

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH**

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

**Fotochemický rozklad rozpuštěných organických
látek - kinetika tvorby nerozpustných částic**

Bakalářská práce

Tereza Šavrdová

Školitel: Petr Porcal, Ing., Ph.D.

Biologické centrum AV ČR v.v.i, Hydrobiologický ústav

České Budějovice

2015

Šavrdová, T. (2015): Fotochemický rozklad rozpuštěných organických látek - kinetika tvorby nerozpustných částic [Photochemical degradation of dissolved organic matter - the kinetics of insoluble particles. Bc. Thesis, in Czech] – p 50, Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá kinetikou tvorby nerozpustných látek. V teoretické části se budeme zabývat fotochemií, kinetikou a organickými látkami. Jaké formy hliníku a železa můžeme najít ve vodním prostředí s rozdílnou hodnotou pH. V experimentální části budeme zkoumat kinetiku vzniku nerozpustných částic ve vodě po fotochemickém ozařování. Zjistíme, jak se mění koncentrace hliníku, železa a uhlíku dle délky ozařování a jak pH může ovlivnit výsledné hodnoty.

Annotation

This bachelor thesis deals with the kinetics of the formation of insoluble substances. In the theoretical part we will deal with photochemistry, kinetics and organic substances. What forms of aluminum and iron can be found in aquatic environments with different pH values. In the experimental part we will examine the kinetics of the formation of insoluble particles in water after photochemical irradiation. We will find out how it changes the concentration of aluminum, iron and carbon according to the length of irradiation and how pH can affect the final result.

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 27.11.2015

Tereza Šavrdová

Poděkování

Ráda bych poděkovala mému školiteli Ing., Petru Porcalovi, Ph.D. za cenné rady, nekonečnou trpělivost a za čas, který strávil nad touto prací.

Další poděkování patří celému kolektivu Hydrobiologického ústavu Biologického centra AV ČR v Českých Budějovicích za rady a provedené analýzy. Práce byla podpořena finančními prostředky z projektu GA ČR (P530/12/0781).

V neposlední řadě děkuji celé rodině a přátelům za podporu při psaní této práce.

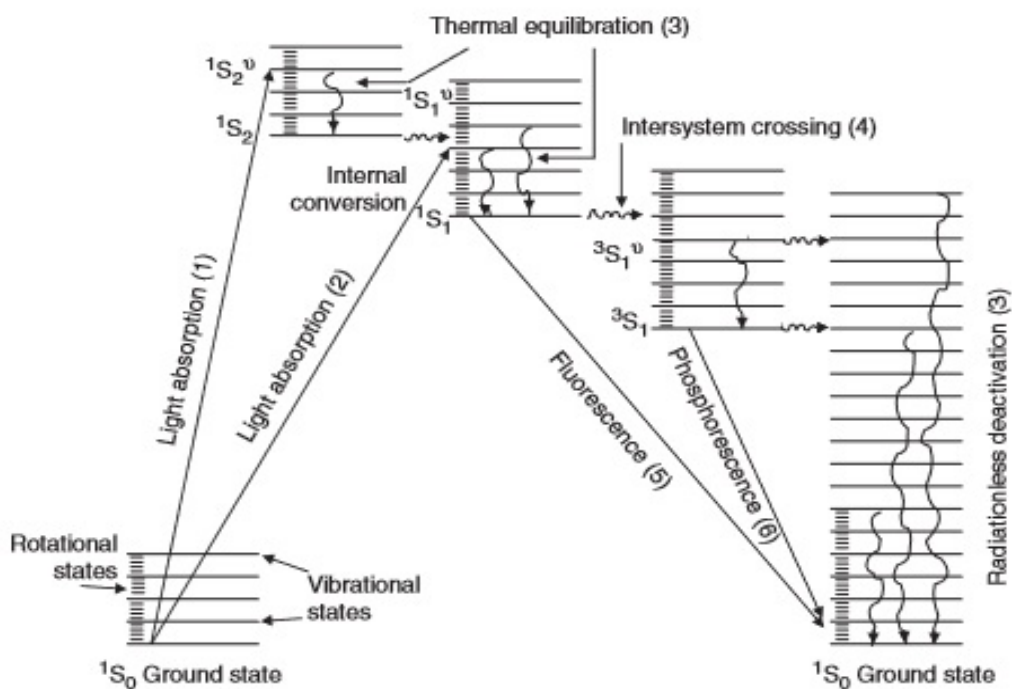
Obsah

1	Úvod.....	1
1.1	Fotochemické reakce	2
1.2	Přírodní organické látky ve vodách	3
	Huminové látky	4
1.3	Kovy ve vodách.....	5
	Hliník	5
	Železo.....	5
2	Metodika.....	7
2.1	Lokality	7
2.2	Fotochemický experiment	9
2.3	Chemické analýzy.....	9
2.4	Matematické modely.....	10
	2.4.1 Kinetika rozpadu organického uhlíku.....	10
	2.4.2 Kinetika tvorby partikulovaných forem Al a Fe.....	12
	2.4.3 Kinetika poklesu nelabilních forem Al a Fe.....	13
	2.4.4 VisualMinteq	13
	2.4.5 Statistické zpracování	13
3	Výsledky a diskuse.....	14
3.1	DOC	15
3.2	Kovy.....	17
	3.2.1 Kinetika tvorby partikulovaných forem Al a Fe.....	20
	3.2.2 Kinetika poklesu nelabilních forem Al a Fe.....	25
4	Závěr.....	29
5	Literatura	30
6	Přílohy	34

1 Úvod

Fotochemie, zejména ta vodní, je nejmladší a relativně nová vědní disciplína. První zmínka pochází z roku 1970, ale písemné a podložené znalosti se datují až od roku 1980 (Brezonik a Arnold, 2011). Fotochemické reakce ve vodním ekosystému jsou zodpovědné za rozklad rozpuštěných organických látek (Brezonik, 1994).

Princip fotochemických reakcí spočívá v absorpci viditelného či ultrafialového (UV) záření, excitaci a rozpadu molekul ve vodním prostředí. K nastartování fotochemických či fotochemicky indukovaných reakcí je nezbytné, aby alespoň jedna látka ve vodním prostředí absorbovala světlo ve viditelné či UV oblasti. Jakmile molekula X absorbuje foton světelného záření, přijme energii, která excituje valenční elektron ze základního stavu do vyššího (excitovaného) stavu. Tato molekula vytvoří tzv. „singletový stav“, který můžeme označit jako $^1X^*$. K návratu molekuly do základního stavu dojde uvolněním energie ve formě např. fluorescence či fosforescence, uvedené změny jsou shrnuty v Obrázku 1 (Brezonik a Arnold, 2011). Uvolnění energie z excitovaného stavu molekuly může také způsobit změnu struktury látky, např. rozpad látky nebo vznik partikulovaných forem látky (Osburn a Morris, 2003).



Obrázek 1: Fyzikální proces absorpce záření (Brezonik, 1994).

Cíl práce:

Bakalářská práce byla zaměřena na studium kinetiky fotochemického rozkladu rozpuštěných organických látek a tvorby nerozpuštěných látek v povrchových vodách ČR s rozdílnou počáteční koncentrací rozpuštěného organického uhlíku, hliníku, železa a pH.

1.1 Fotochemické reakce

Fotochemické reakce lze vzhledem k absorpci fotonů rozdělit na dva druhy a to na přímé a nepřímé.

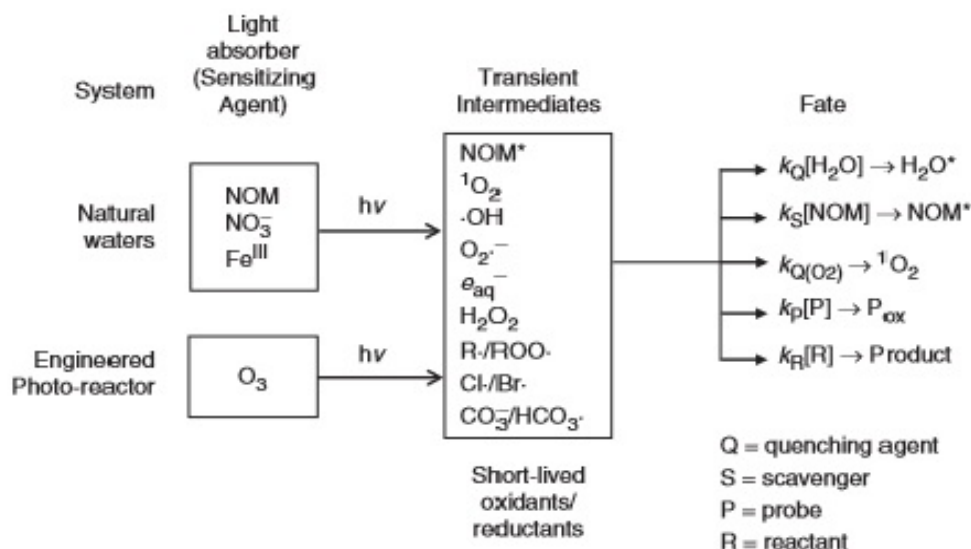
Přímá fotolýza

Obecně lze fotochemické reakce považovat za reakce prvního řádu, kdy reaktant absorbuje světlo. K přímé fotolýze dochází v případě, kdy molekula organické látky obsahuje atomové skupiny způsobující barevnost sloučeniny (chromofory). První zákon fotochemie neboli Grotthus-Draperův zákon říká, že pouze světlo, které je absorbováno může produkovat chemické změny. Druhý zákon fotochemie neboli Stark-Einsteinův zákon říká, že absorpcí jednoho fotonu se aktivuje právě jedna molekula (Brezonik a Arnold, 2011). Přímá fotolýza je tudíž závislá na intenzitě světla (Brezonik a Arnold, 2011).

Nepřímá fotolýza

Druhým typem fotochemické reakce je nepřímá fotolýza. Tato reakce je velmi důležitá pro nebarevné organické sloučeniny, které nemohou podstoupit přímou fotolýzu (Brezonik, 1994). V těchto reakcích dochází k přenosu energie z jiné excitované molekuly (tzv. fotosenzibilizátoru) na molekuly látek, které nemohou samy absorbovat záření (Pitter, 1999). Příkladem fotosenzibilizátorů jsou barevné rozpuštěné organické a anorganické sloučeniny, např. přírodní huminové látky (Osburn a Morris, 2003). Přenosem energie z těchto fotosenzibilizátorů mohou vznikat volné radikály: kyslíkový ($O_2^{\cdot-}$), alkylový (R^{\cdot}), hydroxylový (OH^{\cdot}) (Brezonik a Arnold, 2011). Tyto radikály i přes svou krátkou dobu životnosti reagují velice snadno s dalšími molekulami, výsledkem čehož je vznik fotochemického produktu (Zepp, 2003).

I když některé organické nečistoty reagují přímo s fotosenzibilizátory, většinou reakce probíhají v složitějším schématu, v kterém fotosenzibilizátory reagují za vzniku vysoce reaktivních přechodných meziproduktů (Obrázek 2) (Brezonik, 1994).



Obrázek 2: Schéma nepřímé fotolýzy fotosenzibilizátorů ve vodním systému ilustrující role fotosenzibilizátorů a alternativních reakčních cest pro přechodné meziproducty (Brezonik, 1994).

1.2 Přírodní organické látky ve vodách

Přírodní organické látky (NOM – natural organic matter) výrazně ovlivňují chemismus přírodních vod (Brezonik a Arnold, 2011). NOM se dělí dle velikosti na rozpuštěné organické látky (DOM – dissolved organic matter) a nerozpuštěné organické látky (POM – particulate organic matter). Rozdělení mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou formou je definičně dáno velikostí pórů (obvykle 0,45 μm) filtračního materiálu (Pivokonský a kol., 2010). Fotochemická degradace DOM hraje důležitou úlohu v koloběhu uhlíku. Fotochemická transformace DOM je složitý proces sestávající z několika vzájemně propojených cest a meziproductů, které mohou být ovlivněny vnějšími chemickými faktory, např. pH (Porcal a kol., 2014 a).

Organické látky pocházejí z různých zdrojů. Mohou to být např. produkty fotosyntézy a řas, sloučeniny uvolněné hydrolýzou, metabolity vylučované rostlinami a živočichy či mikrobiální produkty rozkladu uhynulých organismů (Lellák a Kubíček, 1991).

DOM lze dělit podle jejich původu na dva druhy. Pokud pocházejí z terestrického prostředí, jedná se o alochtonní látky. Tyto látky se mohou dostávat do vody vyluhováním z půdy či jiných terestrických zdrojů, např. spadlé listí. Pokud se jedná o látky vznikající přímo ve vodním prostředí, mluvíme o nich jako o autochtonních látkách. Alochtonních i

autochtonních DOM mohou obsahovat barevné chromoforní skupiny a mohou se zapojovat do fotochemických reakcí (Brezonik a Arnold, 2011, Pivokonský a kol., 2010, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009). Největší část barevných rozpuštěných organických látek je tvořena huminovými látkami (Thurman, 1985).

Huminové látky

Huminové látky způsobují žluto-hnědé zbarvení přírodních vod. Toto zbarvení závisí na koncentraci, charakteru látek, pH a iontovém složení vody (Pivokonský a kol., 2010). Základem huminových látek je přírodní humus. Ten se nachází v půdě, rašeliništích a dále přechází do povrchových či podzemních vod. Nejvíce humusu obsahuje rašelina (40 - 50 %) (Pitter, 1999). Huminové látky jsou přítomny ve všech přírodních vodách. Nejvyšší obsah DOM nalezneme v přírodních vodách jižních Čech, Jeseníků a Českomoravské vysočiny, jelikož se v těchto oblastech nachází velké množství rašelinišť (Hruška, 1994).

