidů přichází v úvahu anion CN⁻ nebo nedisociovaná HCN. Protolytická rovnováha se ustavuje podle rovnice:



Kyselina kyanovodíková patří mezi slabé kyseliny. V neutrálním a kyselém prostředí dominuje v roztoku nedisociovaná molekula HCN. Anion CN⁻ převažuje teprve při hodnotách pH asi nad 9,2. Kyselina kyanovodíková je těkavá a lze ji z roztoku vytěsnit pouhým provzdušňováním již ze slabě kyselého prostředí. Proto odvětrávání HCN může být jedním z procesů podílejících se na úbytku kyanidů z přírodních vod (kromě biochemické a chemické hydrolýzy).

Anion CN⁻ má velkou schopnost koordinovat se jako ligand a vytvářet komplexní kyanidy. Stabilita komplexů kovů je různá. **Nejstabilnější** jsou hexakynoželeznatany [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻, hexakynoželezitany [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ a komplexní kyanidy kobaltu a zlata. Naopak **poměrně málo stabilní** jsou kyanokomplexy [Zn(CN)₄]²⁻, [Cd(CN)₄]²⁻. Mezi **středně stabilní** lze zařadit např. komplex [Ni(CN)₄]²⁻.

Stabilita tetrakyanozinečnanu a tetrakadebnatanu je tak nízká, že ve zředěných roztocích jsou téměř zcela disociovány a chovají se spíše jako **jednoduché kyanidy**.

Různá stabilita komplexních kyanidů přináší některé analytické problémy. Mezi celkové kyanidy patří jednoduché a komplexně vázané kyanidy včetně organických sloučenin obsahujících skupinu CN, které za podmínek stanovení uvolňují HCN.

Kromě **veškerých kyanidů** lze analyticky odlišit tzv. **snadno uvolnitelné kyanidy**, ze kterých lze uvolnit HCN při hodnotě pH 4. Jde o jednoduché kyanidy a kyanokomplexy s nízkými konstantami stability (např. Zn, Cu, Cd). Kyanokomplexy s vysokými hodnotami konstant stability se při tomto postupu nerozkládají (např. Fe a Co). Z uvedených důvodů existuje řada analytických modifikací, z nichž každá má určité přednosti nebo nedostatky, a proto nelze k analýze doporučit jediný postup.

Snadno uvolnitelné kyanidy a volné kyanidy jsou z analytického hlediska v podstatě synonyma. Jestliže je z hydrochemického hlediska zapotřebí odlišit formy HCN a CN⁻ od forem komplexních, lze doporučit již uvedený termín „jednoduché kyanidy“. Výsledky stanovení koncentrace kyanidů ve vodách se vyjadřují obvykle v mg.l⁻¹ CN⁻.

Výskyt ve vodách

V neznečištěných přírodních vodách se kyanidy nevyskytují. Jejich přítomnost prokazuje antropogenní znečištění přírodních nebo užitkových vod některými průmyslovými odpadními vodami nebo kaly.

Odpadní vody z tepelného zpracování uhlí mohou obsahovat i stovky mg CN^- v 1 litru. V odpadních vodách z galvanoven používajících kyanidové procesy může koncentrace kyanidů značně kolísat, podle provozních podmínek od desítek až po stovky mg.l^{-1} v závislosti na složení lázní, oplachové technice a výnosu elektrolytu z lázní. Některé vody z fotografického průmyslu obsahují hexakvanoželeznatany v koncentracích řádově v jednotkách mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Jednoduché kyanidy ve vodách **nejsou příliš stabilní**. Podléhají jednak chemické hydrolýze a jednak biochemické degradaci. Při biologickém čištění v aktivaci nebo na biologických kolonách lze po adaptaci čistit i odpadní vody obsahující více kyanidů než 100 mg.l^{-1} .

V přírodních vodách je nutné počítat i s **fotochemickým rozkladem komplexních kyanidů**, který vede k **uvolňování jednoduchých kyanidů**, a tím ke **zvyšování toxicity**.

