

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí (B1601)

Studijní obor: Ochrana životního prostředí (1604R007)



Eva Tobolková

**Porovnání chemické spotřeby kyslíku a celkového organického uhlíku
pro stanovení organických látek ve vodě**

Comparison of chemical oxygen demand and total organic carbon for the
determination of organic carbon content in water

Bakalářská práce

Školitel: RNDr. Jana Načeradská, Ph.D.

Praha, 2022

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a všechny použité prameny jsou řádně uvedeny v seznamu. Předložená tištěná verze je totožná s elektronickou verzí. Tato práce ani její podstatná část nebyla použita k získání jiného akademického titulu.

V Praze dne

.....

Podpis

Poděkování:

Mé poděkování patří RNDr. Janě Načeradské, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

Abstrakt

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a celkový organický uhlík (TOC) jsou stanovení, která se používají k sumárnímu zhodnocení organického znečištění vod. Tato stanovení však neposkytují stejné informace o obsahu organických látek ve vodách. CHSK je oxidační metoda a různé látky na toto stanovení reagují odlišně. TOC je jako ukazatel organického znečištění přesnější. Pro vody s různým složením se proto jejich poměr bude lišit. Tato práce se zaměřuje na zhodnocení výhod a nevýhod stanovení CHSK a TOC a porovnání jejich poměrů u vod s různým složením. Cílem práce také bylo určit, zda je u různých typů vod vhodné zavedení koeficientů pro přepočítání CHSK a TOC. Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že stanovení TOC poskytuje přesnější informace o obsahu organického znečištění ve všech typech vod. Stanovení CHSK dichromanovou metodou má význam u odpadních vod, a to zejména kvůli odhadu podílu rozložitelného znečištění. Poměr CHSK/TOC pro komunální vody je díky jejich podobnému složení poměrně stabilní a stanovení přepočítávacího koeficientu je zřejmě možné. U průmyslových odpadních vod toto neplatí, jelikož se hodnoty poměru liší v rámci jednoho, ale i v rámci různých odvětví. Pro přírodní vody prakticky neexistují studie, které by zároveň poskytovaly hodnoty poměru CHSK/TOC a informace o složení těchto vod. Lze však konstatovat, že se hodnoty poměru na různých lokalitách významně liší, což je pravděpodobně způsobeno rozdílností organického složení vod.

Klíčová slova: chemická spotřeba kyslíku, celkový organický uhlík, organické látky, poměr CHSK/TOC, přírodní vody, odpadní vody

Abstract

Chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) are determinations that are used to summarize the organic pollution of waters. However, these determinations do not provide the same information about the content of organic substances in waters. COD is an oxidation method and different substances react differently to this determination. TOC is more accurate as an indicator of organic pollution. Therefore, their ratio will be different for waters with different compositions. This work focuses on evaluating the advantages and disadvantages of determining COD and TOC and comparing their ratios in waters with different compositions. The goal of the work was also to determine whether it is appropriate to introduce coefficients for converting COD and TOC for different types of water. Based on the literature search, it was found that the determination of TOC provides more accurate information on the content of organic pollution in all types of water. The determination of COD by the dichromate method is important for wastewater, mainly due to the estimation of the proportion of degradable pollution. The COD/TOC ratio for municipal waters is relatively stable due to their similar composition, and the determination of the conversion coefficient is possible. This does not apply to industrial wastewater, as the values of the ratio differ within one, but also within different sectors. For natural waters, there are practically no studies that would simultaneously provide COD/TOC ratio values and information on the composition of these waters. However, it can be stated that the values of the ratio differ significantly in different locations, which is probably caused by the difference in the organic composition of the waters.

Key words: chemical oxygen demand, total organic carbon, organic substances, COD/TOC ratio, natural waters, wastewater.

Obsah

1.	ÚVOD	7
1.	ORGANICKÉ LÁTKY VE VODÁCH.....	8
1.1	ORGANICKÉ LÁTKY PŘÍRODNÍHO PŮVODU.....	8
1.2	ORGANICKÉ LÁTKY ANTROPOGENNÍHO PŮVODU	10
2.	METODY MĚŘENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK VE VODÁCH.....	12
2.1	BIOCHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU	12
2.2	CHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU (CHSK).....	13
2.2.1	Oxidace dichromanem draselným	16
2.2.2	Oxidace manganistanem draselným	19
2.3	CELKOVÝ ORGANICKÝ UHLÍK (TOC)	20
3.	SROVNÁNÍ METOD CHSK A TOC	22
4.	VZTAH MEZI CHSK A TOC	23
4.1	VZTAH MEZI CHSK A TOC U ODPADNÍCH VOD	23
4.2	VZTAH CHSK A TOC U PŘÍRODNÍCH VOD	31
5.	ZÁVĚR.....	36
6.	POUŽITÁ LITERATURA	38

1. Úvod

Organické látky jsou nedílnou součástí života na Zemi a můžeme je nalézt ve všech zemských sférách. Tato práce se zabývá přítomností organických látek ve vodním prostředí a jejich detekci pomocí sumárních parametrů chemické spotřeby kyslíku a celkového organického uhlíku.

Organické látky z hlediska původu dělíme na přírodní a antropogenní. Přírodní organické látky ve vodách jsou hlavně huminové látky a produkty organismů, zejména řas a sinic. Antropogenní organické látky pocházejí z činnosti člověka. Lidstvo vyrábí celou řadu nových organických látek, které se v přírodě nikdy dříve nevyskytovaly. Příkladem takových organických látek mohou být například pesticidy, což jsou látky používané k ochraně rostlin před škůdci za účelem vyššího výtěžku. Při splachu ze zemědělské půdy se tyto látky mohou dostat až do zdrojů pitné vody, kde znesnadňují její úpravu. Antropogenní organické látky vytvářejí nové výzvy i pro čistírny odpadních vod, jelikož konvenčními způsoby není možné všechny tyto látky odstranit. Neodstraněné látky se pak dostávají do povrchových vod, kde mohou mít důsledky na organismy žijící ve vodách, či kyslíkový režim vod. Abychom měli kontrolu nad obsahem organických látek ve vodách, byly vyvinuty souhrnné parametry, které jejich obsah kvantifikují.

Prvním parametrem je chemická spotřeba kyslíku (CHSK), který udává množství organických látek v kyslíkových ekvivalentech. Parametr CHSK kvantifikuje téměř veškeré organické znečištění bez ohledu na to, zda je biologicky rozložitelné či nikoliv. Biologicky rozložitelné organické látky jsou naopak kvantifikovány pomocí parametru biochemické spotřeby kyslíku (BSK). Druhým hojně využívaným parametrem pro stanovení množství organických látek je celkový organický uhlík (TOC), který kvantifikuje množství uhlíku v organických sloučeninách. Oba tyto parametry tedy udávají jiné informace o organických látkách.

V minulosti bylo preferovaným způsobem stanovení organických látek ve vodách stanovení CHSK kvůli jeho jednoduchosti a cenové dostupnosti. V posledních letech však začíná být stanovení TOC dostupnější a ukazují se jeho pozitivní stránky oproti stanovení CHSK. Jako reálný ukazatel koncentrace organických látek je TOC přesnější. I přesto je v české legislativě stále preferovaným stanovením CHSK. U pitných vod je to konkrétně manganistanová metoda, u odpadních vod metoda dichromanová. Stanovení TOC se u pitných vod provádí pouze několikrát do roka v rámci úplného rozboru pitné vody, přitom jeho hodnota vypovídá o obsahu organických látek daleko více než hodnota $CHSK_{Mn}$. Protože stanovení CHSK je nejen v našich podmínkách lépe zavedeno, ale zároveň se pozvolna prosazuje i stanovení TOC, existuje snaha o nalezení přepočítávacího vztahu CHSK z TOC. Je ale diskutabilní, zda je takové vztahy možné nalézt a pokud ano, pro které typy vod.

Tato práce si klade za cíl zhodnotit výhody a nevýhody použití parametrů CHSK a TOC pro stanovení organických látek ve vodách. Dalším cílem je porovnat poměry CHSK a TOC u vod s různým složením a určit, zda lze pro různé typy vod stanovit konkrétní poměr či jeho rozsah a zda je vhodné zavedení koeficientů pro přepočítání CHSK a TOC.

1. Organické látky ve vodách

Organické látky jsou nedílnou součástí chemismu vod. Jedná se jak o látky přirozeně se vyskytující, tak o látky, které se do vod dostávají lidskou činností. Jelikož existuje pouze tenká hranice mezi zemskými sférami, je mnohdy nemožné zabránit unikání nežádoucích látek do vodního prostředí. Organické látky mohou ovlivňovat vlastnosti vod jako jsou barva, pach a chuť, pěnivost nebo povrchový film na hladině. Některé přítomné látky mohou dokonce vykazovat karcinogenní, alergenní, mutagenní či teratogenní vlastnosti (Pitter, 2009). Abychom měli kontrolu nad obsahem těchto často nebezpečných či nežádoucích látek ve vodě, byla zavedena stanovení, kterými se tyto substance ve vodách monitorují.

1.1 Organické látky přírodního původu

Pro přírodní organické látky ve vodách se často používá zkratka NOM (Natural Organic Matter). NOM se z hlediska velikosti částic dělí na nerozpuštěné (Particuled/Suspended Organic Matter – POM/SOM) a rozpuštěné (Dissolved Organic Matter – DOM). Velikostní hranice mezi rozpuštěnými a nerozpuštěnými částicemi byla stanovena na 0,45 mikrometry. Mezi POM/SOM, tedy částice větší než 0,45 mikrometrů, řadíme zejména mikroorganismy a jejich části. Rozpuštěné organické látky (DOM) jsou velmi komplexní skupinou sloučenin, do které patří směs aromatických a alifatických struktur s mnoha typy funkčních skupin. Podle původu se tyto látky dělí na allochtonní, tedy ty, které se do vodního prostředí dostávají z prostředí okolního, a autochtonní, které ve vodě přímo vznikají (Pivokonský, 2020). Konkrétněji, mezi allochtonní organické látky je možno zařadit výluhy z půd a sedimentů, mezi autochtonní pak látky vznikající životní činností organismů a bakterií.

Z hlediska organických látek produkovaných organismy jsou největší skupinou látky produkované řasami a sinicemi označované zkratkou AOM (algal organic matter). AOM se dělí do dvou skupin na tzv. EOM (extracelulární organické látky) a IOM (intracelulární organické látky). Extracelulární organické látky jsou látky produkovány sinicemi, řasami a mikroby během jejich životních cyklů. Jde o látky nízkomolekulární i vysokomolekulární na bázi sacharidů, peptidů, aminokyselin, uronových kyselin, polyfenolů, hydroxamových kyselin aj. Intracelulární organické látky jsou látky uvolňující se z organismů při jejich odumírání a rozkladu (Pitter, 2009).

Výskyt řas a sinic v přírodních vodách je úzce spojen s pojmem eutrofizace. Eutrofizace je proces obohacování vod o živiny, zejména tedy dusík a fosfor. Zvýšení koncentrací živných minerálních látek vede k zvýšení biologické produkce, a nežádoucímu zarůstání vodního biotopu, změnám v ekosystému, kyslíkovém režimu a koloběhu látek. Takto vyživená povrchová voda je nezávadná, dokud se v ní nezačnou vyskytovat bakterie, sinice, řasy a živočichové, jejichž biologickou činností začne kvalita vody upadat (Ambrožová, 2003). Problematický je také výskyt sinic, které produkují sekundární metabolity zvané cyanotoxiny. Toxicita těchto látek organického původu je vyšší než například u toxinů vylučovaných vyššími rostlinami či houbami. Mohou způsobovat poruchy zažívacího traktu, respirační alergické reakce či kontaktní dermatitidy a onemocnění jater (Maršálek et al., 2000).