Huminové látky jsou vysokomolekulární, většinou cyklické sloučeniny aromatického charakteru (Pitter, 1999). Tyto látky obsahují $-COOH$ funkční skupiny, které jim dodávají kyselý charakter (Žáček, 1977). Díky jejich složité struktuře je jejich koncentrace obvykle vyjadřována jako látkové či hmotnostní množství organického uhlíku, který je hlavní součástí těchto látek (Gjessing, 1976). Obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC) se liší dle typu vody. Říčky obsahují 1 - 3 mg/l, mokřady a rašeliniště 10 - 60 mg/l, řeky a jezera 2 - 10 mg/l DOC (Thurman, 1985).

Huminové látky můžeme rozdělit podle rozpustnosti ve vodě v kyselém a alkalickém prostředí na huminové a fulvo kyseliny. Fulvo kyseliny jsou rozpustné v celém rozsahu pH, huminové kyseliny se sráží při pH menším než 2. Vzhledem ke své vysoké rozpustnosti se v přírodě nejvíce vyskytují fulvo kyseliny (Pivokonský a kol., 2010). Fulvo kyseliny mají větší obsah kyslíku v molekule, menší relativní molekulovou hmotnost, lepší rozpustnost ve vodě, kyselejší charakter (Gjessing, 1976). Třetí skupinou huminových látek jsou huminy, které jsou ve vodě nerozpustné (Pivokonský a kol., 2010).

Jedna z vlastností huminových látek je, že mají schopnost vytvořit komplexy s kovy. Podle Pittra (1999) je to způsobeno přítomností většího množství fenolových a karboxylových skupin. Navázání kovů na huminové látky dochází nejen komplexací ale i adsorpcí. Při větší koncentraci kovů v huminových látkách se mohou vytvářet málo rozpustné humáty.

1.3 Kovy ve vodách

Půdní organické kyseliny mají schopnost vázat kovy a dostat je z půdy do vodního systému. Koncentrace navázaných kovů závisí na komplexotvorných vlastnostech DOM, pH a dalších podmínkách (Vance a kol., 1996). Nejdůležitějšími kovy ve vodách jsou hliník a železo (Pitter, 1999).

Hliník

Hliník je v přírodě rozšířen v různých formách. Nejrozšířenější formou výskytu hliníku jsou hlinítokřemičitany (např. živec, slída, albit) (Pitter, 1999). Hliník je v kyselých vodách velmi rozpustný, což může vést k jeho vysoké toxicitě pro vodní živočichy, zejména pro ryby. Dalším příkladem toxicity je, že se sražený hydroxid hlinitý - Al(OH)_3 - při vyšším pH se zachytává a udržuje na žábřácích ryb a brání v dýchání (Brezonik a Arnold, 2011).

Ve vodě se hliník nachází v rozpuštěné formě. Nevyskytuje se jako volný Al^{3+} kation, ale jako kation hexaaquahlinitý $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Hlinité ionty podléhají snadno hydrolyze při níž vznikají různé komplexy např. $[\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})}]^0$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ v závislosti na pH a složení dané vody (Pitter, 1999). V závislosti na pH dochází k tvorbě nerozpustných hydroxokomplexů (Morgan, 1967). K maximální tvorbě komplexů dochází kolem pH 6 (Žáček, 1977).

Pokud se pH v přírodních vodách pohybuje od 4 do 5, komplexační kapacita je v desetinách až 1,5 mmol hliníku na 1 g huminových látek resp. 1 g organického uhlíku. Při pH pod 3,5 bývá komplexační schopnost zanedbatelná (Pankow a Morgan, 1981).

Železo

Podle Kalffa (2002) je železo druhý nejrozšířenější kov v půdě. Patří k velmi důležitým stopovým prvkům pro organismy, je součástí enzymů, feredoxinu a cytochromu (Emmenegger a kol., 2001). V anaerobním prostředí a v hypolimniu povrchových vod se železo nejčastěji vyskytuje v rozpuštěné formě jako FeCO_3 a FeS , v oxidačním stupni II. V oxidačních podmínkách se železo v povrchové vodě vyskytuje v oxidačním stupni III (Hartman a kol., 1998).

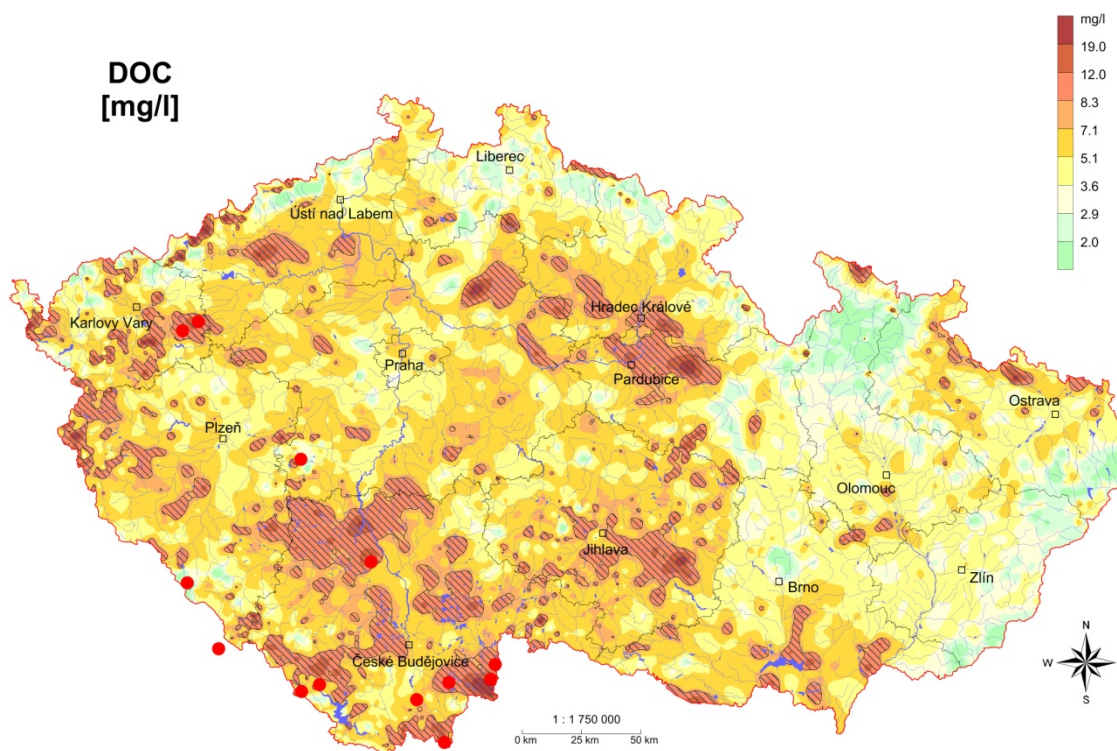
Podobně jako u hliníku, tak i u železa jsou rozpuštěné či nerozpuštěné formy výskytu ve vodě závislé na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu a přítomnosti komplexotvorných látek, neboť stejně jako hliník snadno hydrolyzuje. V závislosti na pH se Fe^{III} ve vodě vyskytuje jako $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}]^0$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, při pH pod 2

převažuje kation Fe^{3+} . Tvorbou těchto komplexů dojde k vzniku koloidní disperze a koagulací vzniká sraženina hydratovaného oxidu (Pitter, 1999).

2 Metodika

2.1 Lokality

Vzorky pro tuto bakalářskou práci byly odebírány z různých typů stojatých a tekoucích vod na základě následujících kritérií výběru. Základním kritériem výběru vzorků byla vyšší koncentrace rozpuštěných organických látek doprovázena zvýšenou koncentrací rozpuštěného železa a hliníku. K výběru lokalit byl použit Atlas chemismu povrchových vod České republiky (Majer a kol., 2012). Konečný výběr odběrových lokalit byl ovlivněn snahou o pokrytí široké škály pH a snadné dostupnosti.



Obrázek 3: Koncentrace DOC povrchových vod v České republice s označenými místy odběru (Majer a kol., 2012).

Tabulka 1: Popis lokalit.

Místo odběru	Označení	Datum odběru	Typ	GPS - souřadnice	
Albeřice	A	25.6.2012	potok	50°9'57.659"N	13°10'4.672"E
Přítok do Černého jezera (CN2)	B	7.8.2012	potok	49°10'52.459"N	13°10'49.036"E
Přítok do Černého jezera (CN2)	C	8.10.2012	potok	49°10'52.459"N	13°10'49.036"E
Přítok do Čertova jezera (CT1)	D	7.8.2012	potok	49°9'59.436"N	13°11'53.480"E
Přítok do Čertova jezera (CT1)	E	8.10.2012	potok	49°9'59.436"N	13°11'53.480"E
Červené Blato	F	1.6.2012	rašelinné jezírko	48°51'31.726"N	14°48'42.005"E
Halámky	G	5.9.2012	potok	48°50'18.870"N	14°57'34.042"E
Herstošice	H	25.6.2012	potok	50°8'32.694"N	13°5'54.980"E
Vltava - přítok Lipno	I	27.8.2012	řeka	48°49'38.127"N	13°56'5.864"E
Litavka	J	20.8.2012	potok	49°39'44.829"N	13°53'14.481"E
Němec	K	20.8.2012	potok	49°16'34.335"N	14°13'38.590"E
Přítok do Plešného jezera (PL1)	O	14.5.2012	potok	48°46'32.786"N	13°51'45.428"E
Přítok do Plešného jezera (PL1)	P	10.10.2012	potok	48°46'32.786"N	13°51'45.428"E
Pohoří	Q	29.5.2012	potok	48°36'31.860"N	14°40'52.217"E
Pohoří	R	3.10.2012	potok	48°36'31.860"N	14°40'52.217"E
Malše - Pořešín	S	28.8.2012	řeka	48°46'57.146"N	14°31'7.342"E
Jelení potok	T	5.9.2012	potok	48°48'34.897"N	14°55'23.334"E
Rachellsee	U	5.9.2012	potok	48°58'32.369"N	13°24'3.098"E
Nizni Toporowy Staw	V	28.9.2012	jezero	49°17'4.537"N	20°1'50.764"E

Pro účely bakalářské práce bylo odebráno 19 vzorků (Tabulka 1), které byly v místě odběru zfiltrovány přes 40 μ m nylonové síto k odstranění plovoucích a zvířených nečistot při odběru. Vzorky byly odebírány do 20 litrových polyethylentereftalátových barelů a okamžitě transportovány do laboratoře. Během transportu byly barely obaleny tmavou folií, která bránila průniku světla.

V laboratoři byly vzorky neprodleně zfiltrvány přes 0,4 μ m skleněné filtry (MACHEREYNAGEL, Německo). Zfiltrované vzorky byly uchovávány při 4 °C ve tmě v chladicím boxu. Fotochemický experiment byl obvykle zahájen do 24 hodin od odebrání vzorku.

2.2 Fotochemický experiment

Expozice vzorků UV záření bylo prováděno v křemenných nádobách o objemu 400 ml a průměru 5 cm, které byly propustné pro UV záření. Vzorky byly ozařovány po dobu 0, 12, 24 a 36 hodin v ozařovacím reaktoru značky Rayonet Photochemical Chamber RPR - 200, jenž byl vybaven UV lampami Rayonet RPR - 3500 s vyzařovaným maximem při vlnové délce 350 nm (Obrázek 4). Intenzita UV záření v reaktoru byla $\sim 68 \text{ W/m}^2$. Teplota se pohybovala kolem 30 °C (Porcal a kol., 2010). Neozážené kontrolní vzorky byly zabaleny do hliníkové fólie a vystaveny stejným teplotním podmínkám jako vzorky ozařované. Všechny vzorky byly zpracovány v triplikátech.



Obrázek 4: Ozařovací reaktor a vnitřní uspořádání vzorků.

Po jednotlivých dobách ozáření (0, 12, 24 a 36 hodin) byly vzorky zfiltrvány přes 0,4 μ m filtr ze skleněných vláken (MachereyNagel, Německo). Ve filtrátu byly stanoveny následující parametry: pH, koncentrace hliníku, železa a organického uhlíku. Filtr spolu se zachyceným materiálem byl použit na stanovení koncentrace partikulovaného organického uhlíku.

2.3 Chemické analýzy

Stanovení pH bylo prováděno na přístroji TIM 865 (Radiometer). Přístroj byl vždy před měřením kalibrován pomocí pufrů o známém pH 4 a 7.

Hliník a železo byly stanovovány metodou AAS (atomové absorpční spektrometrie) VARIANAA240Z s atomizérem GTA 120, elektrotermickou atomizací v grafitové pícce s detekčním limitem 0,05 $\mu\text{mol/l}$.

Stanovení partikulovaných forem Al a Fe bylo provedeno po rozpuštění skleněného filtru (0,4 μm) se zachyceným materiálem v 1 ml koncentrované HNO_3 , doba rozkladu byla 12 – 24 hodin. Koncentrace Al a Fe v mineralizátu byly stanoveny metodou AAS.