Z hydrochemického a technologického hlediska jsou důležité procesy, které eliminují právě tyto jednoduché kyanidy jejich oxidací. Tento proces probíhá obvykle přes kyanatany. K **oxidaci** lze v technologii vody využít **chlor**, **peroxid vodíku** nebo **ozon**

V technologii vody je důležitá **oxidace kyanidů chlorem**, která se používá např. při čištění odpadních vod z galvanoven. Oxidace kyanidů chlorem až na dusík je při malém nadbytku chloru ukončena během několika minut. Tímto způsobem lze **zneškodnit volné a málo stabilní kyanidy Zn, Cd a Cu**. Kyanonikelnatany jsou oxidovatelné jen po delší době a při přebytku chloru. **Komplexní kyanidy Fe a zejména Co nelze tímto způsobem za běžných provozních podmínek v podstatě rozrušit**.

Jednoduché kyanidy jsou **velmi toxické**. **Toxicita komplexních kyanidů závisí na jejich konstantě stability**. Je způsobena odštěpitelným podílem HCN. Komplexní kyanidy s nízkými hodnotami konstant stability mohou být skoro stejně toxické jako kyanidy jednoduché. Naopak komplexní kyanidy s vysokými konstantami stability jsou nejvýše slabě toxické. Mezi silně toxické se počítají HCN, CN^- a komplexní kyanidy Cd, Zn. Mezi středně toxické komplexní kyanidy Ni, popř. Cu a mezi slabě toxické kyanidy Fe^{II} , Fe^{III} a Co.

Na slunečním světle mohou **komplexní kyanidy** podléhat **fotochemickému rozkladu** a uvolňovat HCN. Například roztoky hexakvanoželeznatanů a hexakvanoželezitanů po expozici slunečnímu světlu vykazovaly podstatně vyšší toxicitu, než vzorky uchovávané ve tmě. To může být významné pro vypouštění odpadních vod obsahujících komplexní kyanidy do recipientu.

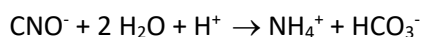
Kyanidy působí toxicky i na ryby a ostatní vodní organismy. Toxická je především nedisociovaná molekula HCN, která prochází buněčnými membránami snáze než záporně nabitý ion CN^- . **Toxicita nezávisí proto na koncentraci veškerých kyanidů, ale na koncentraci jednoduchých (volných) kyanidů.** Toxicita se projevuje již v koncentračním rozmezí asi od $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ do 1 mg.l^{-1} . Doporučuje se, aby **koncentrace snadno uvolnitelných kyanidů nepřekročila $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$.** Se **vzrůstající hodnotou pH** toxicita kyanidů klesá, protože se **snižuje podíl nedisociované HCN.** **Mechanismus toxicity** kyanidů spočívá v inhibici dýchacích enzymů, **cytochromoxidázy**. V důsledku inhibice cytochromoxidázy dochází k přerušení dýchacího řetězce. Díky tomu kyslík nemůže přecházet z krve do tkání a dochází k překysličení krve, což se projevuje jasně červeným zbarvením krve a žaber.

V požadavcích **na jakost pitné vody** v ČR je uvedena nejvyšší mezní hodnota pro kyanidy (CN^-) $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro stolní vodu $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$. Mezní hodnota pro koncentraci veškerých kyanidů (CN^-) ve vodárenských tocích je $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Kyanatany

Kyanatany (OCN^-) přítomné ve vodách **nejsou přírodního původu**. Vznikají při chemickém čištění kyanidových odpadních vod oxidací chlorem, ozonem a peroxidem vodíku nebo při biologickém čištění odpadních vod obsahujících kyanidy. V rozmezí obvyklých hodnot pH přírodních a užitkových vod jsou kyanatany přítomny ve vodě převážně jako anion CNO^- .

V alkalickém prostředí jsou poměrně stálé, v neutrálním a kyselém prostředí podléhají hydrolýze podle rovnice:



Kyanatany jsou asi tisíckrát méně toxické než volné kyanidy (proto se při zneškodňování kyanidových vod oxidací převádějí kyanidy obvykle jen na kyanatany, aby se ušetřilo oxidační činidlo). Zbytkové koncentrace kyanatanů podléhají pak v recipientu chemické a biologické hydrolýze.