Výluhy ze sedimentů a půd se vyplavují především huminové látky (Pitter, 2009). Tyto látky patří mezi důležitou složku půdy. Vznikají biologickým a chemickým rozkladem převážně rostlinných, ale i živočišných zbytků (Stevenson, 1994). Z půd, rašelinišť a dnových sedimentů přecházejí rozpustné podíly humusu do povrchových vod, kde tvoří významnou část látek organického původu. Kolik huminových látek, a o jakém složení se do vody dostane, záleží na druhu půdy v povodí, hodnotách pH půd a na složení půdních minerálních látek a výměnných kationtů (Hayes & Clapp, 2001). Ve vodě se huminové látky mohou vyskytovat jako jednotlivé molekuly, nebo se mohou slabými vazebnými interakcemi spojovat do supramolekulárních struktur (Piccolo, 2001). Mohou se vyskytovat i ve formě micelárních koloidů (Wershaw et al., 1990). Většina autorů rozlišuje 3 skupiny huminových látek, a to huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy. Huminové kyseliny nejsou rozpustné ve vodě za kyselých podmínek, ale stávají se rozpustnými při vyšších hodnotách pH. Fulvokyseliny jsou rozpustné ve vodě při všech hodnotách pH. Huminy nejsou rozpustné ve vodním prostředí při jakékoli hodnotě pH (Edwards, 1985). Ve vodách se proto vyskytují zejména rozpustnější fulvokyseliny, méně pak huminové kyseliny. Z hlediska složení se jedná o látky, které mají aromatický charakter a řadí se do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Mezi typické funkční skupiny přítomné ve struktuře patří především hydroxylové a karboxylové skupiny, méně pak skupiny methoxylové a karbonylové. Fulvokyseliny obsahují až dvakrát více karboxylových skupin než huminové kyseliny. Tyto skupiny mají kyselý charakter, což způsobuje, že jsou fulvokyseliny výrazně kyselejší než kyseliny huminové. Záleží také na poloze karboxylových skupin, zásadní vliv na kyselost vykazují substituenty v poloze *ortho* vůči karboxylové skupině. Kyselost huminových látek je ovlivněna také polaritou, u které platí, že čím je vyšší, tím je vyšší i kyselost látek. Fulvokyseliny se od huminových kyselin liší také v elementárním složení, což je naznačeno v **tabulce 1** (Pivokonský et al., 2010). Vody obsahující huminové látky se vyznačují charakteristickým zabarvením, to bývá nejčastěji žluté až žlutohnědé. Toto zbarvení je způsobeno přítomností ve vodě dobře rozpustných

fulvokyselin. Nerozpustné huminy mají černou barvu a rozpustnější huminové kyseliny jsou tmavohnědé. Barva vody také závisí na hodnotě pH, čím je voda zásaditější, tím výraznější barvu má. Je to způsobeno vyšším stupněm disociace karboxylových skupin (Pitter, 2009).

Tabulka 1: Elementární složení huminových látek (Pivokonský et al., 2010)

Prvek	Fulvokyseliny	Huminové kyseliny
C/%	46-55	50-57
O/%	37-50	34-38
H/%	4-5	4-6

1.2 Organické látky antropogenního původu

Část organických látek přítomných ve vodách pochází z antropogenní činnosti, tedy z činnosti prováděné člověkem. Mezi nejčastější organické antropogenní kontaminanty vody patří:

- Organické polutanty pocházející z průmyslové činnosti,
- Pesticidy pocházejících ze zemědělství či jiného zdroje,
- Organické látky vzniklé nezáměrně při procesu spalování nebo spalování organických materiálů, např. polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU),
- Nově vznikající organické látky během procesu čištění pitné vody (Tsuchiya, 2010).

V přírodních vodách tvoří antropogenní organické látky oproti organickým látkám přírodního původu pouze malý zlomek znečištění. Jejich dopad na životní prostředí a lidské zdraví ale může být mnohem výraznější. Nejčastěji se tyto látky vyskytují ve formě tzv. mikropolutantů. Mikropolutanty se označují sloučeniny, které jsou v životním prostředí detekovány v rozmezí koncentrací od $\mu\text{g/L}$ do ng/L . Obecně jsou jako mikropolutanty označovány syntetické chemikálie (Hollender et al., 2008). Podle funkce či průmyslového využití mohou být mikropolutanty rozděleny do následujících skupin: endokrinní disruptory (EDC), léčiva a produkty osobní péče (PPCP), povrchově aktivní látky, pesticidy, syntetické vůně, zpomalovače hoření, průmyslová aditiva a produkty jejich transformace (Yang et al., 2014).

Lidská populace narůstá a s ní narůstají nároky na množství pitné vody. Pitná voda se upravuje buď z podzemních vod nebo z vod povrchových. Podzemní voda se jako zdroj pitné vody používá zejména v oblastech s nedostatkem povrchových vod, nebo pokud jsou tyto vody silně znečištěné. Z hlediska kvality je stabilnější a většinou nevyžaduje velké úpravy (Schmoll et al., 2006). Toto neplatí pro vody povrchové, jelikož do těchto vod se vypouští vyčištěné odpadní vody.

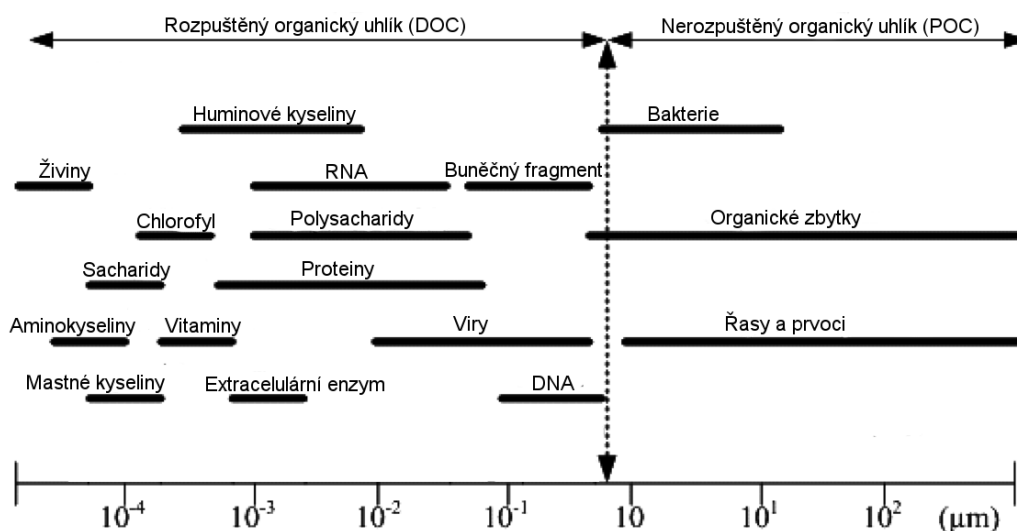
Pojem vyčištěné však není vždy stoprocentně pravdivý. V posledních letech přicházejí výzvy v podobě nových znepokojujících organických chemikálií, do kterých patří například již zmíněné endokrinní disruptory, či PPCP. Tyto chemikálie často procházejí čistírnami odpadních vod bez omezení až do povrchových vod, kde mohou mít vliv na celé vodní ekosystémy (Hollender et al., 2008). Výskyt mikropolutantů, zejména endokrinních disruptorů ve vodním prostředí může mít za následek narušení endokrinního systému vodních živočichů. Při čištění odpadních vod v čistírnách nedochází k úplnému odbourávání estrogenních látek, například 17 α -ethinylestradiolu, který je součástí antikoncepčních pilulek. Residua těchto látek se dostávají do povrchových vod a u samců ryb mohou způsobovat produkci samičích proteinů, díky kterým dochází k dozrávání oocytů. U samčích jedinců produkce těchto látek způsobuje vývoj vajíček ve varlatech, tento proces je nazýván feminizace (Kid et al., 2007).

U organických látek přinášejících do vod lidskou činností je velmi důležité také hledisko rozložitelnosti. Je nutné rozlišovat látky podléhající biologickému rozkladu ve vodách nebo při čištění odpadních vod a látky biologicky rezistentní. Biologicky rezistentními látkami jsou například polyhalogenované organické látky, polyaromatické uhlovodíky, některé pesticidy či komplexotvorné látky. Znečištění vod biologicky rezistentními látkami je nežádoucí, jelikož těžko podléhají biologickým procesům v podzemních a povrchových vodách a mohou se dostat až do vody pitné (Pitter, 2009).

Jak již bylo zmíněno, velké množství organických látek se do vodního prostředí dostává z odpadních vod. Nároky na vyčištěnou vodu z ČOV se sice stále zpřísňují, ale i přesto se znečištění do vod dostává. Může tomu tak být například vypouštěním odpadních vod z odlehčovací komory či zcela nečištěných odpadních vod. Navíc konvenční způsoby čištění odpadních vod nejsou schopny vyčistit všechny vodu kontaminující látky (Shon et al., 2006). Pro organické látky nacházející se v odpadních vodách byla vymezena zkratka EfOM (effluent organic matter). EfOM zahrnuje podle Drewese & Foxe (1999) tři hlavní skupiny organických látek:

1. Přírodní organické látky (NOM) pocházející ze zdrojů pitné vody.
2. Rozpustné mikrobiální produkty (SPMs) produkované během biologického čištění odpadních vod.
3. Syntetické organické látky vznikající během domácího užívání, čištění odpadních vod nebo jako vedlejší produkty dezinfekce vod.

Na **obrázku 1** je znázorněno typické složení organických látek přítomných v odpadních vodách. Hlavními makromolekulami jsou polysacharidy, proteiny, lipidy, nukleové kyseliny a huminové látky (Levine et al., 1985). POC zahrnuje zooplankton, řasy, bakterie a organické zbytky rostlin a živočichů. Frakce POC může být z vody jednoduše oddělena separačními procesy, u frakce DOC je odstranění složitější (Shon et al., 2006).



Obrázek 1: Typické organické složky při biologickém čištění odpadních vod a velikostní rozsahy. Převzato z Schon et al., 2006, upraveno.

2. Metody měření organických látek ve vodách

Organických látek se v povrchových vodách vyskytuje velké množství a jednotlivé látky se často vyskytují ve velmi nízkých koncentracích. Pro jejich snadnou detekci jsou používány komplexní ukazatele, udávající celkovou koncentraci organických látek. Hlavními ukazateli organického znečištění vod jsou ukazatele biochemická spotřeba kyslíku (BSK), udávaná zpravidla jako biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní (BSK₅), chemická spotřeba kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}) či manganistanem (CHSK_{Mn}) a obsah celkového organického uhlíku (TOC).

2.1 Biochemická spotřeba kyslíku

BSK₅ je ukazatel, udávající množství kyslíku, které potřebují bakterie a jiné mikroorganismy při biochemické degradaci a přeměně organické hmoty za aerobních podmínek ve vodě za dobu 5 dnů při teplotě 20°C. Ukazatel vyjadřuje celkový obsah biologicky rozložitelných organických látek ve vodě (Pitter, 2009; Kumar, 2005). Používá se tedy k hodnocení zatížení vod rozložitelnými organickými látkami (APHA, 2016). U odpadních vod se používá poměr mezi CHSK a BSK₅, který říká jaká část organického znečištění ve vodě je rozložitelná či nikoliv (Jouanneau et al., 2014). Biochemická spotřeba kyslíku je jedním z nejdůležitějších parametrů při

hodnocení účinku biologického čištění odpadních vod a při posuzování samočisticí schopnosti vod povrchových (Pitter, 2008). Významnými zdroji biochemicky rozložitelného organického znečištění jsou komunální odpadní vody, zejména splaškové odpadní vody. Mezi další významné zdroje organického znečištění, které jsou hodnoceny ukazatelem BSK₅, patří také znečištění z průmyslu či živočišné výroby (Langhammer, 2009). Tento ukazatel se řadí mezi indikátory životního prostředí, u kterého jsou zřetelné pozitivní změny v České republice z hlediska ochrany vod. Je to způsobené tím, že došlo k vysoké modernizaci a rekonstrukci ČOV, a tím i snížení počtu čistíren pouze s mechanickým čištěním. Přispěl k tomu i pokles živočišné výroby v České republice. V letech 2002-2020 došlo ke zvýšení účinnosti u ukazatele BSK₅ na 98,4% (MŽP, 2020). Mezi roky 1990 a 2020 tak došlo k poklesu vypouštěného znečištění v ukazateli BSK₅ o 96,6 % (MZe, MŽP, 2021).