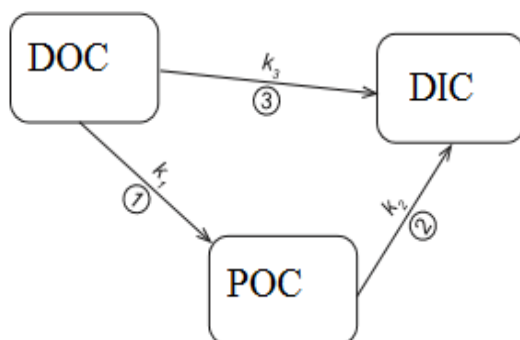
Stanovení nelabilních forem Al a Fe ve vzorcích bylo provedeno metodou AAS po předchozím převedení vzorku přes katexovou kolonu (DOWEX 50Vx 8-100, 98% v Na formě), kdy kontaktem s katexem došlo k zachycení kladně nabitých forem hliníku a železa (Driscoll, 1984). Nelabilní formy reprezentují neutrální či záporně nabitě formy výskytu Al a Fe, hlavně jejich organické komplexy (Driscoll, 1984).

Organický uhlík (OC) byl analyzován při 850 °C katalytickým spalováním (SHIMADZU 5000A, Japan) a detekčním limitem 8 $\mu\text{mol/l}$. Nefiltrovaný vzorek = TOC, filtrovaný vzorek = DOC.

2.4 Matematické modely

2.4.1 Kinetika rozpadu organického uhlíku

Pro popis kinetiky přeměny organických látek byla zvolena kinetika prvního řádu (Porcal a kol., 2014). V této práci bylo uvažováno, že k fotochemickému rozkladu rozpuštěného organického uhlíku (DOC) může docházet dvěma procesy: (a) přímou fotochemickou degradací DOC na anorganický uhlík (DIC) nebo (b) degradací DOC za vzniku nerozpuštěných organických částic (POC) s jejich potenciálním následným rozkladem na DIC.



Obrázek 5: Schéma přeměny rozpuštěného organického uhlíku (DOC). *DOC* - rozpuštěná forma organického uhlíku, *POC* - partikulovaná forma organického uhlíku, *DIC* - rozpuštěná forma anorganického uhlíku, $k_1 - k_3$ - rychlostní konstanty rozkladu (upraveno podle Porcal a kol., 2014 b).

Hmotnostní bilance organického uhlíku byla vypočtena jako součet všech koncentrací jednotlivých forem uhlíku dle následující rovnice:

$$TOC = DOC_t + POC_t + DIC_t \quad (1),$$

kde TOC je celková koncentrace uhlíku (mg/l), DOC_t je koncentrace rozpuštěného uhlíku (mg/l), POC_t je koncentrace partikulovaného uhlíku (mg/l), DIC_t je koncentrace anorganického uhlíku (mg/l) v čase t .

Rovnice kinetiky prvního řádu byla použita k popisu pozorovaného poklesu DOC pomocí následující rovnice:

$$DOC_t = DOC_0 * e^{-(k_1+k_3)*t} \quad (2),$$

kde DOC_t je koncentrace rozpuštěného uhlíku (mg/l) v čase t , DOC_0 je počáteční koncentrace rozpuštěného uhlíku (mg/l), k_1 a k_3 jsou rychlostní konstanty (h^{-1}) přeměny DOC na DIC a POC dle Obrázku č.5, t je doba ozařování (h).

Koncentrace partikulovaných organických forem uhlíku (POC) byla vypočtena na základě rovnice:

$$POC_t = \frac{k_1}{K} * DOC_0 * \frac{(e^{K*t} - 1)}{e^{k_2*t}} \quad (3),$$

kde POC_t je koncentrace partikulovaného uhlíku (mg/l) v čase t , DOC_0 je počáteční koncentrace rozpuštěného uhlíku (mg/l), t je doba ozařování (h), $K = k_2 - k_1 - k_3$ jsou rychlostní konstanty (h^{-1}) pro reakce 1, 2, a 3 na Obrázku č. 5.

Koncentraci anorganického uhlíku (DIC) lze vypočítat pomocí kinetické rovnice prvního řádu (upraveno podle Porcal kol., 2014 b):

$$DIC_t = \frac{k_1}{(k_3 + k_1)} * DOC_0 * (1 - e^{-(k_1+k_3)*t}) - POC_t + \frac{k_3}{(k_3 + k_1)} * DOC_0 * (1 - e^{-(k_1+k_3)*t}) \quad (4),$$

kde DIC_t je koncentrace anorganického uhlíku (mg/l) v čase t , DOC_0 je počáteční koncentrace rozpuštěného uhlíku (mg/l), POC_t je koncentrace partikulovaného uhlíku (mg/l) v čase t , t je doba ozařování (h), k_1 až k_3 jsou rychlostní konstanty (h^{-1}) pro reakce na Obrázku č. 5.

2.4.2 Kinetika tvorby partikulovaných forem Al a Fe

Pozorovaný nárůst koncentrace partikulovaných forem Al a Fe byl modelován exponenciálním nárůstem podle rovnice (5):

$$M_{part.} = M_{max.part.} * (1 - e^{-k_{M-part.}*t}) \quad (5),$$

kde $M_{part.}$ je koncentrace partikulovaných forem daného kovu po ozáření ($\mu\text{g/l}$), $M_{max.part.}$ je maximální koncentrace partikulovaného kovu ($\mu\text{g/l}$), t je doba ozáření (h), $k_{M-part.}$ je rychlostní konstanta nárůstu koncentrace partikulované formy daného kovu (h^{-1}).

2.4.3 Kinetika poklesu nelabilních forem Al a Fe

Pokles koncentrace nelabilních forem Al, Fe byl modelován exponenciálním poklesem podle rovnice:

$$M_{NL} = M_{0-NL} * e^{(-k_{M-NL} * t)} \quad (6),$$

kde M_{NL} je koncentrace nelabilních forem výskytu daného kovu po ozáření ($\mu\text{g/l}$), M_{0-NL} je počáteční nelabilní koncentrace daného kovu ($\mu\text{g/l}$), t je doba ozáření (h), k_{M-NL} je rychlostní konstanta poklesu nelabilní koncentrace daného kovu (h^{-1}).

2.4.4 VisualMinteq

K výpočtu saturačních indexů sloučenin kovů byl využit hydrochemický počítačový program VisualMINTEQ 3.1 (<http://vminteq.lwr.kth.se/>). Tato verze byla vytvořena 1. října 2014. VisualMINTEQ 3.1 je jedna z nejpoužívanějších aplikací pro chemické výpočty jako např. zjištění saturačních indexů.

2.4.5 Statistické zpracování

Pro zpracování výsledků byl použit program Excel, v kterém byly vyhodnoceny rychlostní konstanty v závislosti na pH.

Pro konečné zhodnocení statistické závislosti byl použit Pearsonův korelační koeficient. Hladina významnosti testu byla stanovena na $p = 0,05$ (http://researchbasics.education.uconn.edu/statistical_significance/).

3 Výsledky a Diskuse

Studované vzorky povrchových vod charakterizovaly široké spektrum pH od 3,6 do 8,2. Počáteční koncentrace DOC se pohybovaly v rozmezí od 3,4 do 143 mg/l (Tabulka 2). Vzorek z rašelinného jezírka Červené Blato (F) obsahoval oproti ostatním vzorkům velmi vysokou koncentraci DOC a velmi nízké pH.

Tabulka 2: Počátečné rozpuštěné koncentrace DOC a hodnoty pH (průměr ± směrodatná odchylka).

Vzorek	pH	DOC (mg/l)
A	8,2	4,5 ± 0,1
B	4,2	30,3 ± 0,1
C	4,1	20,6 ± 0,4
D	4,6	12,4 ± 0,1
E	4,5	10,9 ± 0,3
F	3,6	143 ± 1
G	4,4	18,4 ± 0,1
H	8,1	6,9 ± 0,1
I	6,9	15,0 ± 0,1
J	7,0	3,4 ± 0,2
K	7,7	14,6 ± 0,3
O	4,3	13,9 ± 0,6
P	4,3	16,6 ± 0,2
Q	6,0	13,6 ± 0,1
R	5,9	16,4 ± 0,2
S	7,4	8,9 ± 0,1
T	6,5	18,6 ± 0,3
U	4,5	12,8 ± 0,1
V	6,1	9,3 ± 0,3

Koncentrace rozpuštěných forem hliníku a železa se před ozařováním pohybovaly v rozmezí 76 - 1014 µg/l a 178 - 1651 µg/l.

Koncentrace nelabilních forem hliníku se pohybovaly v rozmezí od 47 do 706 µg/l a železa od 62 do 1370 µg/l (Tabulka 3). Tyto hodnoty odpovídaly rozsahu 55 až 100 % počáteční koncentrace rozpuštěného hliníku a 7 až 100 % počáteční koncentrace rozpuštěného železa. Koncentrace partikulovaných forem hliníku a železa na počátku experimentu byly považovány za nulové, neboť vzorky byly před počátkem ozařování přefiltrovány přes skleněný filtr s porozitou 0,4 µm.

Tabulka 3: Koncentrace kovů před ozařováním \pm směrodatná odchylka. Al_D a Fe_D - počáteční hodnoty rozpuštěných forem hliníku a železa, $Al_{NL-start}$ a $Fe_{NL-start}$ - počáteční hodnoty nelabilních forem hliníku a železa.

vzorek	Al_D ($\mu\text{g/l}$)	$Al_{NL-start}$ ($\mu\text{g/l}$)	Fe_D ($\mu\text{g/l}$)	$Fe_{NL-start}$ ($\mu\text{g/l}$)
A	80 ± 0	73 ± 2	375 ± 17	108 ± 15
B	678 ± 10	678 ± 10	1651 ± 38	974 ± 28
C	367 ± 7	367 ± 7	481 ± 6	481 ± 6
D	324 ± 13	324 ± 13	594 ± 5	563 ± 7
E	193 ± 6	193 ± 6	531 ± 21	446 ± 14
F	565 ± 19	565 ± 19	1435 ± 236	1370 ± 67
G	331 ± 23	331 ± 23	1264 ± 5	871 ± 23
H	76 ± 0	47 ± 3	178 ± 13	158 ± 18
I	313 ± 7	313 ± 7	341 ± 17	309 ± 15
J	85 ± 5	54 ± 39	133 ± 14	123 ± 2
K	189 ± 37	160 ± 9	447 ± 22	273 ± 21
O	1014 ± 83	558 ± 0	266 ± 12	116 ± 31
P	706 ± 39	706 ± 39	271 ± 38	129 ± 3
Q	319 ± 4	319 ± 4	343 ± 11	333 ± 16
R	390 ± 11	390 ± 11	560 ± 13	480 ± 4
S	95 ± 8	84 ± 5	379 ± 11	287 ± 27
T	456 ± 10	326 ± 5	1319 ± 13	1120 ± 0
U	476 ± 21	476 ± 21	318 ± 5	274 ± 10
V	179 ± 35	104 ± 5	875 ± 22	62 ± 44

3.1 DOC

V ozářených vzorcích došlo k poklesu koncentrace DOC v rozmezí od 4,4 do 27,7 mg/l, což odpovídá poklesu 2 až 29 % z počátečních koncentrací během 36 hodin ozařování. V neozářeném kontrolním vzorku nedošlo po 36 hodinách k významné změně koncentrace DOC (Příloha 1). Postupný pokles koncentrace DOC byl prokázán i v jiných studiích (Gao a Zepp, 1998, Moran a Zepp, 1997, Porcal a kol., 2009, 2010, 2013, Sulzberger a Durish-Kaiser, 2009).

Vlivem světelného záření, které proniká do vody, dochází k fotochemickým přeměnám DOM a následnému poklesu DOC. Organická hmota byla za pomoci UV záření degradována na skupiny fotoproduktů jako např. oxidy uhlíku (CO_2 , CO) či karbonylové skupiny (Moran a Zepp, 1997).

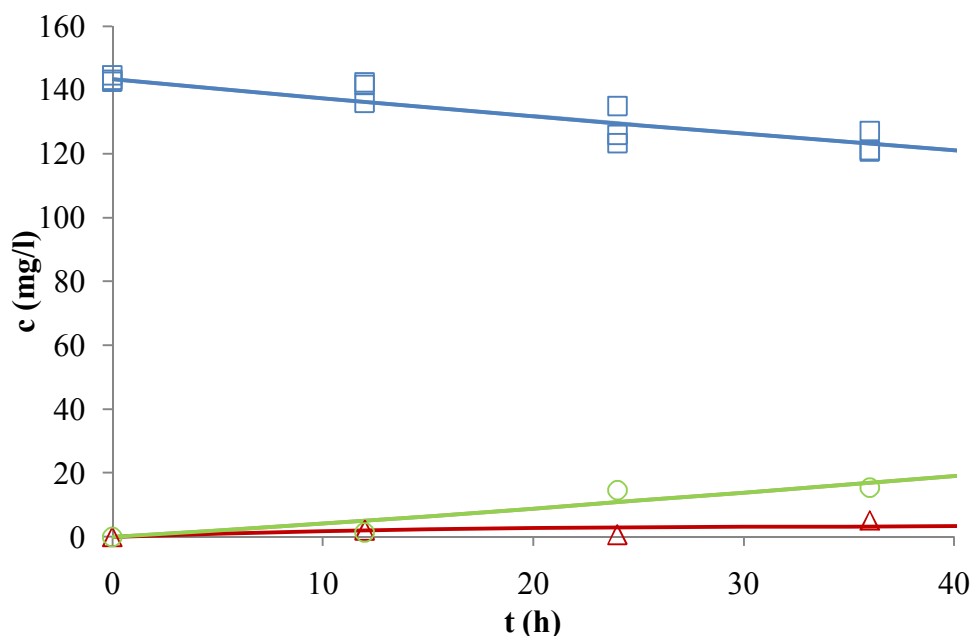
Pokles koncentrace DOC byl dle předpokládaného schématu (Obrázek 5) ve všech vzorcích kompenzován nárůstem koncentrace DIC a POC. Postupný pokles koncentrace DOC a růst koncentrace POC a DIC odpovídal kinetice prvního řádu. Tento trend byl pozorován i v jiných studiích (Porcal a kol., 2009, 2010, 2013).