2.2 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Chemická spotřeba kyslíku je metoda stanovení koncentrace organických látek ve vodě na základě spotřeby oxidačního činidla potřebného k jejich oxidaci. Jako oxidační činidlo se používá buď dichroman draselný nebo manganistan draselný. Použitý druh oxidačního činidla se obvykle udává za zkratkou CHSK. Anglickým ekvivalentem CHSK je COD (chemical oxygen demand). Výsledky se přepočítávají na kyslíkové ekvivalenty a jsou následně udávány v mg.l⁻¹ (Pitter, 2009). Na rozdíl od biochemické spotřeby kyslíku, tato metoda představuje komplexní ukazatel veškerého organického znečištění, ať už jde o látky biologicky rozložitelné či nikoliv (Langhammer, 2009).

Organické látky mohou být oxidovány do různého stupně, což stejně jako rychlost oxidace závisí na druhu organické látky a na použité metodě CHSK. Pokud oxidace neproběhne úplně, může dojít k ovlivnění výsledků obsahu organických látek ve vodě, což hodnotu CHSK zkresluje. Stupeň oxidace pro danou organickou látku lze zjistit pomocí specifických hodnot CHSK a ThSK. ThSK je zkratka pro teoretickou spotřebu kyslíku, která je udávána v gramech (nebo molech) kyslíku potřebného k úplné oxidaci 1 gramu (či molu) organické látky podle stechiometrie až na oxid uhličitý a vodu. Pokud je poměr specifické CHSK a ThSK vyšší než 0,9, látky se téměř zcela oxidují, dá se říci, že dojde k více než 90% oxidaci. Specifická ThSK se dá zjistit i pro směsi organických látek, ale musí být známé jejich průměrné elementární složení. Hodnoty specifické CHSK či ThSK lze použít například k odhadu znečištění odpadních vod o známém složení (Pitter, 2009).

Tabulka 2: Teoretická spotřeba kyslíku (ThSK) různých organických látek, které jsou seřazeny podle vzrůstajícího oxidačního čísla. Převzato z Pitter, 2009, upraveno.

Sloučenina	Vzorec	ThSK (g·g ⁻¹)
methan	CH ₄	4
hexan	C ₆ H ₁₄	3,528
dekan	C ₁₀ H ₂₂	3,48
dodekan	C ₁₂ H ₂₆	3,475
ethanol	C ₂ H ₅ OH	2,083
hexadekanol	C ₁₆ H ₃₃ OH	3,168
methanol	CH ₃ OH	1,498
butan-1-ol	C ₄ H ₉ OH	2,59
palmitová kyselina	C ₁₅ H ₃₁ COOH	2,871
tuky	C ₅₅ H ₁₀₄ O ₆	2,897
benzen	C ₆ H ₆	3,072
glycerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	1,216
octová kyselina	CH ₃ COOH	1,066
monosacharidy	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,066
disacharidy	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,122
biomasa aktivovaného kalu	C ₅ H ₇ O ₂ N	1,414
biomasa řas	C ₁₀₆ H ₂₆₃ O ₁₁₀ N ₁₆ P	0,954
alanin	NH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	1,077
glutamová kyselina	C ₅ H ₉ O ₄ N	0,978
Citronová kyselina	C ₆ H ₈ O ₇	0,749
Mravenčí kyselina	HCOOH	0,347
Šťavelová kyselina	(COOH) ₂	0,177
Trichloroctová kyselina	CCl ₃ COOH	0,098

Tabulka 2 ukazuje, že vysoké hodnoty specifické ThSK vykazují sloučeniny, které neobsahují kyslík, z tabulky má nejvyšší hodnotu methan. Naopak nízké hodnoty náleží těm, které obsahují vysoký počet atomů kyslíku vzhledem k počtu atomů uhlíku a vodíku, z vybraných sloučenin má nejnižší hodnotu trichloroctová kyselina obsahující dva atomy kyslíku na dva atomy uhlíku a jeden atom vodíku.

V roce 1999 proběhla studie (Baker et al. 1999) zkoumající vztah mezi CHSK a ThSK u 64 chemických tříd zahrnujících 565 organických sloučenin. Pro tuto studii byla použita data publikována Janickem (1983), který experimentálně získal hodnoty CHSK (dichromanovou metodou) u zmíněných 565 organických látek. CHSK je možno odhadnout z následující rovnice:

$$CHSK = a \times ThSK,$$

kde a je empirická konstanta. Hodnota a u této metody byla odhadnuta mezi 0,95 až 1 (míněno, že oxidace proběhla na 95 % až 100 %). Cílem této práce tedy bylo vyvinout korelaci pro odhad CHSK jednotlivých tříd organických látek z ThSK a zjistit, zda statistická analýza je schopna určit specifické chemické třídy, ve kterých dochází k interferenci. Data byla rozdělena do 6 skupin:

- 1) Dobře korelované aromatické sloučeniny,
- 2) Dobře korelované nearomatické sloučeniny,
- 3) Potenciálně dobře korelované aromatické sloučeniny,
- 4) Potenciálně dobře korelované nearomatické sloučeniny,
- 5) Jiné aromatické sloučeniny,
- 6) Jiné nearomatické sloučeniny.

Byla stanovena 90% statistická pravděpodobnost, že CHSK pro aromatické třídy první skupiny – sulfonové kyseliny, fenoly, fenolethery, alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, aminy a nitrily bude v rozmezí 0,96-1,0 x ThSK.

Pro nearomatické třídy z druhé skupiny – alkoholy, nitrilové estery s fosfátem, sulfátem, silikátovým substituentem či nenasycenými karboxylovými kyselinami, acetáty a akryláty, multisubstituované alkoholy a etheralkoholy, nasycené dikarboxylové kyseliny, sacharidy, terpeny, seskviterpeny a diterpeny bude CHSK v rozmezí 0,92-1,0 x ThSK.

Pro aromatické třídy z třetí skupiny – chlor a nitrofenoly, aminofenoly a thiosloučeniny se předpokládá, že CHSK bude v rozmezí 0,80-1,0 x ThSK.

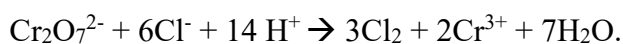
U nearomatických tříd čtvrté skupiny – nitrily, ketony, hydroxyketony, aminokyseliny, diketony, hydroxydikarboxylové kyseliny, hydroxytrikarboxylové kyseliny a polycyklické kruhové struktury s dusíkem substituovaným do aromatického kruhu je CHSK předpokládáno v rozmezí 0,75-1,0 x ThSK.

Pro skupiny 5 a 6 obsahující zbylých 288 sloučenin z 43 chemických tříd by CHSK neměla být odhadována z ThSK a klasické metody CHSK by měly být modifikovány pro jednotlivé sloučeniny obsažené v této špatně korelované skupině chemických tříd. Výsledky také naznačují, že metoda CHSK je vhodná k použití u výše zmíněných sloučenin (ze skupin 1,2,3,4) a jejich směsí, avšak nemusí být vhodným typem měření u zbývajících sloučenin či jejich směsí (Baker et al., 1999).

2.2.1 Oxidace dichromanem draselným

Princip stanovení CHSK_{Cr} spočívá v oxidaci organických látek dichromanem draselným při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin v silně koncentrovaném roztoku kyseliny sírové za katalytického působení síranu stříbrného (Pitter, 2009). V prostředí síranu stříbrného se účinněji oxidují alifatické sloučeniny s přímým řetězcem (APHA, 2017). Navrženy byly i metody se zkrácenou dobou varu, ty však mohou poskytovat nižší výsledky, jelikož se nemusí zcela zoxidovat všechny přítomné organické látky ve vzorku (Pitter, 2009). Při oxidaci organických látek ve vzorku se dichromanové ionty redukují na ionty chromité. Nespotřebované množství dichromanu se poté stanovuje odměrným stanovením, titrací síranem železnato-diamonným na indikátor ferrion či spektrofotometricky skrze koncentraci vyredukovaných chromitých iontů (tzv. semimikrometodou).

Kvůli chloridům, které by mohly při stanovení způsobit pozitivní a/nebo negativní chybu, se přidává síran rtuťnatý (Horáková, 2003). Kromě organických látek reaguje dichroman i s chloridy, které se oxidují na elementární chlor, a tím zvyšují spotřebu dichromanu. Chlorid reaguje s dichromanem podle následující reakce (Kayaalp et al., 2010):



Také je možné, že uvolněný chlor bude reagovat s organickými látkami, které chloruje, oxiduje nebo se účastní tzv. chloraminového cyklu, čímž se získají vyšší hodnoty CHSK_{Cr} , než je reálný obsah organických látek ve vzorku. Kromě toho chloridy reagují s ionty stříbra za vzniku chloridu stříbrného, čímž se inhibuje katalytická aktivita stříbra. Stejně jako chloridy mohou tuto interferenci způsobovat jodidy, bromidy a kterékoliv jiné činidlo, které inaktivuje ionty stříbra (APHA, 2017). Pokud je koncentrace chloridů do 2000 mg/l, je přídavek síranu rtuťnatého v poměru 10:1 ($\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$) schopný dostatečně maskovat interferenci. Pokud je ale koncentrace chloridů vyšší 2000 mg/l, tento poměr se stává neúčinným. V tomto případě se navrhuje použít větší poměr přídavku síranu rtuťnatého. Ani ten však v některých případech nepředěje chybným výsledkům měření (Kayaalp et al., 2010). Byly navrženy metody měření CHSK ve slaných vodách, které obsahují vysoké koncentrace chloridů (Baumann, 1974).

Při stanovení CHSK_{Cr} se většina organických látek oxiduje z více než 90 %, což je velkou výhodou této metody. Existují ale skupiny látek, které se za podmínek stanovení oxidují jen částečně. Těmito skupinami jsou některé nižší alifatické aminy, N-methylderiváty a N,N'-polymethylderiváty ethylendiaminu, deriváty pyridinu a některé dusíkaté kvartérní sloučeniny s krátkými alkyly. Zmíněné látky se oxidují, ale velmi pomalu, jak ukazuje **tabulka 3**. Ta uvádí stupeň oxidace po dvouhodinovém varu a rychlostní konstanty některých organických látek.

Rychlostní konstanta u látek, které se snadno oxidují je řádově v jednotkách h^{-1} (Pitter, 2009). Z tabulky se nejrychleji oxiduje butylamin a nejpomaleji dimethylamin.

V roce 1975 provedl J. Chudoba a K. Zeis studii (Chudoba & Zeis, 1976) zabývající se kinetikou oxidace nižších alifatických aminů a pyridinových derivátů. Nejnižší hodnoty rychlostních konstant, řádově 10^{-3} h^{-1} byly zjištěny pro pyridin a methylaminy. Rychlostní konstanty ethylaminů a derivátů pyridinu jsou mnohem vyšší, řádově 10^{-1} h^{-1} . Propylamin a butylamin se snadno oxidují vysokou rychlostí. Rychlost oxidace pyridinových derivátů se zvyšuje se zvyšujícím se počtem substituentů na kruhu. Dimethylpyridiny se oxidují rychleji než methylpyridiny, ale pomaleji než 2,4,6-trimethylpyridiu (Chudoba & Zeis, 1976). Prodloužení doby varu by sice pomohlo ke zvýšení oxidace látek, ale zároveň by se rozšiřoval rozsah redukce dichromanu, což by také ovlivňovalo výsledky testu. Ze stejného důvodu není doporučováno zvyšovat koncentraci kyseliny sírové (Pitter, 2009).

V roce 1972 proběhla studie (Chudoba & Dalešický, 1973), která předpokládala, že silné organické báze jsou odolné vůči oxidaci dichromanem draselným v kyselém prostředí, jelikož mohou tvořit amonné a pyridinové ionty, které nejsou oxidovány. Kromě pyridinu je známo mnoho dalších dusíkatých heterocyklických sloučenin, z nichž některé mají zásaditý charakter a nejsou u nich známy hodnoty CHSK_{Cr} . Bylo testováno 14 sloučenin: pyridin, kyselina nikotinová, nikotinamid, chinolin, pyrrol, prolin, indol, tryptofan, imidazol, histidin, adenin, kyselina močová, uracil a riboflavin. Výsledky ukazují, že:

- 1) Pyridin nebyl za použitých podmínek oxidován; kyselina nikotinová a nikotinamid byly oxidovány v rozsahu 18-19 %.
- 2) 90-100 % chinolinu, pyrrolu, prolinu, indolu (heterocyklické sloučeniny s jedním atomem dusíku v molekule) a tryptofanu bylo oxidováno; dusík byl odštěpen z těchto sloučenin jako NH_3 .
- 3) Imidazol, histidin, adenin, kyselina močová, uracil a riboflavin byly oxidovány snadno, ale pouze část dusíku byla odštěpena jako NH_3 .

Pouze pyridin a jeho deriváty jsou tedy rezistentní vůči oxidaci, heterocyklické sloučeniny s jedním atomem dusíku v molekule jsou oxidovány z 90-100 % a heterocyklické sloučeniny obsahující jeden či více atomů dusíku v molekule jsou snadno oxidovány (Chudoba & Dalešický, 1973).

Tabulka 3: *Stupeň a rychlost oxidace některých organických látek za podmínek stanovení CHSK_{Cr}. Převzato z Pitter, 2009, upraveno.*

Sloučenina	CHSK(Cr) po varu 2 h % ThSK	rychlostní konstanta h^{-1}
butylamin	97,0	2,6
propylamin	93,5	2,3
2,4,6-trimethylpyridin	85,5	0,43
2,6-dimethylpyridin	69,5	0,37
ethylamin	36,1	0,25
trimethylamin	37,4	0,25
2,4-dimethylpyridin	58,0	0,23
diethylamin	27,6	0,21
4-methylpyridin	40,7	0,19
nikotinová kyselina	24,3	0,12
2-methylpyridin	27,8	0,10
1-methylpyridin	30,0	0,07
methylamin	3,7	0,0094
trimethylamin	5,2	0,0049
pyridin	4,4	0,0046
dimethylamin	1,9	0,002

Metoda užívající jako oxidační činidlo dichroman draselný se využívá u odpadních i povrchových vod (Jirka et al., 1975). U povrchových vod je CHSK spolu s dalšími biologickými, fyzikálními a chemickými parametry významná z hlediska posuzování jejich samočisticí schopnosti (González et al., 2014). Jelikož CHSK_{Cr} je ukazatelem celkového organického znečištění a BSK₅ pouze biologicky rozložitelného organického znečištění, poměr těchto dvou parametrů reprezentuje množství biologicky rozložitelné frakce (Jouanneau et al., 2014). Vzájemná souhra těchto dvou parametrů má význam v posuzování biologického čištění odpadních vod a z tohoto hlediska je stanovení CHSK_{Cr} nenahraditelné stanovením TOC (Pitter, 2009).

Tabulka 4 poukazuje na přípustné a maximální hodnoty CHSK_{Cr} pro vypouštěné odpadní vody. Z tabulky je očitelné, že větší čistírny odpadních vod (s větším počtem ekvivalentních obyvatel) mají přísněji nastavené emisní limity.

Tabulka 4: Emisní standardy ukazatele CHSK_{Cr} pro vypouštěné odpadní vody z komunálních čistíren. Převzato z Přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb., upraveno.

Kategorie ČOV (EO)	Přípustné hodnoty (mg/l)	Maximální hodnoty (mg/l)
<500	150	220
500-2000	125	180
2001-10000	120	170
10001-100000	90	130
>100000	75	125

* Ekvivalentní obyvatel (EO) je definován produkcí znečištění 60 g BSK₅ za den. Počet EO se vypočítává z maximálního průměrného týdenního zatížení na přítoku čistírny odpadních vod. Podle počtu EO se čistírny odpadních vod kategorizují.

2.2.2 Oxidace manganistanem draselným

Manganistanová metoda je založena na oxidaci oxidovatelných látek obsažených ve vzorku manganistanem draselným. Prostředí reakce je okyseleno kyselinou sírovou. Oxidace probíhá 10 minut při teplotě 96 až 98 °C. Úbytek manganistanu neboli množství spotřebované na oxidaci organických látek, se určí odměrným manganometrickým stanovením. To znamená, že se do reakčního roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku š'avelanu sodného, jehož přebytek se stanoví titrací odměrným roztokem manganistanu. Přebytek š'avelanu sodného odpovídá množství manganistanu, který se spotřeboval na oxidaci látek ve vzorku (Horáková, 2003).

Toto stanovení jako u dichromanové metody narušuje přítomnost chloridů ve vzorku, která způsobuje pozitivní chybu. U CHSK_{Mn} je tomu tak při koncentraci chloridů větší než 300 mg/l. Taková koncentrace chloridů však není v našich přírodních vodách běžná. Pokud by se i tak vyskytla větší koncentrace Cl⁻, je nutné vzorek zředit. Podobně jako u dichromanové metody, není možné zvyšovat teplotu, dobu varu ani koncentrace činidel, jelikož by došlo k redukci manganistanu (Pitter, 2009, Horáková, 2003).

Výhodou CHSK_{Mn} je, že dokáže na rozdíl od CHSK_{Cr} stanovit i hodnoty pod 1 mg/l. Nevýhodou je však mnohem nižší stupeň oxidace většiny organických látek, než je tomu u CHSK_{Cr}. Výsledky se jen zdaleka blíží teoretické spotřebě kyslíku (Pitter, 2009). Ve vyhlášce 252/2004 Sb. je pro pitnou vodu povolena maximální koncentrace CHSK_{Mn} 3 mg/l.

2.3 Celkový organický uhlík (TOC)

Celkový organický uhlík je, stejně jako stanovení CHSK a BSK, nepřímým ukazatelem organického znečištění, které udává pouze koncentraci organických látek, nikoli však informace o jejich povaze či struktuře. Metoda je založena na oxidaci organických látek až na CO₂ a udává se v mg C/l (Pitter, 2009). Oxidace lze dosáhnout více způsoby. Jednou z možností je termická oxidace, která probíhá při vysokých teplotách (typicky od 680 do 950 °C) za přítomnosti katalyzátoru a kyslíku či syntetického vzduchu. Dalším způsobem může být fotochemická či chemická oxidace, která probíhá za nižších teplot (při 100 °C). Více využívanou metodou je termická oxidace. Poté se stanovuje množství oxidu uhličitého, který procesem oxidace vznikl. CO₂ může být ze vzorku odebrán, vysušen a pomocí nosného plynu přenesen do infračerveného analyzátoru či coulometrického titrátoru. Další možností je stanovení skrze CO₂ selektivní membránu, při kterém je oxid uhličitý separován a přenesen do čisté vody, zvýšení vodivosti v takto čisté vodě značí množství CO₂, které prošlo přes membránu (APHA, 2017). Uznávaných metod stanovení celkového organického uhlíku je velké množství, všechny jsou založeny na kvantitativní oxidaci obsažených organických látek a následném stanovení množství CO₂, které stechiometricky koreluje s TOC (Visco et al., 2005). Stejně jako u chemické spotřeby kyslíku, je i u stanovení TOC možno vyjádřit jeho teoretickou hodnotu. Teoretický obsah organického uhlíku (ThOC) závisí podobně jako ThSK na elementárním složení organických látek. Hodnoty ThOC organických látek se pohybují v rozmezí od 0,147 g.g⁻¹ do 0,922 g.g⁻¹ (Pitter, 2009).

Ve vodách jsou kromě organických forem uhlíku přítomny i anorganické formy. V přírodních vodách jde především o rozpuštěný anorganický uhlík neboli DIC (dissolved organic carbon) (Assayang et al., 2006). Mezi nejhojněji se vyskytující formy rozpuštěného anorganického uhlíku se řadí především CO₂, HCO₃⁻ a CO₃²⁻, v menší míře pak jejich komplexy s kovovými ionty. Oxid uhličitý s vodou reaguje za vzniku kyseliny uhličitě, ta je ale velmi nestabilní a v závislosti na hodnotě pH rychle disociuje na hydrogenuhličitanový anion, v případě, že voda dosáhne určitého pH vyššího než 8,3 se odštěpuje z kyseliny uhličitě další vodík a vzniká anion uhličitanový. Reakce probíhá podle rovnice (Mackenzie, 2006):



Více než 99 % rozpuštěného anorganického uhlíku se zpravidla nachází ve formě hydrogenuhličitanových a uhličitanových aniontů (Williams et al., 2011). Často se stává, že frakce anorganického uhlíku je mnohonásobně větší než frakce uhlíku organického.

Anorganické formy uhlíku jsou při tomto stanovení nežádoucí a je nutné je pro samotné stanovení TOC ze vzorku odebrat. Toho je možné dosáhnout dvěma způsoby. Anorganickou frakci je možno eliminovat okyselením vzorku na pH 4 a méně, kdy je většina anorganické frakce ve formě CO₂ a následně odstranit jako CO₂ vytěsněním plynem. Takovýmto čištěním vzorku se odstraňuje tzv. vytěsnitelný organický uhlík (purgeable organic carbon – POC), což jsou těkavé organické látky jako například benzen, toluen, cyklohexan a chloroform. Po vytěsnění anorganického uhlíku a POC je možno stanovit frakci zvanou nevytěsnitelný organický uhlík (non-purgeable organic carbon – NPOC). U tohoto stanovení platí, že TOC = POC + NPOC. V praxi je u povrchových a podzemních vod vytěsnitelný organický uhlík zanedbatelný, a proto je NPOC přímo nahrazeno TOC. Dalším přístupem, kterým je možno stanovit organický uhlík, je tzv. diferenční metoda, tedy změření celkového uhlíku (TC) a zvláště anorganického uhlíku (IC). TOC se rovná jejich rozdílu: TOC = TC – IC (APHA, 2017; Visco et al., 2005).

U neznečištěných vod jsou hodnoty TOC tvořeny především huminovými látkami a částečně degradovanými rostlinnými a živočišnými látkami. Nejhojněji se vyskytujícími sloučeninami jsou fulvokyseliny, lignin a třísloviny (taniny). Z chemického hlediska sice tyto látky nejsou přesně definovány, ale považují se za komplexní polyfenoly s některými znaky typickými pro sacharidy. TOC znečištěných vod je tvořeno zejména produkty antropogenní činnosti jako jsou splašky, hnojiva, pesticidy, povrchově aktivní látky či rozpouštědla.

Přibližné hodnoty TOC se velmi liší pro různé typy přírodních vod. U podzemních vod a mořské vody jsou hodnoty TOC do 1 mg C/l, u jezer a řek se hodnoty pohybují mezi 2-10 mg C/l a pro močály a slatiniště, které jsou typicky z přírodních vod nejbohatší na organické látky, se uvádějí hodnoty do 10 g C/l. U odpadních vod je rozmezí hodnot široké, a to od 0,1 mg C/l do 10000 mg C/l (Visco et al., 2005).

3. Srovnání metod CHSK a TOC

Manganistanová metoda má jednu velkou výhodu oproti metodě dichromanové. Touto výhodou je, že je schopna stanovit i koncentrace pod 1 mg/l. Takové koncentrace se mohou nacházet například u čistých podzemních, či pitných vod. Tato metoda je také zakotvena ve vyhlášce č. 252/2004 Sb., kde je uvedena pro posuzování koncentrace organických látek v pitné vodě. Manganistanová metoda se však nedoporučuje během analýzy vod odpadních, jelikož se tyto vody vyznačují velmi komplexním složením a CHSK_{Mn} poskytuje velmi nízký stupeň oxidace většiny organických látek. Výsledky se jen zdaleka blíží teoretické spotřebě kyslíku, a proto jsou výsledné koncentrace organických látek ve vodách často velmi podhodnoceny (Pitter, 2009).

Dichromanová metoda je na tom z hlediska stupně oxidace organických látek výrazně lépe. Je uváděno, že oxiduje 80-100 % všech organických látek (Park et al., 2022). Některé látky jsou však oxidovány pomalu a během tohoto dvouhodinového stanovení nejsou zcela oxidovány. Obecně výhodou stanovení CHSK je, že je proveditelné v laboratořích a není potřeba žádného speciálního vybavení. Navíc výsledky jsou udávány v kyslíkových ekvivalentech, což je užitečné při posuzování samočisticí schopnosti vod a při biologickém čištění odpadních vod a výsledky jsou porovnatelné s BSK. S výhodami se však pojí i nevýhody. Během stanovení CHSK_{Cr} se spotřebovává velké množství drahých chemikálií, které jsou navíc i toxické a vznikají poměrně významná množství nebezpečných kapalných odpadů s vysokým obsahem chromu, rtuti, stříbra a kyseliny sírové (Pitter, 2009; APHA, 2017; Boyles, 1997).