Kinetika poklesu DOC byla modelována pomocí rovnice (2), pro růst POC byla modelována pomocí rovnice (3) a pro modelový růst DIC byla použita rovnice (4) (Porcal a kol., 2009, 2010, 2013, 2014 a, Sulzberger a Durish-Kaiser E, 2009).

Rychlostní konstanty poklesu DOC během ozáření se pohybovaly v rozsahu od 0,002 do 0,011 h⁻¹, rychlostní konstanty nárůstu koncentrace POC byly od 0 do 0,066 h⁻¹ a rychlostní konstanty nárůstu koncentrace DIC od 0 do 0,011 h⁻¹. Změřené i modelované koncentrace POC byly nízké a měly minimální vliv na vznik DIC rozkladem POC. Tvorba DIC byla dominována přímým rozkladem DOC na DIC (Příloha 2). V neozářeném kontrolním vzorku nedošlo k výrazným změnám koncentrací jednotlivých forem uhlíku.

Nejpomalejší pokles DOC byl pozorován v rašelinném jezírku z oblasti Červeného Blata (F) s pH 3,6. V tomto vzorku byla zároveň i nejvyšší koncentrace DOC. Lze předpokládat, že fotochemický rozklad DOC v tomto vzorku byl inhibován vlastním stíněním vzorku (Porcal a kol., 2014 b).

Typický příklad průběhu změn koncentrací organických a anorganických forem uhlíku během ozařování je znázorněn na Obrázku 6, kdy rychlostní konstanta přeměny DOC na DIC byla 0,003 h⁻¹ a rychlostní konstanta přeměny POC na DIC byla 0,058 h⁻¹. Rychlostní konstanta poklesu DOC na POC byla přibližně 0,002 h⁻¹.



Obrázek 6: Změny forem výskytu uhlíku po 0, 12, 24 a 36 hodinách ozařování v rašelinném jezírku, Červené Blato, odebráno 1.6.2012 (modrá - DOC, zelená - DIC, červená - POC). Body představují naměřená data, čáry modelované změny.

Pozorovaný procentuální pokles DOC statisticky významně koreloval s pH ($r(17) = 0,576$; $p < 0,05$). Při pH 4,3 došlo k nejrychlejšímu rozkladu organického uhlíku, což odpovídá i pozorování jiných autorů (Gennings a kol., 2001, Porcal a kol., 2014 a). Nejpomalejší růst POC a DIC byl pozorován v rozmezí pH od 6,1 do 8,1.

Hodnoty pH se během ozařování zvyšovaly, protože při rozkladu DOC dochází ke strukturálním změnám a rozpadu karboxylových skupin uvolněním oxidů uhlíku (Gao a Zepp, 1998).

3.2 Kovy

Koncentrace nelabilních forem hliníku se pohybovaly po 36 hodinách v rozmezí od 25 do 408 $\mu\text{g/l}$ a pro železo od 13 do 952 $\mu\text{g/l}$. Po ozáření došlo u vzorků k uvolnění organicky vázaných kovů (Porcal a kol., 2009). Tyto změny jsou reprezentovány poklesem koncentrací nelabilních forem hliníku a železa, pohybovaly se v rozmezí od 0 do 76 % pro hliník a pro železo od 0 do 96 % (Tabulka 4). Následně došlo k jejich hydrolyze, která je podle Pittera (1999) doprovázena tvorbou nerozpustných částic.

Tabulka 4: Pokles koncentrací nelabilních forem kovů po 36 hodinách ozařování ± směrodatná odchylka. $Al_{NL-start}$ a $Fe_{NL-start}$ -počáteční koncentrace nelabilních forem hliníku a železa, Al_{NL-36h} a Fe_{NL-36h} - výsledné koncentrace nelabilních forem hliníku a železa, pokles(%) - procentuální pokles koncentrací nelabilních forem hliníku a železa, N. - neměřeno.

vzorek	$Al_{NL-start}$ ($\mu\text{g/l}$)	Al_{NL-36h} ($\mu\text{g/l}$)	pokles(%)	$Fe_{NL-start}$ ($\mu\text{g/l}$)	Fe_{NL-36h} ($\mu\text{g/l}$)	pokles(%)
A	73 ± 2	35 ± 4	52	108 ± 15	20 ± 3	81
B	678 ± 10	N.	N.	974 ± 28	241 ± 23	75
C	367 ± 7	245 ± 4	33	481 ± 8	34 ± 3	93
D	324 ± 13	122 ± 37	62	563 ± 7	52 ± 2	91
E	193 ± 6	117 ± 7	39	446 ± 14	24 ± 5	95
F	565 ± 19	408 ± 8	28	1370 ± 67	602 ± 18	56
G	331 ± 23	109 ± 3	67	871 ± 23	45 ± 6	95
H	47 ± 3	25 ± 5	47	158 ± 18	25 ± 7	84
I	313 ± 7	208 ± 22	34	309 ± 15	306 ± 12	1
J	54 ± 39	38 ± 38	30	123 ± 2	76 ± 3	38
K	160 ± 9	194 ± 21	0	273 ± 21	23 ± 4	92
O	558 ± 0	147 ± 6	74	116 ± 31	77 ± 24	34
P	706 ± 39	396 ± 6	44	129 ± 3	24 ± 1	81
Q	319 ± 4	232 ± 7	27	333 ± 16	324 ± 7	3
R	390 ± 11	303 ± 23	22	480 ± 4	274 ± 8	43
S	84 ± 5	72 ± 0	14	287 ± 27	252 ± 24	12
T	326 ± 5	376 ± 56	0	1120 ± 0	952 ± 18	15
U	476 ± 21	115 ± 10	76	274 ± 10	13 ± 0	95
V	104 ± 5	75 ± 0	28	62 ± 44	70 ± 6	0

Koncentrace partikulovaného hliníku se pohybovaly od 4 do 125 $\mu\text{g/l}$ a koncentrace partikulovaného železa se pohybovaly od 5 do 158 $\mu\text{g/l}$ po 36 hodinách ozařování. Na partikulované formy se přeměnilo 1 až 84 % původně rozpuštěného hliníku a 0,4 až 67 % původně rozpuštěného železa. (Tabulka 5). V kontrolních vzorcích nebyl pozorován nárůst koncentrace partikulovaných forem hliníku ani železa.

V alkalickém prostředí se u sloučenin hliníku projevuje vliv iontů OH^- a vzniká $Al(OH)^4-$. Maximum tvorby komplexů u sloučenin hliníku s huminovými látkami se pohybuje kolem hodnoty pH 6 (Pitter, 1999). Tento vliv se projevil i u ostatních vzorků, např. D, U, E a B. U sloučenin železa dochází k podobnému jevu při hodnotách pH menší než 5.

U vzorku z Červeného Blata (F) byla naměřena nejmenší možná přeměna hliníku a železa, což bylo způsobeno velmi nízkou hodnotou pH a vysokou koncentrací DOC. Podle Pittera (1999) tyto podmínky ovlivňují komplexační schopnost huminových látek vázat hliník a železo.

Vliv fotochemického rozkladu DOM na komplexotvorné schopnosti hliníku a zejména železa byl podle Porcala a kol. (2009) dokumentován ve více studiích. Několik studií se zaměřilo na vztah mezi DOM a organicky vázanými kovy. Kopáček a kol. (2006) prokázal pokles organicky vázaného hliníku a železa po ozařování.

Tabulka 5: Tvorba koncentrací partikulovaných forem kovů po 36 hodinách ozařováním \pm směrodatná odchylka. Al_D a Fe_D - počáteční hodnoty rozpuštěných forem hliníku a železa, $Al_{part-36h}$ a $Fe_{part-36h}$ - výsledné koncentrace partikulovaných forem hliníku a železa, $přeměna_{(%)}$ - procentuální přeměna z původně rozpustných forem na nerozpustné formy kovu.

vzorek	$Al_D(\mu\text{g/l})$	$Al_{part-36h}(\mu\text{g/l})$	$přeměna_{(%)}$	$Fe_D(\mu\text{g/l})$	$Fe_{part-36h}(\mu\text{g/l})$	$přeměna_{(%)}$
A	80 ± 0	39 ± 3	49	375 ± 17	149 ± 8	40
B	678 ± 10	41 ± 21	6	1651 ± 38	23 ± 6	1
C	367 ± 7	101 ± 80	28	481 ± 6	10 ± 3	2
D	324 ± 13	82 ± 5	25	594 ± 5	54 ± 28	9
E	193 ± 6	66 ± 41	34	531 ± 21	13 ± 0	2
F	565 ± 19	4 ± 6	1	1435 ± 236	6 ± 0	0,4
G	331 ± 23	30 ± 0	9	1264 ± 5	158 ± 68	13
H	76 ± 0	24 ± 3	32	178 ± 13	120 ± 17	67
I	313 ± 7	25 ± 8	8	341 ± 17	34 ± 5	10
J	85 ± 5	39 ± 17	46	133 ± 14	14 ± 2	11
K	189 ± 37	69 ± 5	37	447 ± 22	88 ± 6	20
O	1014 ± 83	13 ± 3	1	266 ± 12	5 ± 1	2
P	706 ± 39	81 ± 54	12	271 ± 38	11 ± 4	4
Q	319 ± 4	12 ± 0	4	343 ± 11	13 ± 2	4
R	390 ± 11	84 ± 0	22	560 ± 13	21 ± 0	4
S	95 ± 8	80 ± 19	84	379 ± 11	81 ± 4	21
T	456 ± 10	125 ± 44	27	1319 ± 13	116 ± 21	9
U	476 ± 21	104 ± 49	22	318 ± 5	15 ± 1	5
V	179 ± 35	96 ± 10	54	875 ± 22	10 ± 3	1

3.2.1 Kinetika tvorby partikulovaných forem Al a Fe

Podle Porcala a kol. (2009) se organicky vázané formy hliníku a železa fotochemicky uvolňují z DOC, následně hydrolyzují a s dalšími organickými látkami tvoří partikulované formy. Nárůst koncentrace partikulovaných forem hliníku a železa (Al_{part} a Fe_{part}) probíhá již během ozařování a pochází z rozdílu mezi rozpuštěnými částicemi (Al_D a Fe_D) před a po ozařování (Porcal a kol., 2010).

Podle Pittera (1999) se z hydroxokomplexů postupně tvoří tuhá fáze - hydratovaný oxid hlinitý ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) - který se s časem postupně mění. Za specifických podmínek či stárnutí této sloučeniny mohou vzniknout dvě tuhé fáze buď $AlO(OH)$ nebo $Al(OH)_3$ v různých modifikacích. Vznik modifikací následujících forem je ovlivněn hodnotou pH. Při hodnotě pH pod 7,5 se tvoří gibbsit. Pokud se do alkalického roztoku dostává oxid uhličitý, vznikají spíše modifikace jako bayerit. Typy modifikací ve vzorcích: α - $AlO(OH)$ (diaspor), γ - $AlO(OH)$ (böhmit), α - $Al(OH)_3$ (bayerit), γ - $Al(OH)_3$ (gibbsit) (Pitter, 1999).

V tabulce 6 jsou uspořádány saturační indexy sloučenin železa a hliníku, které mohou vyjadřovat potenciální přítomnost nerozpustných částic ve vzorcích. Podle tabulky 6 lze předpokládat větší potenciální výskyt nerozpustných sloučenin železa než hliníku.

Kladné hodnoty saturačních indexů jsou označeny zeleně a představují potenciál vzniku nerozpuštěných částic těchto sloučenin v závislosti na složení jednotlivého vzorku. Podle Pittera (1999) k tvorbě nerozpustných sloučenin železa může dojít ve všech vzorcích, ale liší se zastoupení jednotlivých sloučenin v závislosti na celkovém složení vzorku a pH.

Ve všech vzorcích byla prokázána potenciální přítomnost následujících minerálů železa: akaganeit, goethit, hematit a lepidokrokrit. Mezi další nejhojnější minerály se řadí ferihydrít a maghemit. Vzorek z Červeného Blata (F) vykazoval nejmenší potenciální zastoupení hlinitých a železitých sloučenin z důvodu nejnižšího pH. Vzorky z Jeleního potoka (T) a jezera Nizni Toporowy Staw (V) měly potenciál pro tvorbu všech sloučenin hliníku a železa, což bylo ovlivněno hodnotou pH v rozmezí 6 - 7. U ostatních vzorků se potenciál výskytu jednotlivých sloučenin železa a hliníku lišil (Tabulka 6).

Záporné hodnoty vylučují potenciální přítomnost nerozpustných částic sloučenin železa a hliníku ve vzorcích. Záporné saturační indexy hlinitých sloučenin u vzorků B až G, O, P a U

naznačují, že v těchto vzorcích nedochází k tvorbě nerozpustných hlinitých sloučenin, pravděpodobně z důvodu nízké hodnoty pH.

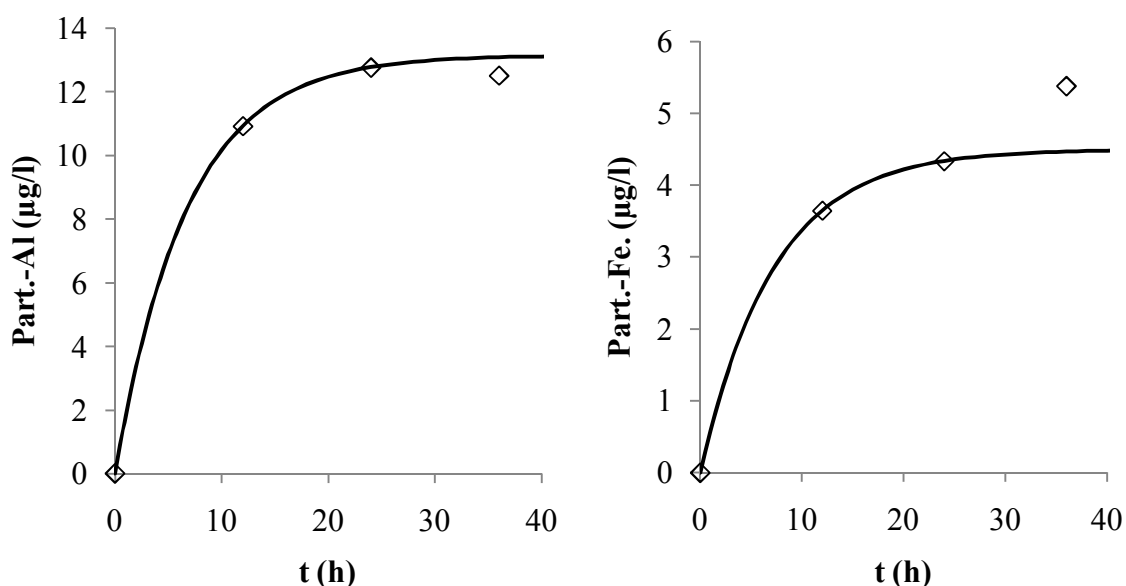
Tabulka 6 shrnuje potenciál přispění jednotlivých sloučenin k tvorbě nerozpustných částic. Chemické vzorce byly upraveny v Tabulce 6 na názvy minerálů dle Sejkory a Kouřimského (2008).

Tabulka 6: Saturační indexy vzorků a jejich modifikace sloučenin (zelené hodnoty - potenciální tvorba nerozpustných částic, N - nezjištěno).

	amorfní hydroxid hlinitý	pevný hydroxid hlinitý	korund	alunit	bóhmít	diasporit	akaganěit	ferihydrit	ferihydrit (přeměněný)	gibbsit	goethit	hematit	jarosit	lepidokrokít	maghemit	magnezioferit
A	-1,5	1,0	-1,1	-6,8	0,7	2,4	8,0	5,4	5,9	1,5	8,1	18,6	0,8	7,2	10,8	13,3
B	-4,1	-1,6	-6,3	-5,9	-1,9	-0,2	4,7	1,1	1,6	-1,1	3,8	10,0	-3,4	2,9	2,2	-4,9
C	-4,8	-2,3	-7,7	-7,6	-2,6	-0,8	4,0	0,5	1,0	-1,8	3,2	8,7	-9,5	2,3	0,9	-6,3
D	-3,3	-0,8	-4,6	-4,5	-1,0	0,7	5,2	1,7	2,2	-0,2	4,4	11,3	-2,8	3,5	3,5	-3,0
E	-3,2	-0,7	-4,5	-4,6	-1,0	0,7	5,0	1,6	2,1	-0,2	4,3	11,0	-3,4	3,4	3,1	-3,4
F	-6,5	-4,0	N	N	-4,3	-2,6	2,7	-1,2	-0,7	-3,4	5,5	5,5	N	0,7	-2,3	N
G	-3,9	-1,4	-5,8	N	-1,6	0,1	4,4	0,8	1,3	-0,8	3,5	9,4	N	2,6	1,6	N
H	-1,5	1,0	-1,0	-6,6	0,7	2,5	7,8	5,0	5,5	1,6	7,7	17,9	-0,3	6,9	10,0	12,4
I	0,2	2,7	2,4	0,8	2,4	4,2	7,2	4,2	4,7	3,3	6,9	16,2	-0,4	6,0	8,4	8,1
J	-0,4	2,1	1,1	-1,6	1,8	3,5	6,6	3,8	4,3	2,7	6,5	15,4	-2,2	5,6	7,6	6,9
K	-0,7	1,8	0,6	-2,4	1,5	3,2	7,9	5,1	5,6	2,4	7,8	18,0	1,8	6,9	10,2	11,7
O	-3,3	-0,8	-4,6	-3,0	-1,1	0,7	4,4	0,9	1,4	-0,2	3,6	9,7	-3,6	2,7	1,9	-5,2
P	-4,1	-1,6	-6,3	-5,2	-1,9	-0,2	4,8	1,3	1,9	-1,1	4,1	10,5	-2,0	3,2	2,7	-4,3
Q	-0,1	2,4	1,7	2,2	2,1	3,8	6,3	3,3	3,8	2,9	6,0	14,4	-0,7	5,1	6,6	3,3
R	-0,2	2,3	1,5	2,4	2,0	3,7	6,5	3,4	3,9	2,9	6,1	14,6	0,0	5,2	6,8	3,3
S	-0,7	1,8	0,6	-2,6	1,5	3,2	7,6	4,8	5,3	2,4	7,5	17,4	0,7	6,6	9,6	10,5
T	0,5	3,0	3,0	3,5	2,7	4,4	7,6	4,4	4,9	3,6	7,1	16,6	1,9	6,2	8,8	7,1
U	-3,2	-0,7	-4,4	-3,9	-0,9	0,8	4,6	1,3	1,8	-0,1	4,0	10,5	-3,5	3,2	2,7	-3,8
V	0,0	2,5	2,0	0,7	2,2	3,9	6,8	3,9	4,4	3,1	6,6	15,6	-0,8	5,7	7,8	4,9

Kinetika tvorby partikulovaných forem hliníku a železa byla modelována pomocí rovnice (5). Tato rovnice potvrdila trend kinetiky prvního řádu, což dokazují jednotlivé grafy vzorků (Příloha 5). Rychlostní konstanty tvorby partikulovaných forem kovů po ozáření se pro hliník pohybovaly v rozsahu od 0,050 do 1,271 h⁻¹ a pro železo od 0,030 do 1,645 h⁻¹ (Tabulka 7).

Modelový příklad kinetiky tvorby partikulovaných forem hliníku a železa je znázorněn na Obrázku 7. Rychlostní konstanta růstu partikulované formy hliníku je 0,180 h⁻¹ a rychlostní konstanta růstu partikulované formy železa je 0,066 h⁻¹.



Obrázek 7: Naměřené koncentrace tvorby partikulovaných forem Al a Fe u vzorku z přítoku do Plešného jezera, odebráno 14.5.2012 (plná čára představuje modelaci podle rovnice (5)).

Maximální koncentrace partikulovaných forem hliníku a železa byly modelovány podle rovnice (5). Výsledné hodnoty maximální koncentrace partikulovaných forem kovů se pohybovaly od 9 do 120 µg/l pro hliník a od 4 do 250 µg/l pro železo (Tabulka 7).

Tabulka 7: Modelované rychlostní konstanty tvorby partikulovaných forem Al a Fe. $Al_{max.-part.}$ a $Fe_{max.-part.}$ - maximální modelované koncentrace partikulovaných forem hliníku a železa, R^2 - statistický koeficient, $k_{Al-part.}$ a $k_{Fe-part.}$ - rychlostní konstanty partikulovaných forem hliníku a železa.

vzorek	pH	$k_{Al-part.}(h^{-1})$	$Al_{max.-part.}(\mu g/l)$	R^2	$k_{Fe-part.}(h^{-1})$	$Fe_{max.-part.}(\mu g/l)$	R^2
A	8,2	0,180	55	0,999	0,066	205	0,999
B	4,2	0,170	41	0,914	1,358	11	0,976
C	4,1	0,297	100	0,999	0,047	23	0,999
D	4,6	0,075	82	0,999	0,064	54	0,999
E	4,5	0,096	66	0,999	0,048	13	0,999
F	3,6	0,135	9	0,999	0,122	6	0,999
G	4,4	0,133	49	0,999	1,601	11	0,942
H	8,1	1,271	31	0,984	0,175	127	0,999
I	6,9	0,056	25	0,999	0,030	10	0,999
J	7,0	0,066	39	0,999	0,130	14	0,999
K	7,7	0,170	67	0,999	1,645	102	0,964
O	4,3	0,148	13	0,999	0,139	4	0,999
P	4,3	0,222	95	0,999	0,075	11	0,999
Q	6,0	0,138	12	0,999	1,316	9	0,987
R	5,9	0,069	84	0,999	0,079	25	0,999
S	7,4	0,056	80	0,999	0,059	100	0,999
T	6,5	0,211	119	0,999	0,617	116	0,999
U	4,5	0,118	120	0,999	0,060	15	0,999
V	6,1	0,147	89	0,999	0,116	11	0,999

Mezi rychlostními konstantami růstu partikulovaných forem hliníku a železa po ozáření vs. celé rozmezí pH není statisticky významný vztah. Naměřené hodnoty rychlostních konstant byly rozděleny dle hodnot pH pro přesnější vyjádření statistické závislosti. Rozmezí pH bylo určeno dle ideální hodnoty pH pro vznik nerozpustných hydroxidů hliníku železa (Pitter, 1999).

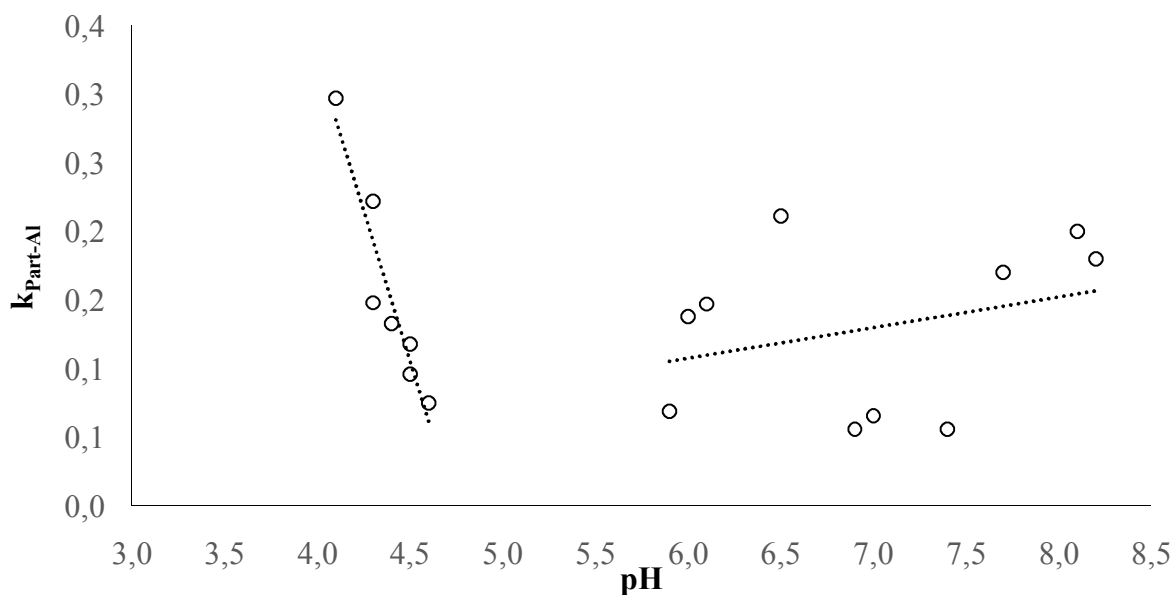
a) rozmezí pH od 4,0 do 5,5

V tomto rozdělení bylo zjištěno, že rychlostní konstanta růstu partikulovaných forem hliníku je statisticky závislá na pH ($r_{Part.-Al}(5) = -0,946$, $p < 0,05$) (Obrázek 8). Závislost mezi rychlostní konstantou růstu partikulovaných forem železa a pH není statisticky významná u všech vzorků v tomto rozsahu pH. Pokud z tohoto porovnání vyloučíme vzorky C, E, O, P, a U, u kterých předpokládáme vznik koloidních částic, které měli velikost menší

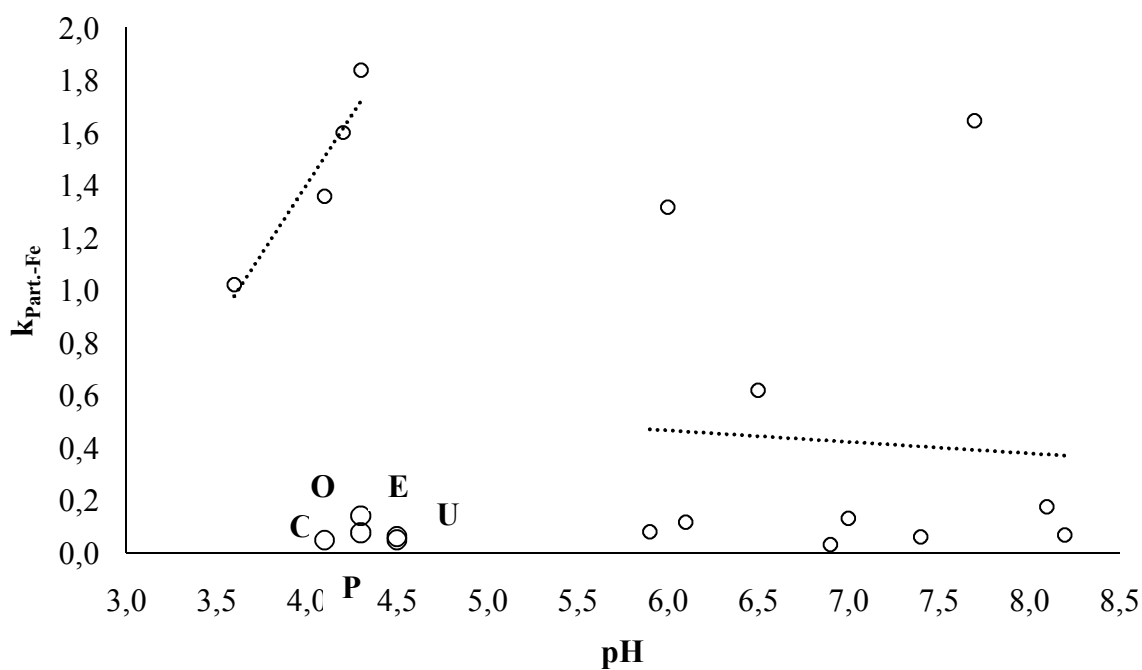
než 0,4 μm a prošly přes skleněný filtr, je možné pozorovat nárůst rychlostních konstant partikulovaných forem železa, který je statisticky významný se vzrůstajícím pH ($r_{\text{Part.-Fe}}(2) = 0,978, p < 0,05$) (Obrázek 8 a 9).

b) rozmezí pH od 5,6 do 8,2

Bylo zjištěno, že není statisticky významný vztah mezi rychlostními konstantami pro tvorbu partikulovaných forem hliníku a železa (Obrázek 8 a 9).