V mnoha zemích se z důvodu větší ekologičnosti přešlo ke stanovení TOC (Park et al., 2022). Během tohoto stanovení jsou oxidovány veškeré organické látky a výsledkem je koncentrace v mg/l uhlíku, což je pro představu organického znečištění vod vhodnější. Investiční náklady pro stanovení TOC jsou velmi vysoké, jelikož je zapotřebí drahý přístroj, pro provoz však nejsou potřeba žádné drahé chemikálie, což je výhodou oproti stanovení CHSK_{Cr} . Navíc je toto stanovení rychlé (v řádu minut) a k dispozici jsou automatické analyzátory. Bohužel hodnoty TOC není možné jednoduše přepočítat na kyslíkové ekvivalenty, a proto není porovnatelné s BSK (Pitter, 2009).

Obě tyto stanovení mají svůj význam. Je třeba rozlišovat, kde je vhodnější provádět stanovení CHSK, a kde TOC. Parametr CHSK má velký význam v případech, kde je zapotřebí posuzovat kyslíkovou bilanci. Například u pitných vod tomu tak není, a proto by vhodnějším stanovením mohlo být TOC, u které je možné si lépe představit zatížení vody organickými látkami.

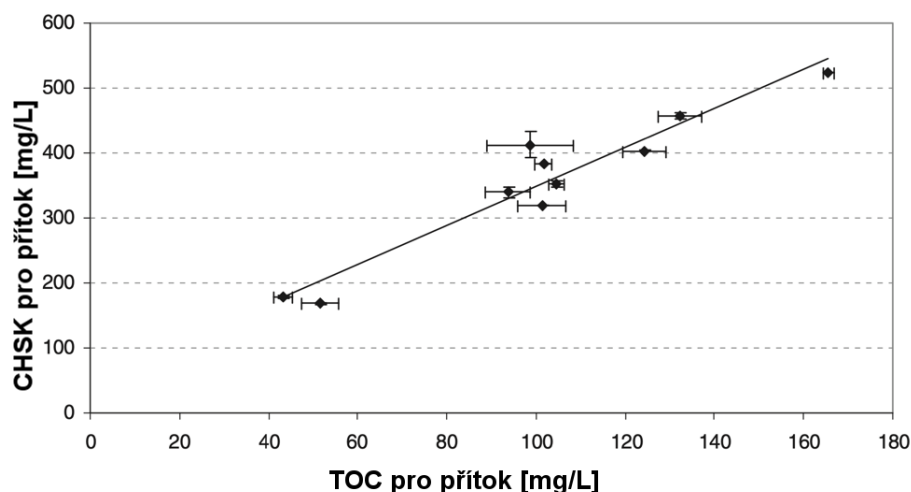
4. Vztah mezi CHSK a TOC

Stanovení CHSK a TOC je užitečné samostatně, svůj význam má však i poměr těchto dvou proměnných. Tento poměr byl zkoumán zejména u odpadních vod, kde poskytuje důležité informace o přítomnosti určitých organických sloučenin.

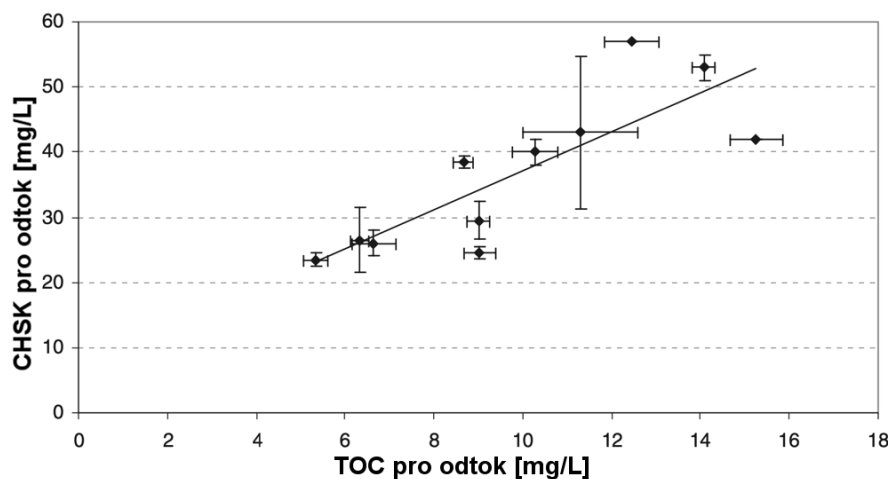
Jak již bylo zmíněno, stanovení TOC kvantifikuje atomy uhlíku přítomné v organických sloučeninách, zatímco CHSK hodnotí, kolik kyslíku je potřeba k jejich zoxidování. Ne všechny sloučeniny se však oxidují stoprocentně. Poměr mezi minimální a maximální hodnotou teoretické spotřeby kyslíku (ThSK) je kolem 40, zatímco u teoretického organického uhlíku (ThOC) je to pouze 6,3. Z toho vyplývá, že změna složení organických látek se při stanovení TOC neprojevuje tolik, jako u stanovení CHSK (Pitter, 2009). Vysoký poměr CHSK/TOC může indikovat organické sloučeniny, které se jednoduše a zcela oxidují, zatímco konstantní poměr CHSK/TOC vypovídá o tom, že se složení organických látek nemění. Pokud dojde k fluktuaci v tomto poměru, je možno predikovat, že se změnilo složení organických látek vstupujících do systému (Bristol et al., 2001)

4.1 Vztah mezi CHSK a TOC u odpadních vod

Jelikož během stanovení $CHSK_{Cr}$ dochází k produkci velkého množství nebezpečných kapalných odpadů, byla u odpadních vod vyvinuta snaha o nalezení přepočítavacího vztahu mezi $CHSK_{Cr}$ a TOC. Studie Dubber & Gray (2010) prokázala, že existuje silný lineární vztah mezi $CHSK_{Cr}$ a TOC. Testovány byly vzorky z přítoku a odtoku jedenácti čistíren komunálních a domovních odpadních vod v jižním Irsku. Data pro $CHSK_{Cr}$ a TOC byla zprůměrována, a následně vyhodnocena pomocí regresivní analýzy. Získány byly rovnice odhadující vztah pro výpočet $CHSK_{Cr}$. Rovnice pro přítok byla následující: $CHSK_{Cr} = 3,00 * TOC + 49,2$. V tomto případě regrese vysvětluje 92 % variace. Tato skutečnost je z **obrázku 2** dobře viditelná, jelikož se body nacházejí blízko přímky. Pro odtok vypadala rovnice takto: $CHSK_{Cr} = 2,99 * TOC + 7,25$. U **obrázku 3** je odchylka bodů od přímky větší, čemuž odpovídá vysvětlení variace pomocí regrese pouze z 67,2 %. Fluktuace hodnoty směrnice pro odtok je velká, jde o $2,99 \pm 1,57$. Pro přítok je toto kolísání menší, $3 \pm 0,708$. V práci Azize a Tebbuta (1980) byl nalezen obdobný poměr mezi $CHSK_{Cr}$ a TOC pro přítok stejného typu odpadních vod o hodnotě 3,63. Predikční intervaly pro $CHSK_{Cr}$ odvozené z TOC jsou pro přítok $\pm 67,3$ a pro odtok $\pm 14 \text{ mg L}^{-1}$. Studie tak na základě podkladů dochází k názoru, že je možné stanovení $CHSK_{Cr}$ spolehlivě nahradit stanovením TOC (Dubber & Gray, 2010).



Obrázek 2: Vztah mezi průměrnými hodnotami $CHSK_{Cr}$ a TOC na přítoku odebíraných čistíren odpadních vod. Úsečky kolem bodů označují 95% interval spolehlivosti jednotlivých odběrů z každé čistírny. Převzato z Dubber & Gray, 2010, upraveno.



Obrázek 3: Vztah mezi průměrnými hodnotami $CHSK_{Cr}$ a TOC na odtoku odebíraných čistíren odpadních vod. Úsečky kolem bodů označují 95% interval spolehlivosti jednotlivých odběrů z každé čistírny. Převzato z Dubber & Gray, 2010, upraveno.

Obdobná studie proběhla i v České republice. Hledán byl taktéž převodní koeficient pro výpočet $CHSK_{Cr}$ z TOC u komunálních odpadních vod, avšak pro zjednodušení byly vyhodnoceny průměry hodnot sledovaných odběrových míst. Použita byla data z pražské Ústřední čistírny odpadních vod (ÚČOV) a 17 pobočných čistíren v okrajových částech hlavního města. Hodnotily se údaje pro přítok a odtok za období června 2004 až května 2007. Jako konečné výsledky byly použity průměry hodnot $CHSK_{Cr}/TOC$ s vyloučením odlehlých hodnot. **Tabulka 5** ukazuje počet měření a průměrné hodnoty poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ pro přítok a odtok jednotlivých čistíren. Rozmezí výsledků pro přítok se pohybovalo od 3,23 do 4,11, pro odtok od 2,30 do 3,15 (Vilímec, 2008). Eckenfelder (1980) zaznamenal poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ o hodnotě 4,15 pro přítok a 2,2 pro odtok komunálních odpadních vod, Rickert & Hunter (1971) zjistili tyto poměry o hodnotách 3,83 pro surovou vodu a 2,58 pro odtok komunálních odpadních vod.

Tabulka 5: Přehled výsledků poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odtoky a přítoky na ÚČOV a 17 pobočných ČOV (EO – ekvivalentní obyvatel, n – počet měření). Převzato z Vilímeč, 2008, upraveno.

ČOV	EO	n	Odtok $CHSK_{Cr}/TOC$	n	Přítok $CHSK_{Cr}/TOC$
ÚČOV	1 640 000	202	2,59	200	3,38
		202	2,61		
P1	10 200	63	2,55	64	3,88
P2	6 000	97	2,70	98	3,59
P3	5 900	64	2,51	65	3,51
P4	4 450	67	2,36	70	3,94
P5	4 320	36	2,31	37	3,29
P6	4 260	37	2,49	33	3,32
P7	2 320	47	2,50	47	3,54
P8	2 230	40	2,41	42	3,51
P9	2 040	42	2,58	41	3,84
P10	1 515	39	2,85	38	3,23
P11	870	33	2,71	35	3,57
P12	700	38	2,30	38	3,68
P13	570	34	3,15	34	3,86
P14	430	38	2,52	38	4,11
P15	420	40	2,70	40	3,35
P16	270	62	2,55	60	3,74
P17	200	22	2,82	21	3,56
Průměr:			2,59		3,61

Diskuze na toto téma proběhla také v německy hovořících zemích. Od poloviny 90. let 20. století zde probíhaly studie zaměřené na hledání vztahu mezi stanoveními $CHSK_{Cr}$ a TOC. Jako první zazněl návrh, který doporučoval hodnotu poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ stanovit na 3,33 pro všechny typy odpadních vod. Hodnoty poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odpadní vody z různých průmyslových odvětví však nejsou stejné, což je vidět i na **tabulce 5** obsahující do té doby shromážděná data. Navíc některé odpadní vody ani nemusí této hodnoty dosahovat, což by znamenalo nadhodnocení vypočítaného $CHSK_{Cr}$, a s tím spojené vyšší peněžní sankce za vypouštění takových vod. Nakonec se však hodnota poměru stanovila na 4, což hodnotu přepočítávané $CHSK_{Cr}$ z hodnot TOC zvýší ještě více (Vilímeč, 2008).

Tabulka 6: Hodnoty poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odpadní vody z různých průmyslových odvětví. Převzato z Vilímeč, 2008, upraveno.

Průmyslové odvětví	Hodnoty poměru $CHSK_{Cr}/TOC$
Odpadní vody v energetice	2,75
Petrochemie	1,5-7
Odpadní vody z výroby silikátů	2,5
Průmysl papíru	1,9-3,9
Textilní průmysl	2,2-6,6
Zpracování neželezných kovů	1,1-8,8
Minerální vody	1,6-4,3
Cukrovarnictví	0,8-10
Chemický průmysl	2-6,8
Pivovarnictví	2,1-2,4
Výroba ovocných šťáv	2,7-2,9

Jak je ukázáno v **tabulce 6**, hodnoty poměru pro různé typy průmyslových odpadních vod se mohou velmi lišit. Campos et al. (2002) ve své práci zkoumající odpadní vody z petrochemického průmyslu stanovil poměr pro přítok v průměru kolem hodnoty 3, pro odtok se tento poměr pohyboval v širokém rozmezí mezi 2,5 až 8. Odpadní vody z petrochemického průmyslu obsahují velké množství organických látek jako jsou cyklické aromatické uhlovodíky a fenoly (Campos et al., 2002). Nízký poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ vykazuje odpadní voda z vaření korku. Tento poměr činí přibližně 1,3. Takto nízký poměr nasvědčuje tomu, že zbytkový organický uhlík je tvořen refraktorními látkami (Guedes et al., 2003). Surová voda z textilního průmyslu vykazovala hodnotu poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ 3,39 (Kuleyin et al., 2022). Nevyčištěná voda z nemocničního zařízení ve Francii měla hodnotu poměru mezi 2,01-4,26 (Emmanuel et al., 2004). Během čištění odpadních vod se může objevit mnoho sloučenin, které mohou poměr zvýšit či snížit. Pokud dojde k oxidaci látek neobsahující uhlík, hodnota poměru se zvýší. Naopak pokud se v odpadní vodě vyskytnou vysoce stabilní organické sloučeniny, které odolávají oxidaci, poměr se sníží (Vilímeč, 2008).