Obrázek 8: Závislost rychlostních konstant růstu partikulovaných forem hliníku na pH.



Obrázek 9: Závislost rychlostních konstant růstu partikulovaných forem železa na pH.

Tvorba partikulovaných forem hliníku a železa byla pozorována ve všech vzorcích a u většiny vzorků došlo k postupnému růstu koncentrací těchto forem (Příloha 5). U vzorku z potoka v Herstošicích (H) nedošlo k postupnému nárůstu koncentrace partikulovaného hliníku a u vzorků z potoků od Halámek (G) a Němce (K) nedošlo k obdobnému nárůstu koncentrace partikulovaného železa, jelikož naměřené hodnoty koncentrací měly sestupnou tendenci.

Není statisticky významný vztah mezi modelovanými maximálními hodnotami koncentrace tvorby partikulovaných forem hliníku a pH, ale je statisticky významný vztah mezi modelovanými maximálními hodnotami koncentrace tvorby partikulovaných forem železa a pH. $r(17) = 0,751$. V neozářeném vzorku nedošlo k tvorbě partikulovaných forem.

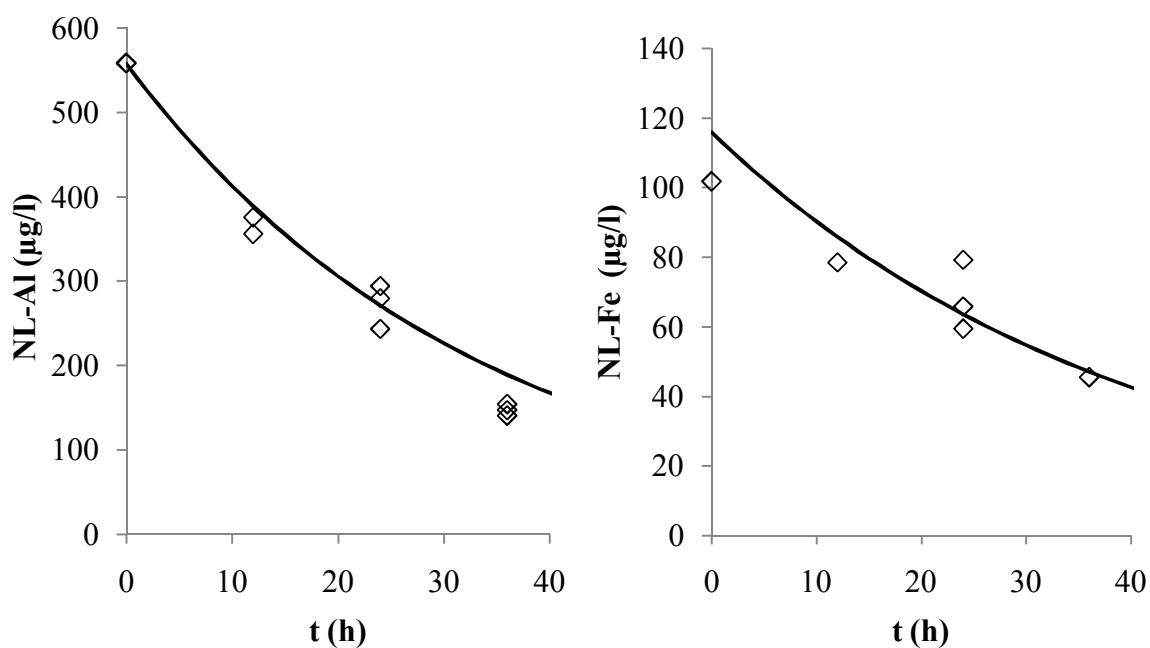
Při pH 4,6 pro železo a 4,2 pro hliník došlo k nejrychlejší tvorbě koncentrace partikulovaných forem. K nejpomalejší tvorbě koncentrace partikulovaných forem hliníku i železo došlo při pH 6,9. Ideální hodnota pH pro vznik nerozpustných hydroxidů železa a hliníku tj. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ od 5 do 7,5 (Pitter, 1999).

3.2.2 Kinetika nelabilních forem Al a Fe

Fotochemický rozklad organického uhlíku má za následek snížení vazby kovů (Al a Fe) a dochází k jejich uvolňování (Kopáček a kol., 2005, Porcal a kol., 2009). Uvolnění organického hliníku a železa je vyjádřeno kinetikou prvního řádu a při ozáření došlo k poklesu koncentrace nelabilních forem Al a Fe dle rovnice (6) (Porcal a kol., 2010,2013).

Rychlostní konstanty pro tvorbu nelabilních forem kovů po ozáření byly modelovány pro hliník v rozsahu od 0,002 do 0,040 h^{-1} a pro železo od 0,006 do 0,120 h^{-1} . V neozářeném vzorku nedošlo k tvorbě nelabilních forem a proto nebyla stanovena rychlostní konstanta (Tabulka 8).

Modelový příklad rozpadu nelabilních forem hliníku a železa je znázorněn na Obrázku 10. Rychlostní konstanta poklesu koncentrace nelabilních forem hliníku je 0,023 h^{-1} a rychlostní konstanta poklesu nelabilních forem železa je 0,050 h^{-1} . Zbylé vzorky a kinetika poklesu koncentrací nelabilních forem hliníku a železa jsou uvedeny v Příloze 4. Ostatní vzorky vykazovaly postupný pokles koncentrace nelabilních forem hliníku a železa. Kinetika poklesu vykazovala trend kinetiky prvního řádu.



Obrázek 10: Naměřené koncentrace poklesu nelabilních forem Al a Fe u vzorku z přítoku do Plešného jezera, odebráno 14.5.2012 (plná čára představuje modelaci podle rovnice (6)).

K nejrychlejšímu poklesu koncentrace nelabilních forem došlo při pH 4,3 pro železo a 4,5 pro hliník. K nejpomalejšímu poklesu koncentrace nelabilních forem došlo při pH 6,5 - 6,9 pro železo a 7,0 pro hliník. Fotochemický pokles DOC je doprovázen rozpadem komplexních vazeb kovů, proto je pozorovaný pokles koncentrací nelabilních forem kovů v souladu s nejrychlejším poklesem koncentrace DOC pozorovaným při stejném pH (Porcal a kol., 2009, 2010).

Tabulka 8: Pokles rychlostních konstant nelabilních forem Al a Fe. $Al_{NL-start}$ a $Fe_{NL-start}$ - počáteční koncentrace nelabilních forem hliníku a železa, R^2 - statistický koeficient, k_{Al-NL} a k_{Fe-NL} - rychlostní konstanty poklesu nelabilních forem hliníku a železa.

vzorek	pH	$k_{Al-NL}(h^{-1})$	$Al_{NL-start}$	R^2	$k_{Fe-NL}(h^{-1})$	$Fe_{NL-start}$	R^2
A	8,2	0,023	73 ± 2	0,883	0,050	108 ± 18	0,943
B	4,2	0,005	678 ± 12	0,927	0,080	974 ± 34	0,971
C	4,1	0,013	367 ± 9	0,964	0,080	481 ± 9	0,976
D	4,6	0,025	324 ± 15	0,866	0,090	563 ± 9	0,952
E	4,5	0,019	193 ± 8	0,876	0,080	446 ± 17	0,952
F	3,6	0,011	565 ± 26	0,724	0,023	1370 ± 95	0,921
G	4,4	0,029	331 ± 29	0,957	0,120	871 ± 29	0,955
H	8,1	0,019	47 ± 4	0,843	0,060	158 ± 22	0,948
I	6,9	0,014	313 ± 9	0,920	0,006	309 ± 19	0,728
J	7,0	0,002	85 ± 6	0,778	0,022	123 ± 2	0,844
K	7,7	0,003	189 ± 46	0,293	0,080	273 ± 25	0,976
O	4,3	0,030	563 ± 9	0,962	0,025	116 ± 38	0,722
P	4,3	0,019	706 ± 48	0,923	0,100	129 ± 4	0,994
Q	6,0	0,009	319 ± 5	0,918	0,010	333 ± 19	0,649
R	5,9	0,011	390 ± 14	0,933	0,015	480 ± 5	0,806
S	7,4	0,015	84 ± 7	0,828	0,007	287 ± 33	0,728
T	6,5	0,009	326 ± 7	0,722	0,007	1120 ± 0	0,719
U	4,5	0,040	476 ± 25	0,982	0,060	274 ± 12	0,750
V	6,1	0,020	104 ± 6	0,869	0,008	93 ± 7	0,986

Výsledky této bakalářské práce poukázaly na to, že při fotochemickém rozkladu rozpuštěných organických látek dochází k snížení koncentrace DOC a nárůstu koncentrace POC a DIC. Toto snížení koncentrace DOC a růst koncentrace POC a DIC lze popsat pomocí rovnic (2), (3) a (4). Fotochemický rozklad organických látek byl potvrzen i v jiných studiích (Porcal a kol., 2009, 2010, 2013). Pozorovaný procentuální pokles DOC statisticky významně koreloval s pH ($r(17) = 0,576$; $p < 0,05$).

Fotochemický rozklad DOC byl doprovázen uvolněním organicky vázaného hliníku a železa (Porcal a kol., 2010, 2013). Následnou hydrolyzou došlo k tvorbě nerozpustných částic.

Produkce nerozpustných částic po ozařování byla potvrzena v celém sledovaném rozsahu pH a DOC koncentrací. Pomocí saturačních indexů byly zjištěny potenciální formy výskytu

nerozpustných látek. Mezi nejhojnější minerály, které se objevily ve všech vzorcích, se řadí goethit a hematit. Tvorba nerozpustných částic závisí na pH a její optimum odpovídá rozmezím pH, při kterém podle Pittera (1999) dochází k maximálnímu vzniku nerozpustných částic.

4 Závěr

Výsledky bakalářské práce ukázaly, že expozice vodních rozpuštěných organických látek UV - záření vede k poklesu jejich koncentrace. Současně s poklesem koncentrace organických látek se mění i jejich vazby s kovy, jejichž uvolnění do roztoku může indukovat vznik nerozpuštěných částic hliníku a železa, které se mohou podílet na koagulaci organických látek.

5 Literatura

Brezonik P. L. (1994). Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems. Lewis Publisher. str. 643 - 723.

Brezonik P. L. a Arnold W. A. (2011). Waterchemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems. Oxford University Press, str. 637 - 667.

Driscoll C.T. (1984). Intern. J. Environ. Anal. Chem., str. 267 - 284.

Emmenegger L., Schönenberger R., Sigg L. a Sulzberger B. (2001). Light-induced redox cycling of iron in circumneutral lakes. Limnology and oceanography. str. 49 - 61.

Gao H. a Zepp R. G. (1998). Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States, Environmental Science and Technology, 32, str. 2940 – 294

Gennings Ch., Molot L.A. a Dillon P.J. (2001). Enhanced photochemical loss of organic carbon in acidic waters. Biogeochemistry 52. Kluwer Academic Publisher. str. 339 - 354.

Gjessing E.T. (1967). Physical and chemical characteristics of aquatic humus. 1sted. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publisher.

Hartman P., Příkryl I. a Štědranský E. (1998). Hydrobiologie. Praha: Informatorium. 2.vydání, str.38 - 40.

Holzbecher Z. a Churáček J. (1987). Analytická chemie. Praha: SNTL - nakladatelství technické literatury.

Hruška J. (1994). Podíl přírodních organických kyselin na kyselosti povrchových vod rašelinných oblastí postižených antropogenní acidifikací. Praha: Karlova Univerzita.