V roce 2020 bylo v Jižní Koreji nahrazeno stanovení $CHSK_{Mn}$ stanovením TOC pro komunální odpadní vody. Manganistanová metoda oxiduje méně než 30-60 % jednotlivých organických látek a pro stanovení míry organického znečištění u odpadních vod je velmi nepřesná. Navrhován byl také přesun k dichromanové metodě, která ve většině případů oxiduje 80-100 % organických látek, a tedy i udává přesnější odhad koncentrace organických látek. Stanovení TOC je však více šetrné z hlediska životního prostředí, jelikož při něm nevznikají nebezpečné odpady.

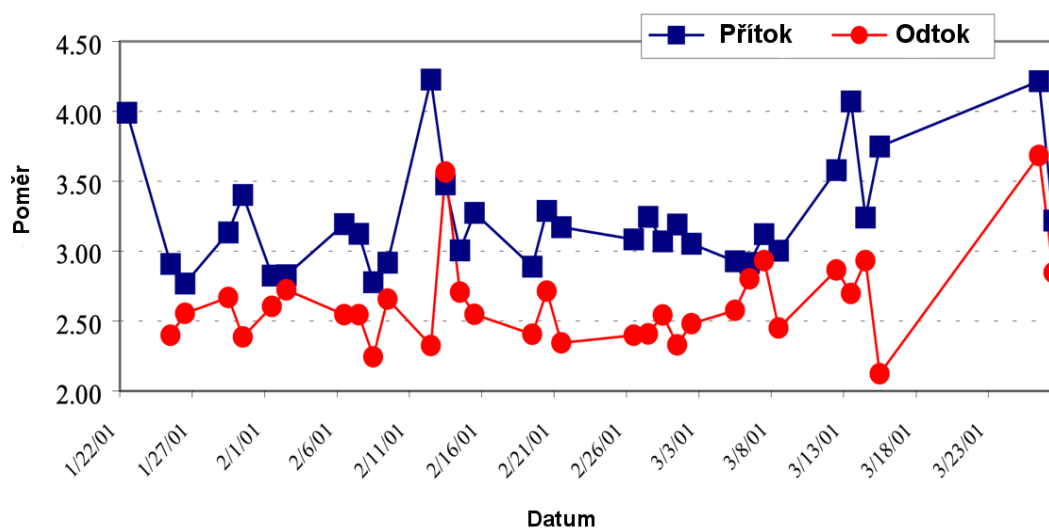
V roce 2022 se k parametru TOC přešlo i u odpadních vod pocházejících z průmyslu.

Některé čistírny však mají problém splnit stanovené koncentrace TOC, i když dříve splňovaly hodnoty $CHSK_{Mn}$. To znamená, že jejich poměr musí být menší než stanovený. To potvrzuje studie Park et al. (2022), která zkoumala odpadní vody ze tří výroben papíru, dvou ropných rafinerií a dvou průmyslových parků. Jedenáct ze čtrnácti odebraných vzorků vykazovaly pro odtok nižší poměr $CHSK_{Mn}/TOC$, než byl navrhovaný, a tím i zvýšené koncentrace TOC. To je částečně viditelné i z **tabulky 7**. Stanovení $CHSK_{Mn}$ u odpadní vody z výroby papíru postihovalo především aromatické látky ligninového, huminového a fulvinového charakteru, zatímco stanovení TOC bylo ovlivněno větším počtem organických látek. Stanovení $CHSK_{Mn}$ mohlo být podhodnoceno, jelikož nemuselo dojít k oxidaci některých refraktorních látek jako jsou například alifatické, proteinové a nasycené organické uhlíkové vazby. Pouze u těchto odpadních vod došlo k nesplnění požadavků na TOC, a to u čtyř ze sedmi vzorků pro odtok. U odpadních vod z ropných rafinerií se opět ukázalo, že stanovení TOC pokrývá širší rozsah organických látek (hydrofobní organické sloučeniny, proteinové a alifatické složky a nízkomolekulární organické sloučeniny), které stanovení $CHSK_{Mn}$ nezachycuje, a tudíž koncentrace organických látek podhodnocuje. Naopak odpadní voda z průmyslového parku, která je směsí průmyslových a komunálních vod vykazovala podobný rozsah oxidovaných látek. To je pravděpodobně způsobeno absencí aromatických huminových látek, vysokomolekulárních a polymerních organických sloučenin, což má za následek vyšší rozsah oxidace (Park et al., 2022)

Tabulka 7: Rozmezí hodnot $CHSK_{Mn}$, TOC a poměrů $CHSK_{Mn}/TOC$ pro odtok různých kategorií odpadních vod. V závorkách jsou uvedeny průměrné hodnoty (n – počet měření). Převzato z Park et al., 2022, upraveno.

Kategorie odpadní vody	$CHSK_{Mn}$ (mg/l)	TOC (mg/l)	$CHSK_{Mn}/TOC$
Výroba papíru (n = 6)	27-80 (55)	11-57 (40)	1,0-2,4 (1,5)
Ropná rafinerie (n = 4)	8-61 (21)	5-24 (11)	1,0-2,5 (1,5)
Průmyslový park (n = 4)	5-17 (11)	13-19 (16)	0,3-1,2 (0,7)

V roce 2001 Bristol et al. publikovali práci, která poukazuje na výhodnost využívání poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ při čištění odpadních vod z výroby papíru. Data o hodnotách $CHSK_{Cr}$ a TOC byla sbírána denně po dobu 33 dní. Z těchto hodnot byl následně vypočítán jejich poměr. Průměrná hodnota poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ na přítoku do čistírny činila 3,02 a na odtoku z čistírny 2,63. Z **obrázku 4** je možno přehledně identifikovat výkyvy v průběhu křivky $CHSK_{Cr}/TOC$. Body, které se značně liší od průměrné hodnoty poměru, mohou indikovat poruchu systému. Pokud je poměr vyšší než jeho průměrná hodnota, je to pravděpodobně způsobeno přebytečnou varnou kyselinou, která je používána při procesu rozvlákňování. Používána je kyselina hořečnatá bisulfitová, která má velkou spotřebu kyslíku a zároveň neobsahuje žádné organické složky, tudíž poměr zvyšuje. V tomto případě není potřeba žádná provozní optimalizace, avšak takto vysoký poměr může naznačit únik varné kyseliny do kanalizace, a proto by měla být následně provedena údržba. Pokles poměru naznačuje, že látky, které se snadno oxidují, byly oxidovány. Zbývající organická hmota vykazuje vyšší obsah uhlíku ve srovnání s látkami náročnými na kyslík. Organické látky, které se do vod dostaly z procesu rozvlákňování (především taniny, ligniny a hemicelulóza) přispívají k vyššímu obsahu uhlíku ve vodách a také k vyšší spotřebě kyslíku. Pokud jsou tedy hodnoty $CHSK_{Cr}$ a TOC zvýšené oproti normálu, je možné předpokládat, že je to způsobeno přítomností těchto organických látek.



Obrázek 4: Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ na přítoku a odtoku čistírny odpadních vod. Převzato z Bristol et al., 2001, upraveno.

Jak je možné si v této kapitole povšimnout, hodnoty pro přítok a odtok komunálních odpadních vod jsou podobné hned v několika studiích, viz **tabulka 8**.

Tabulka 8: Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odtok a přítok komunálních odpadních vod.

Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro přítok	Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odtok	Reference
3,61	2,59	Vilímeček (2008)
4,15	2,2	Eckenfelder (1980)
3,83	2,58	Rickert & Hunter (1971)

Na základě obdobných hodnot pro komunální odpadní vody se naskytuje možnost stanovení přepočítávacího koeficientu pro $CHSK_{Cr}$ z TOC . Z hodnot poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ u komunálních vod je také očividné, že pro odtok je pokaždé hodnota nižší. Je tomu tak z toho důvodu, že během procesu čištění dochází k biochemické a chemické oxidaci sloučenin. Sloučeniny testované na výstupu mají menší spotřebu oxidačního činidla, tudíž vykazují nižší hodnoty $CHSK_{Cr}$, počet uhlíku ale tolik neklesá, což má za následek pokles v tomto poměru.

Tabulka 9: Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ a $CHSK_{Mn}/TOC$ pro odpadní vody z různých průmyslových odvětví.

Druh průmyslu	Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro přítok	Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro odtok	Reference
Petrochemie	3	2,5-8	Campos et al. (2002)
Vaření korku	-	1,3	Guedes et al. (2003)
Textilní průmysl	3,39	-	Kuleyin et al., (2022)
Zdravotnické zařízení	2,01-4,26	-	Emmanuel et al. (2004)
Druh průmyslu	Poměr $CHSK_{Mn}/TOC$ pro přítok	Poměr $CHSK_{Mn}/TOC$ pro odtok	Reference
Výroba papíru	-	1-2,5	Park et al. (2022)
Rafinerie	-	1-2,4	Park et al. (2022)
Průmyslový park	-	0,3-1,2	Park et al. (2022)
Výroba papíru	1,12	1,4	Kim et al. (2022)
Výroba gumy a plastu	0,85	1,58	Kim et al. (2022)

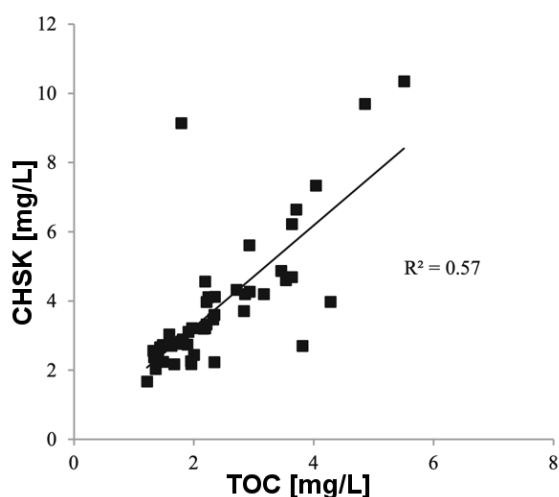
Stanovení přepočítávacího koeficientu pro všechny typy odpadních vod, jak tomu bylo učiněno například v Německu, však není nejrozumnějším řešením. Hodnoty poměru pro různé typy průmyslových odpadních vod se mohou výrazně lišit, to je znázorněno i v **tabulce 9**. Průmyslové odpadní vody mají specifické složení podle činnosti, ze které pocházejí. Organické látky v nich přítomné mohou vykazovat různé reakce na stanovení TOC a CHSK, a tím poměr zvyšovat či snižovat.

V úvahu přichází stanovení tohoto poměru na konkrétních čistírnách průmyslových odpadních vod. Pokud by se prokázalo, že surová a vyčištěná odpadní voda vykazuje dlouhodobě podobné složení a obdobné hodnoty CHSK a TOC, stanovení přepočítávacího koeficientu by dávalo smysl.

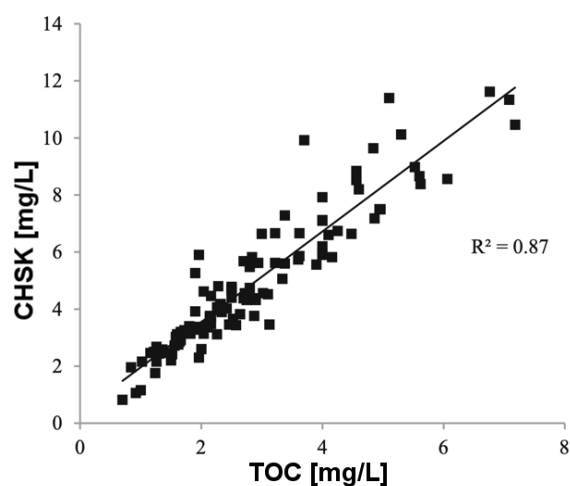
Jak se ukázalo, použití parametru $CHSK_{Mn}$ je u odpadních vod zcela nevyhovující. Manganistanová metoda je schopna oxidovat pouze malé množství organických látek a u odpadních vod, které mají velmi komplexní složení postihuje pouze zlomek organického znečištění. Výhodou tohoto stanovení je, že je citlivější při detekci organických látek v málo znečištěných vodách, a proto se toto stanovení používá zejména u povrchových, podzemních a pitných vod.

4.2 Vztah CHSK a TOC u přírodních vod

Vztah mezi $CHSK_{Mn}$ a TOC byl sledován i u vod přírodních. Lee et al. (2014) vyhodnocoval data sbíraná po dobu 5 let ze čtyř jezer a řek v jižní Koreji. Data byla získána ze 114 stanic pro řeky a 49 stanic pro jezera. Rovnice pro jezera je následující: $y = 1,475x + 0,283$. V tomto případě regrese vysvětluje pouze 57% variace. Pro řeky vypadala rovnice takto: $y = 1,586x + 0,374$. Zde vysvětluje regrese 87% variace. Grafické znázornění se nachází na **obrázcích 5 a 6**.



Obrázek 5: Vztah mezi parametry $CHSK_{Mn}$ a TOC u jezer ($n=49$). Převzato z Lee et al., 2014, upraveno.



Obrázek 6: Vztah mezi $CHSK_{Mn}$ a TOC u řek ($n=114$). Převzato z Lee et al., 2014, upraveno.

Tabulky 10 a 11 ukazují průměrné hodnoty $CHSK_{Mn}$ a TOC a jejich vzájemný poměr. Ve studii (Lee et al., 2014) bohužel není uvedena žádná informace o složení či jiné charakteristice odebíraných vod. Z porovnání tabulek si můžeme všimnout, že hodnoty $CHSK_{Mn}$ u řek jsou vyšší než u jezer, což svědčí o vyšší úrovni organického znečištění řek. Průměrná hodnota poměru pro řeky činí 1,71, pro jezera pak 1,6.

Tabulka 10: Průměrné hodnoty $CHSK_{Mn}$, TOC a jejich poměr u řek. Převzato z Lee et al., 2014, upraveno.

Vodní zdroj	$CHSK_{Mn}$ (mg/l)	TOC (mg/l)	$CHSK_{Mn}/TOC$
Řeka Han	4,3	2,3	1,87
Řeka Nakdong	4,5	2,6	1,73
Řeka Geum	6,2	3,9	1,59
Řeka Yeongsan	4,8	2,9	1,65

Tabulka 11: Průměrné hodnoty $CHSK_{Mn}$, TOC a jejich poměr u jezer. Převzato z Lee et al., 2014, upraveno.

Vodní zdroj	$CHSK_{Mn}$ (mg/l)	TOC (mg/l)	$CHSK_{Mn}/TOC$
Řeka Han (jezera)	3,7	2,1	1,76
Řeka Nakdong (jezera)	3,6	2,7	1,33
Řeka Geum (jezera)	4,7	2,7	1,74
Řeka Yeongsan (jezera)	3,5	2,2	1,59

Studie (Miettinen et al., 1994) poskytuje data $CHSK_{Mn}$ a TOC o povrchové vodě s vysokým obsahem huminových látek. Vzorky povrchové vody byly odebrány z jezera Kallavesi ve Finsku a podzemního jezírka v hloubce jednoho metru. Data byla sbírána v po dobu 20 měsíců v letech 1988-1989. Průměrná hodnota TOC činila 12,1 mg/l, hodnota $CHSK_{Mn}$ byla 38,7 mg/l a průměr jejich poměru byl 2,3.

Hodnoty $CHSK_{Mn}$ a TOC povrchových vod jsou také dostupné ze studie (Pivokonský & Pivokonská, 2008). Studie poskytuje informace o vodě z údolní nádrže Fláje, ve které byla zjištěna převaha huminových látek a o vodě z nádrže Vrchlice, která obsahuje převážně látky nehuminového charakteru. Hodnoty pro nádrž Fláje jsou následující: $CHSK_{Mn}$ 6,05 mg/l, TOC 6,96 mg/l, poměr $CHSK_{Mn}/TOC$ 0,87. Voda z nádrže Vrchlice vykazuje tyto hodnoty: $CHSK_{Mn}$ 6,18 mg/l, TOC 8,83 mg/l, poměr $CHSK_{Mn}/TOC$ 0,7.

Pro hodnocení organického znečištění se u přírodních vod používá také dichromanová metoda. V rámci situačního monitoringu bylo získáno velké množství dat o hodnotách $CHSK_{Cr}$ a TOC povrchových vod České republiky. Tato data byla zpracována ve Výzkumném ústavu vodohospodářském T.G. Masaryka pro účely studie (Vymazalová et al, 2009) hledající vztah mezi ukazateli $CHSK_{Cr}$ a TOC. Jednalo se celkem o 1228 souborů dat za období 26 měsíců ze 72 odběrových míst. Nejvíce naměřených hodnot $CHSK_{Cr}$, přesně 69,5 % se nacházelo v intervalu 10,1-20 mg/l. U TOC se 71 % hodnot nacházelo v intervalu 4,1-10 mg/l. Odlehlé hodnoty byly vyloučeny. Vypočítané hodnoty poměru v jednotlivých profilech se nachází v rozmezí 2,33-3,31. Vyhodnocením dat byla získána průměrná hodnota poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ 2,76. Data byla vyhodnocena také pomocí regresivní analýzy. Rovnice pro povrchové vody vyšla následující: $y = 2,3417x + 2,5026$. Osa x znázorňuje TOC a osa y $CHSK_{Cr}$. Regrese v tomto případě vysvětluje 78% variace.

Odlehlé hodnoty ze studie (Vymazalová et al., 2009) byly vyloučeny, což je pro účely mé práce škoda, jelikož tyto výrazné změny poměru mohou poukazovat na změnu ve složení organických látek. Byl udán jeden příklad odlehlých hodnot naměřených v profilu Bílina – Ústí nad Labem, který vykazuje výrazný výkyv v hodnotách CHSK_{Cr} a TOC a jejich poměru. **Tabulka 12** znázorňuje průběh hodnot v tomto profilu s odlehlými hodnotami ze dne 17. prosince 2008. Ve vzorku byly nalezeny vyšší obsahy organických látek – většiny sledovaných polycyklických aromatických uhlovodíků, některých polychlorovaných bifenylů, syntetických mošusových látek, některých těkavých organických látek a organochlorových pesticidů (Vymazalová et al., 2009). Vysoký poměr poukazuje na velké množství snadno oxidovatelných látek vzhledem k množství uhlíku.

Tabulka 12: Hodnoty CHSK_{Cr}, TOC a jejich poměru v profilu Bílina – Ústí nad Labem. Převzato z Vymazalová et al., 2009, upraveno.

Odběr	CHSK _{Cr}	TOC	CHSK _{Cr} /TOC
28/1/2008	25	12,9	1,9
25/2/2008	22	8,27	2,7
25/3/2008	22	6,53	3,4
22/4/2008	22,8	8,93	2,6
27/5/2008	20,8	8,85	2,4
23/6/2008	23	8,56	2,7
22/7/2008	21	7,18	2,9
25/8/2008	28,4	9,83	2,9
22/9/2008	29,5	10,6	2,8
21/10/2008	25,2	8,56	2,9
24/11/2008	31	8,58	3,6
17/12/2008	74,4	14,9	5

V **tabulce 13** jsou uvedeny průměrné hodnoty poměru pro šest různých řek v České republice. Poměry se pohybují v rozmezí od 2,08 do 4,25, což poukazuje na rozdílnost složení vod v jednotlivých řekách.

Tabulka 13: Průměrné hodnoty $CHSK_{Cr}$, TOC a jejich poměru pro některý povrchové vody České republiky. Převzato z Pitter, 2009, upraveno.

Lokalita	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	TOC (mg/l)	$CHSK_{Cr}/TOC$
Labe (Děčín)	31	10,4	2,98
Vltava (Vyšší Brod)	17,3	8,3	2,08
Vltava (Zelčín)	24	9,7	2,47
Berounka (Lahovice)	23	5,4	4,25
Sázava (Pikovice)	25	11,9	2,1
Otava (Sušice)	15,3	5,1	3

Ze studií (Vymazalová et al., 2009; Lee et al., 2014) je očividná silná lineární závislost $CHSK$ a TOC pro řeky. V obou případech vysvětluje regrese kolem 80 % variace. Přepočtení koeficient byl ve studii (Vymazalová et al., 2009) vypočítán na hodnotu 2,3. **Tabulka 13** udává rozmezí poměrů pro 6 profilů, které byly ve studii zahrnuty. Rozmezí hodnot $CHSK_{Cr}/TOC$ je 2,08-4,25. To nasvědčuje tomu, že přepočítávací koeficient u řek bude spíše nepřesný, jelikož složení takových vod může být velmi proměnlivé v závislosti na okolních zdrojích znečištění. Ze souhrnných dat v **tabulce 14** je očividné, že se poměr $CHSK/TOC$ a $CHSK_{Cr}/TOC$ pro různé typy přírodních vod může výrazně lišit.

Práce, které by stanovovaly poměr $CHSK/TOC$ pro přírodní organické látky o blíže definovaném složení prakticky neexistují. Vyjimku tvoří studie (Wang et al., 2012), kde byly měřeny koncentrace organických látek produkovaných řasami a sinicemi (AOM). Pro účely této studie byl vytvořen syntetický roztok obsahující intracelulární i extracelulární látky. První roztok byl vytvořen AOM ze sinice *Microcystis aeruginosa*. Naměřené hodnoty byly následující: $CHSK_{Cr}$ 525 mg/l, TOC 141 mg/l, poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ 3,72. Druhý roztok byl vytvořen z AOM zelené řasy *Chlorella vulgaris*. Pro tento roztok byly hodnoty následující: $CHSK_{Cr}$ 519 mg/l, TOC 128 mg/l, poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ 4. AOM je tvořeno především proteiny, sacharidy a lipidy. Největší část roztoků tvořily proteiny a nejmenší část sacharidy (4-11 %).

Tabulka 14: Poměr $CHSK_{Mn}/TOC$ a $CHSK_{Cr}/TOC$ pro přírodní vody s různým složením.

Druh vody	Složení	Poměr $CHSK_{Mn}/TOC$	Reference
Jezera	neuvedeno	1,6	Lee et al. (2014)
Řeky	neuvedeno	1,71	Lee et al. (2014)
Jezero Kallavesi	vysoký obsah HL	2,3	Miettinen et al. (1994)
Nádrž Fláje	převaha HL	0,87	Pivokonský & Pivokonská. (2008)
Nádrž Vrchlice	Převaha látek nehuminového charakteru	0,7	Pivokonský & Pivokonská. (2008)
Druh vody	Složení	Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$	Reference
Syntetická voda <i>Microcystis aeruginosa</i>	AOM	3,72	Wang et al. (2012)
Syntetická voda <i>Chlorella vulgaris</i>	AOM	4	Wang et al. (2012)
Řeky ČR	neuvedeno	2,1-4,25	Pitter (2009)
Bílina – Ústí nad Labem	Vysoký obsah antropogenních látek	5	Vymazalová et al. (2009)
72 profilů	neuvedeno	2,33-3,31	Vymazalová et al. (2009)

5. Závěr

Ke zhodnocení stavu kontaminace vod organickými látkami nám pomáhají sumární stanovení chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a celkový organický uhlík (TOC).

TOC vypovídá lépe než CHSK o množství organických látek ve vzorku, jelikož poskytuje informace o množství uhlíku v organických sloučeninách. Stanovení TOC je vhodné pro kvantifikaci organických látek ve všech typech vod. K výhodám také patří, že při stanovení dochází k úplné oxidaci všech organických látek a provedení stanovení TOC je rychlé. Také je ekologičtější než CHSK, jelikož během analýzy nedochází k produkci nebezpečných odpadů. Jednoznačnou nevýhodou stanovení TOC je, že výsledky nelze použít k provádění kyslíkových bilancí v odpadních nebo odpadními vodami znečištěných povrchových vodách.