Kalff J. (2002). Limnology. Prentice Hall, USA, str. 592.

Kopáček J., Klementová Š. a Norton S. A. (2005). Photochemical production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes, *Environmental science and technology*, 39.str. 3656 - 3662.

Kopáček J., Marešová M., Norton S.A., Porcal P. a Veselý J. (2006). *Environ. Sci. Technol.* 40, str. 4455 - 4459.

Lellák J. a Kubiček F. (1991). *Hydrobiologie*. Praha: Univerzita Karlova, str. 61.

Majer V., Hruška J., Zoulková V., Holečková P. a Myška O. (2012). *Atlas chemismu povrchových vod České republiky, stav v letech 1984 - 1996 a 2007 - 2010*. Praha: Česká geologická služba.

Moran M. A. a Zepp R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile. *Limnology and Oceanography*. str. 1307 - 1316.

Morgan J.J (1967). *Chemical Equilibria and Kinetic Properties of Manganese in Natural Waters. Principles and Applications of Water Chemistry*. In: Faust S.D, Hunter J.V. (Edits) New York.

Osburn Ch. L. a Morris D. P. (2003). *Photochemistry of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. UV Effect in aquatic Organisms and Ecosystems*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge UK. str. 185 - 217.

Pankow J.F. a Morgan J.J. (1981). *Environ. Sci. Technol.*15. str. 1155.

Pitter P. (1999). *Hydrochemie*. Vydavatelství: VŠCHT. 2.vydání. str. 92 - 102.

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

Porcal P., Amirbahman A., Kopáček J., Novak F. a Norton S.A. (2009). Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and streamwater. *Journal of Environmental Monitoring*. str. 1064 - 1071.

Porcal P., Amirbahman A., Kopáček J. a Norton S.A. (2010). Experimental photochemical release of organically bound aluminum and iron in three streams in Maine. *Environmental monitoring and assessment*. Springer 2010. Published online: 10.07.2010

Porcal P., Dillon P. J. a Molot L.A. (2013). Photochemical production and decomposition of particulate organic carbon in a fresh water stream. Springer 2013. Published online: 26.03.2013.

Porcal P., Dillon P. J. a Molot L. A. (2014 a). Interaction of extrinsic chemical factors affecting photodegradation of dissolved organic matter in aquatic ecosystems. *Royal Society of Chemistry: Photochemical & Photobiological Sciences*. Published online: 17.3.2014.

Porcal P., Kopáček J. a Tomková I. (2014 b). Seasonal Photochemical Transformations of Nitrogen Species in a Forest Stream and Lake. *Plos One* 2014. Published online: 31.12.2014.

Sejkora J. a Kouřimský J. (2008). *Atlas minerálů České a Slovenské republiky*. Academia Praha.

Sulzberger B. a Durish-Kaiser E. (2009). Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): A prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability, *Aquatic sciences* 71, str. 104 - 126.

Thurman E. M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/Junk publishers, str. 497.

Vance G. F., Stevenson F. J. a Sikora F. J. (1996). *Environmental chemistry of aluminium-organic complexes*. *The environmental chemistry of aluminum*. Chelsea: Lewis Publisher, str. 169 - 220.

Zepp R. G. (2003). Solar ultraviolet radiation and aquatic carbon, nitrogen, sulfur and metals cycles. *UV Effects in Aquatic Organisms and Ecosystems*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. UK. str. 137-183.

Žáček L. (1977). *Huminové látky v přirozených vodách a možnosti jejich odstraňování*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství.

6 Přílohy

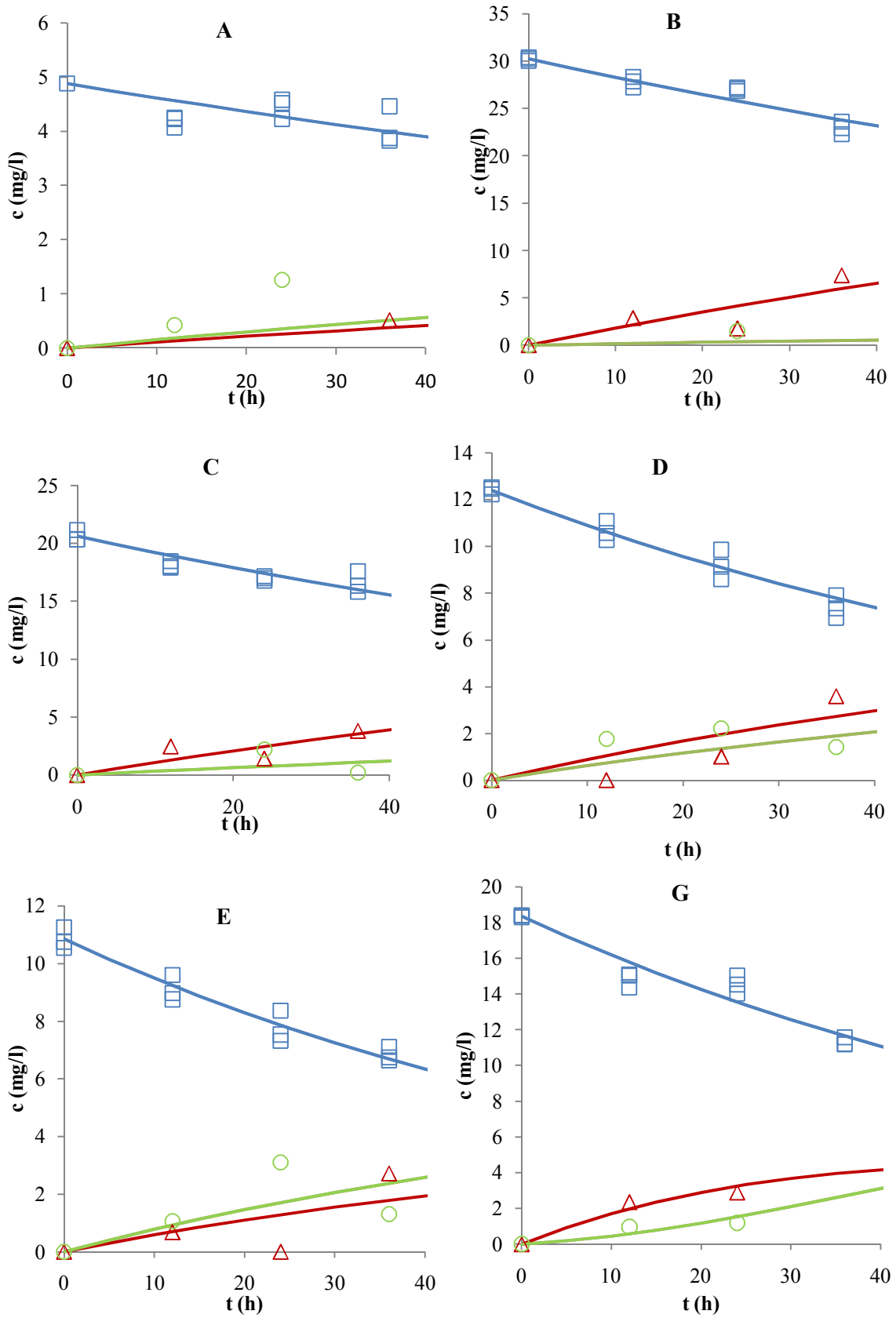
Příloha 1: Pokles koncentrace DOC po 36 hodinách (průměr ± směrodatná odchylka) .

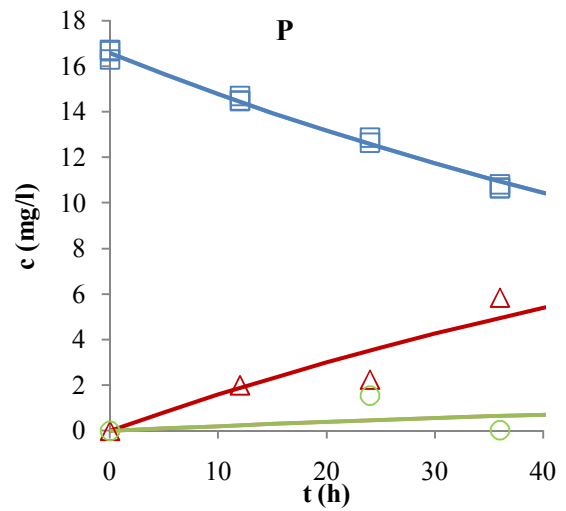
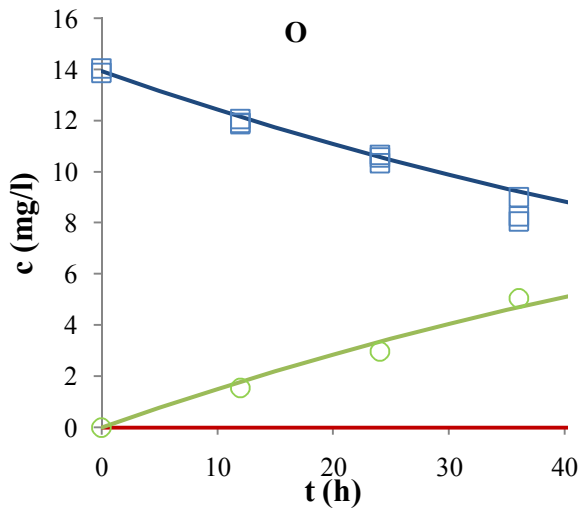
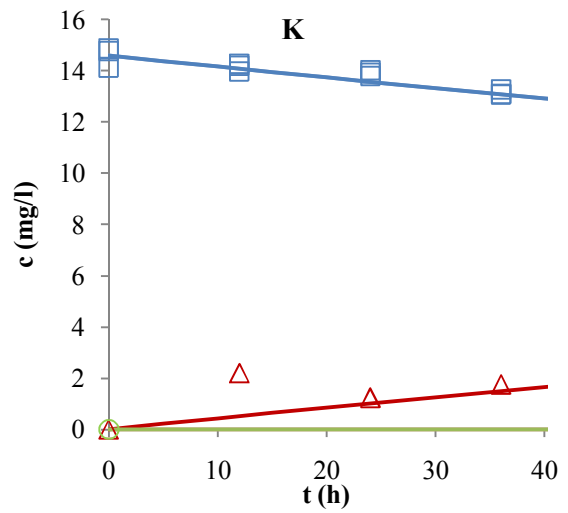
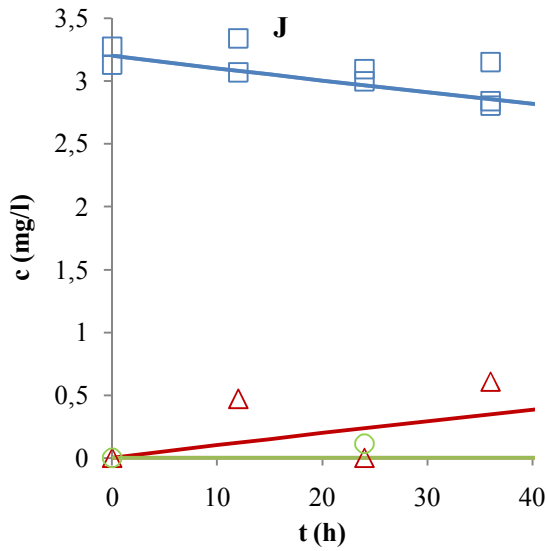
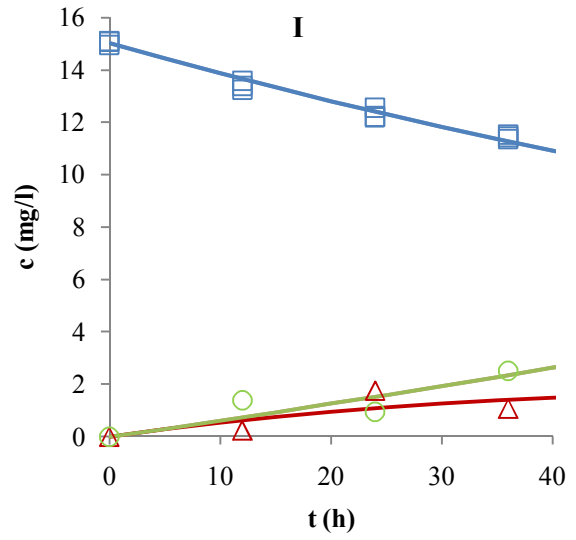
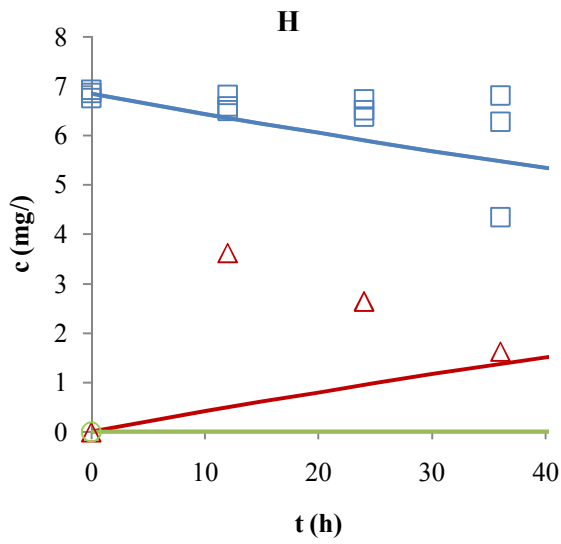
Vzorek	Počáteční koncentrace DOC (mg/l)	Koncentrace DOC po 36 hodinách (mg/l)	Pokles koncentrace DOC (%)
A	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,1	2
B	30,3 ± 0,1	27,7 ± 0,1	9
C	20,6 ± 0,4	17,5 ± 0,2	15
D	12,4 ± 0,1	10,0 ± 0,5	19
E	10,9 ± 0,3	8,6 ± 0,5	21
F	143 ± 1,0	132 ± 5,0	8
G	18,4 ± 0,1	15,4 ± 0,3	16
H	6,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1	4
I	15,0 ± 0,1	12,7 ± 0,2	15
J	3,4 ± 0,2	3,2 ± 0,3	6
K	14,6 ± 0,3	13,9 ± 0,1	5
O	13,9 ± 0,6	11,3 ± 0,2	19
P	16,6 ± 0,2	13,6 ± 0,1	18
Q	13,6 ± 0,1	11,8 ± 0,8	13
R	16,3 ± 0,2	11,5 ± 0,3	29
S	8,9 ± 0,1	8,3 ± 0,2	7
T	18,6 ± 0,3	16,2 ± 0,1	13
U	12,8 ± 0,1	9,6 ± 0,2	25
V	9,3 ± 0,3	8,4 ± 0,2	10