Stanovení $CHSK_{Mn}$ je jako ukazatel organického znečištění velmi nepřesný, jelikož podhodnocuje výsledky koncentrace organického znečištění kvůli nízkému stupni oxidace většiny organických látek. Výhodou je, že je schopné stanovit i koncentrace organických látek pod 1 mg/l, čehož se využívá u málo znečištěných vod. Více využívanou metodou je $CHSK_{Cr}$, která se používá u vod s vyšším zatížením organickými látkami. Uvádí se, že tato metoda oxiduje 80-100 % přítomných organických látek. Výsledné hodnoty jsou uváděny v kyslíkových ekvivalentech, stejně jako stanovení BSK. Toho se využívá například u odpadních vod, kde se tyto dva parametry dávají do poměru a poskytují informace o podílu rozložitelného znečištění. Velkou nevýhodou je, že během stanovení dichromanovou metodou dochází k produkci nebezpečných kapalných odpadů s vysokým obsahem chromu, rtuti, stříbra a kyseliny sírové.

Z výše uvedeného vyplývá, že stanovení TOC bude jednoznačně poskytovat přesnější informace o koncentraci organických látek ve všech typech vod – přírodních, odpadních i pitných. Zejména u přírodních a pitných vod by tedy bylo vhodné přejít od stanovení CHSK k TOC, a to s ohledem na vyvíjející se analytické metody i zlepšující se cenovou dostupnost přístrojů pro měření TOC. U odpadních vod má svůj význam i měření $CHSK_{Cr}$ k odhadu podílu rozložitelného znečištění. $CHSK_{Mn}$ má z hlediska obsahu organických látek malou vypovídací hodnotu.

Množství studií dávajících do poměru hodnoty CHSK a TOC je poměrně omezené, a to zejména u vod přírodních. Z rešerše provedené v této práci vyplývá, že poměr CHSK a TOC u komunálních odpadních vod je poměrně stabilní, pravděpodobně díky tomu, že komunální odpadní vody mají velmi podobné složení (výkyvy mohou způsobovat např. příspěvky průmyslových odpadních vod, srážkové události apod.). Z širšího souboru dat by tedy pravděpodobně bylo možné stanovit přepočítávací koeficient mezi CHSK a TOC. U průmyslových odpadních vod vypadá situace jinak. Poměry CHSK a TOC se podle očekávání liší nejen pro různé typy průmyslu, ale vykazují velké výkyvy i v rámci jednoho typu průmyslu. Jedna z citovaných

práci ukazuje, že sledování poměru CHSK/TOC a jeho výkyvů v rámci průmyslové čistírny odpadních vod může poukázat na nedostatky v systému čištění a nutnost optimalizace procesu. U přírodních vod lze říci, že poměr CHSK a TOC se na jednotlivých lokalitách velmi liší a pravděpodobně závisí na typu organických látek ve vodách. V předkládané práci se bohužel nepodařilo zjistit, jaký typ organických látek by vykazoval jaké poměry CHSK/TOC, protože naprostá většina citovaných prací se složením kvantifikovaných organických látek nezabývá.

6. Použitá literatura

Ambrožová, J. (2003). *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 226 s. ISBN 80-7080-521-8.

Aoki, S., Fuse, Y., & Yamada, E. (2004). Determinations of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in Lake Biwa. *Analytical sciences*, 20(1), 159-164 s.

APHA/AWWA/WEF (2017) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 1796 s. ISBN 978-1625762405

Assayag, N., Rivé, K., Ader, M., Jézéquel, D., & Agrinier, P. (2006). Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(15), 2243-2251 s.

Aziz, J. A. & Tebbutt, T. H. Y. (1980). Significance of COD, BOD and TOC correlations in kinetic models of biological oxidation. *Water Research*, 14(4), 319-324 s.

Baumann, F. J. (1974). Dichromate reflux chemical oxygen demand. Proposed method for chloride correction in highly saline wastes. *Analytical Chemistry*, 46(9), 1336-1338 s.

Baker, J.R., Milke, M.W., & Mihelcic, J.R. (1999). Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *Water Research*, 33, 327-334 s.

Boyles W. (1997). The Science of Chemical Oxygen Demand. *Technical Information Series, Booklet No. 9*. Hach Company, U.S.A. 24 s.

Bristol, P., Civiello, J., Harp, D., & Radu, R. (2001). The beneficial use of the COD/TOC ratio in the treatment of paper manufacturing wastewater. In *WEFTEC 2001*. Water Environment Federation, 224-237 s.

Campos, J. C., Borges, R. M. H., Oliveira Filho, A. M. D., Nobrega, R., & Sant'Anna Jr, G. L. (2002). Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, 36(1), 95-104 s.

Drewes, J. E., & Fox, P. (1999). Fate of natural organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water. *Water Science and Technology*, 40(9), 241-248 s.

Dubber, D., & Gray, N. F. (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(12), 1595-1600 s.

Eckenfelder, W. W. (1980). *Principles of water quality management*. Boston: CBI Publishing Company, 512 s. ISBN: 978-94-011-7117-5.

Edwards, G. A., & Amirtharajah, A. (1985). Removing color caused by humic acids. *Journal-American Water Works Association*, 77(3), 50-57 s.

Emmanuel, E., Keck, G., Blanchard, J. M., Vermande, P., & Perrodin, Y. (2004). Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. *Environment international*, 30(7), 891-900 s.

González, S. O., Almeida, C. A., Calderón, M., Mallea, M. A., & González, P. (2014). Assessment of the water self-purification capacity on a river affected by organic pollution: application of chemometrics in spatial and temporal variations. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(18), 10583-10593 s.

Havlík, B. (1994): Eutrofizace a problémy s kvalitou pitné vody. *Aktuální otázky vodárenské biologie: sborník semináře*, Praha, 16–21 s.

Hayes, M. H., & Clapp, C. E. (2001). Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science*, 166(11), 723-737 s.

Hollender, J., Singer, H., & McArdell, C. S. (2008). Polar organic micropollutants in the water cycle. In *Dangerous pollutants (xenobiotics) in urban water cycle*. Springer, Dordrecht. 103-116s.

Horáková, M. (2007). *Analytika vody*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.

Chudoba, J., & Dalešický, J. (1973). Chemical oxygen demand of some nitrogenous heterocyclic compounds. *Water Research*, 7(5), 663-668 s.

Chudoba, J., & Zeis, K. (1975). Kinetics of oxidation of lower aliphatic amines and pyridine derivatives by the dichromate method. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 3(3), 275-282 s.

Janicke, W. (1983). *Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe*. D. Reimer Verlag. 1-114 s.

Jirka, A. M., & Carter, M. J. (1975). Micro semiautomated analysis of surface and waste waters for chemical oxygen demand. *Analytical chemistry*, 47(8), 1397-1402 s.

Jouanneau, S., Recoules, L., Durand, M. J., Boukabache, A., Picot, V., Primault, Y., Lakel, A., Sengelin, M., Barillon, B., & Thouand, G. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water research*, 49, 62-82 s.

Kayaalp, N., Ersahin, M. E., Ozgun, H., Koyuncu, I., & Kinaci, C. (2010). A new approach for chemical oxygen demand (COD) measurement at high salinity and low organic matter samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(9), 1547-1552 s.

Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., & Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901 s.

Kim, S. Y., Park, J. W., Noh, J. H., Bae, Y. H., & Maeng, S. K. (2022). Potential organic matter management for industrial wastewater guidelines using advanced dissolved organic matter characterization tools. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102604.

Kuleyin, A., Gök, A., Eroğlu, H. A., Özkaraoğlu, E. B., Akbal, F., Jada, A., & Duply, J. (2022). Combining Electro-Fenton and Adsorption Processes for Reclamation of Textile Industry

Wastewater and Modeling by Artificial Neural Networks. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 116652.

Kumar, R., Kumar, A. (2005). Water analysis: Biochemical oxygen demand. In: Worsfold P., Townshend A., Poole C. (eds.) *Encyclopedia of analytical science*, Elsevier, 315–324 s.

Langhammer, J. (2009). *Kvalita povrchových vod a jejich ochrana*. Dostupné z: <http://www.natur.cuni.cz/~langhamr/>

Lee, J., Lee, S., Yu, S., & Rhew, D. (2016). Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environmental monitoring and assessment*, 188(4), 1-8 s.

Levine, A. D., Tchobanoglous, G., & Asano, T. (1985). Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 57(7), 805-816.

Mackenzie, F. T. & Lerman, A. (2006). *Carbon in the Geobiosphere—Earth's Outer Shell*. Dordrecht, The Netherlands: Springer. 402 s. ISBN 978-1-4020-4238-6.

Maršálek, B., Jindra, J. & Bláha, L. (2000): Mikrocystiny v surové a upravené vodě a jejich odstranitelnost na vybraných úpravnách. *Aktuální otázky vodárenské biologie: sborník semináře*, Praha, 82–87 s.

Miettinen, I. T., Martikainen, P. J., & Vartiainen, T. (1994). Humus transformation at the bank filtration water plant. *Water Science and Technology*, 30(10), 179. s

Ministerstvo životního prostředí (2020) *Zpráva o životním prostředí České republiky v roce 2020*, 311 s.

Ministerstvo zemědělství, Ministerstvo životního prostředí (2021). *Zpráva o stavu vodního hospodářství České republiky v roce 2020*, 151 s.

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.

Piccolo, A. (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil science*, 166(11), 810-832 s.

Pitter, P. (2009). *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 792 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

Pivokonská, L., Pivokonský, M. (2008): Účinnost odstranění přírodních organických látek při použití hlinitých a železitých destabilizačních činidel. *Sborník konference Pitná voda 2008*, 219-224 s.

Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., & Janda, V. (2010). Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy*, 104(11), 1015-1022 s.

Pivokonský, M., Vašatová, P., Načeradská, J., & Pivokonská, L. (2020). *Koagulace při úpravě vody: teorie a praxe*. Praha: Academia, 323 s. ISBN 978-80-200-3116-7.

Rickert, D. A., & Hunter, J. V. (1971). General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. *Water Research*, 5(7), 421-436.

Rost, B., & Riebesell, U. (2004). Coccolithophores and the biological pump: responses to environmental changes. In *Coccolithophores*. Springer, Berlin, Heidelberg, 99-125 s.

Shon, H. K., Vigneswaran, S., & Snyder, S. A. (2006). Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(4), 327-374 s.

Schmoll, O., Howard, G., Chilton, J., & Chorus, I. (Eds.). (2006). *Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water sources*. Geneva, World Health Organization, 678 s.

Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 512 s. ISBN 0-471-59474-1.

Tsuchiya, Y. (2010). Organical chemicals as contaminants of water bodies and drinking water. *Water quality and standards*, 150 s.

Vilímeč, J. (2008). Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) v odpadních vodách a jeho vztah k ukazateli CHSK_{Cr}. *SOVAK: Časopis oboru vodovodů a kanalizací*, 17(2), 3-5 s.

Visco, G., Campanella, L., & Nobili, V. (2005) Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*, 79(1-2), 185-191 s.

Vuorenmaa, J., Forsius, M., & Mannio, J. (2006). Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003. *Science of the Total Environment*, 365(1-3), 47-65 s.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody

Vymazalová, E., Belušová, V., Palečková, H., & Průcha, K. (2009). Hledání vztahu mezi hodnotami parametrů CHSK_{Cr} a TOC v povrchových vodách. *Hydroanalytika 2009*. CSLab spol. s r.o., 53-59 s.

Wang, H., Liu, D., Lu, L., Zhao, Z., Xu, Y., & Cui, F. (2012). Degradation of algal organic matter using microbial fuel cells and its association with trihalomethane precursor removal. *Bioresource technology*, 116, 80-85 s.

Wershaw, R. L., Pinckney, D. J., Llaguno, E. C., & Vicente-Beckett, V. (1990). NMR characterization of humic acid fractions from different Philippine soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 232, 31-42 s.

Williams, R. G., & Follows, M. J. (2011). *Ocean dynamics and the carbon cycle: Principles and mechanisms*. Cambridge University Press, 434 s. ISBN 978-0521843690

Yang, W., Zhou, H., & Cicek, N. (2014). Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: a literature review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(13), 1443-1476 s.