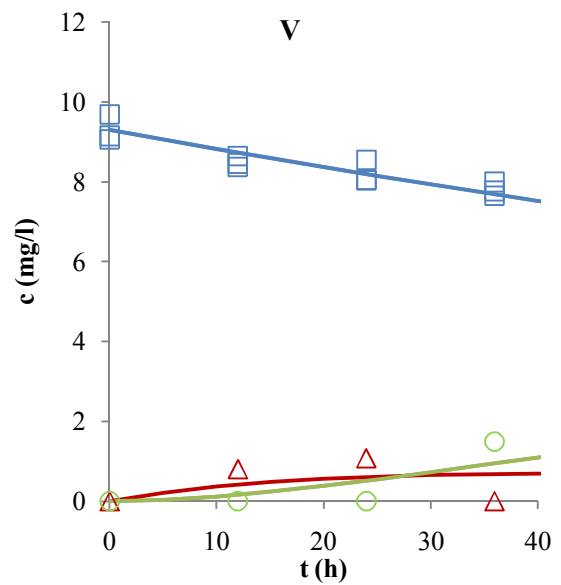
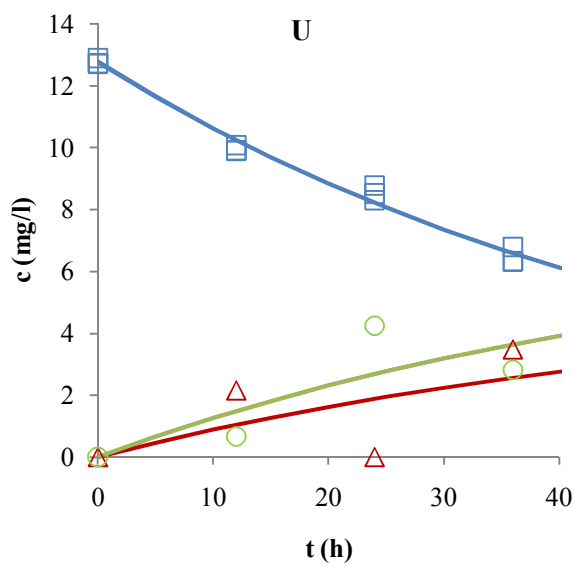
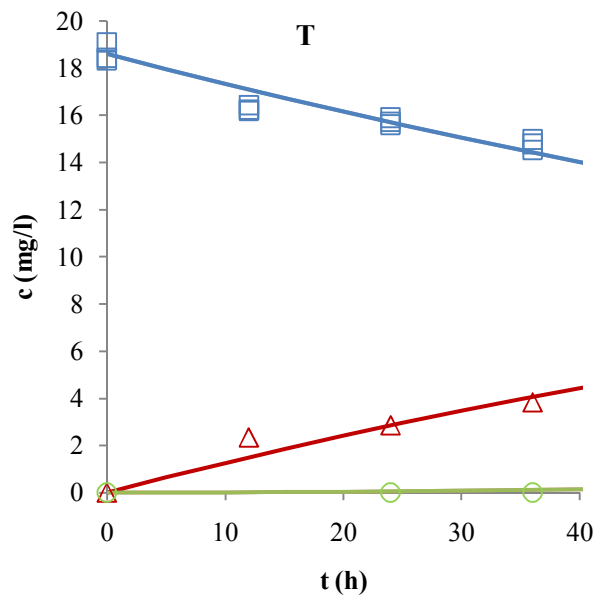
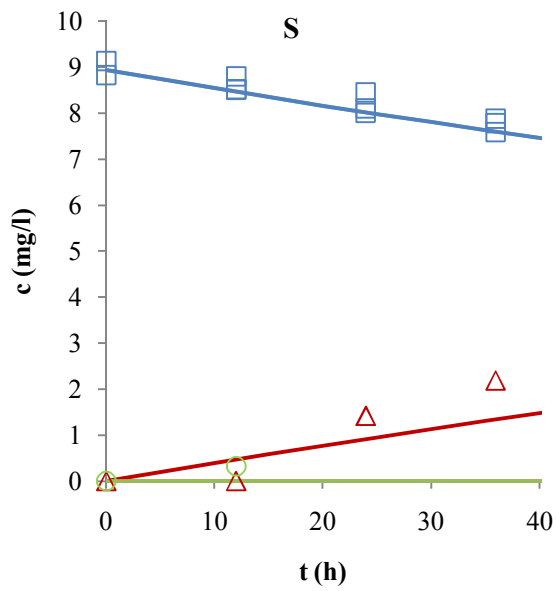
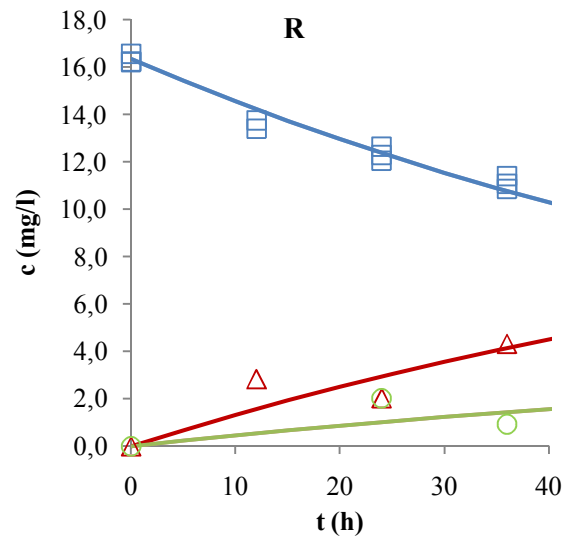
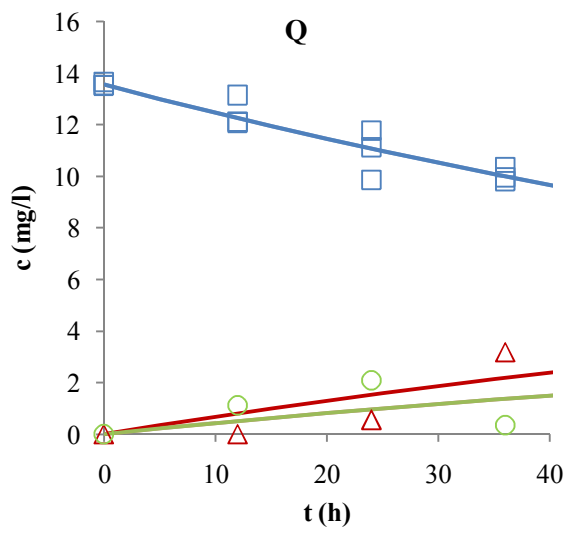
Příloha 2: Modelované rychlostní konstanty rozkladu DOC. k_1 je rychlostní konstanta rozkladu DOC na POC, k_2 je rychlostní konstanta rozkladu POC na DIC, k_3 je rychlostní konstanta rozkladu DOC na DIC.

Vzorek	pH	k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	k_3 (h^{-1})
A	8,2	0,002	0	0,003
B	4,2	0,006	0	0,001
C	4,1	0,005	0	0,002
D	4,6	0,008	0	0,005
E	4,5	0,006	0	0,008
F	3,6	0,002	0,058	0,003
G	4,4	0,011	0,021	0,002
H	8,1	0,006	0	0,000
I	6,9	0,004	0,018	0,004
J	7,0	0,003	0	0,000
K	7,7	0,003	0	0,000
O	4,3	0,003	0,066	0,011
P	4,3	0,010	0	0,001
Q	6,0	0,005	0	0,003
R	5,9	0,009	0	0,003
S	7,4	0,005	0	0,000
T	6,5	0,007	0,001	0,000
U	4,5	0,008	0	0,011
V	6,1	0,005	0,056	0,000

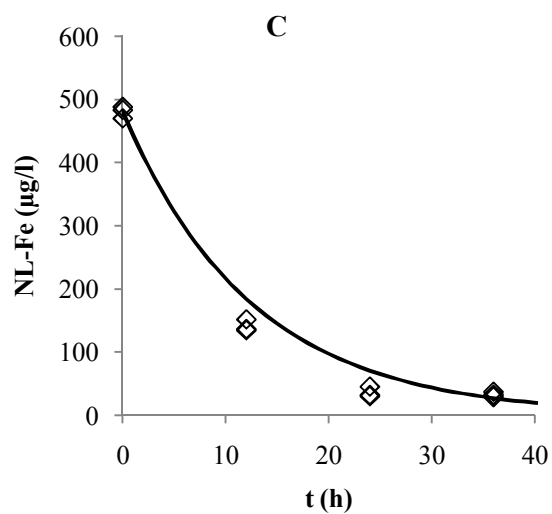
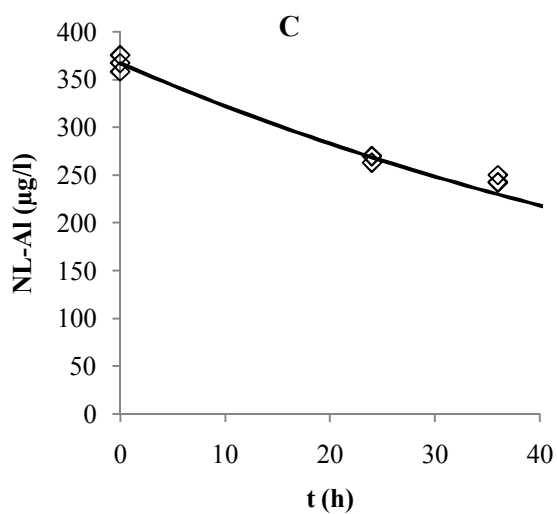
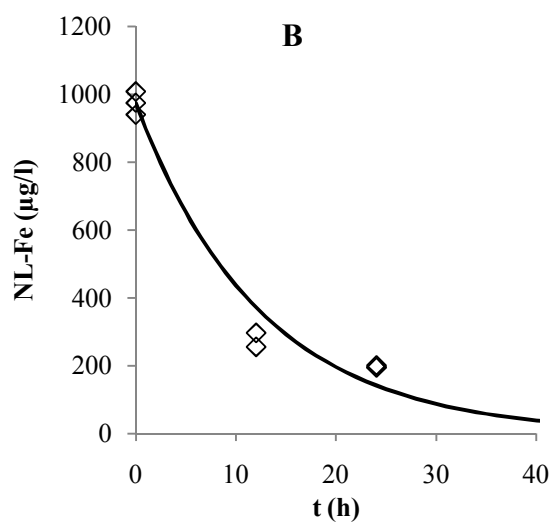
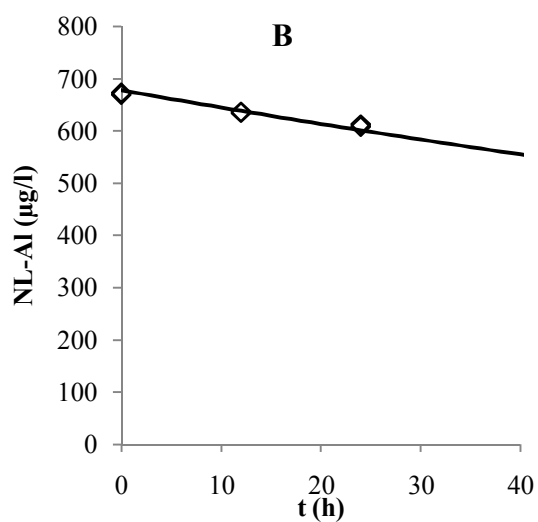
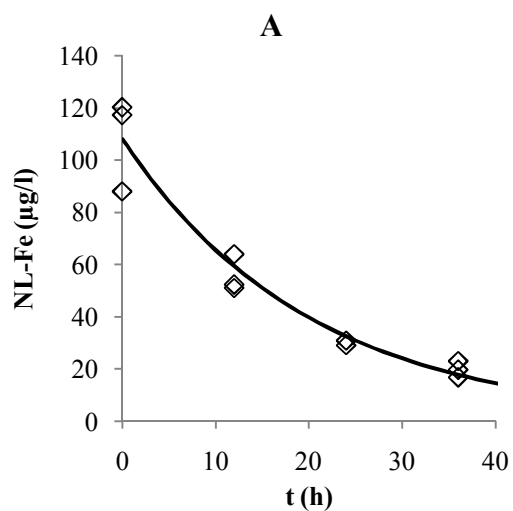
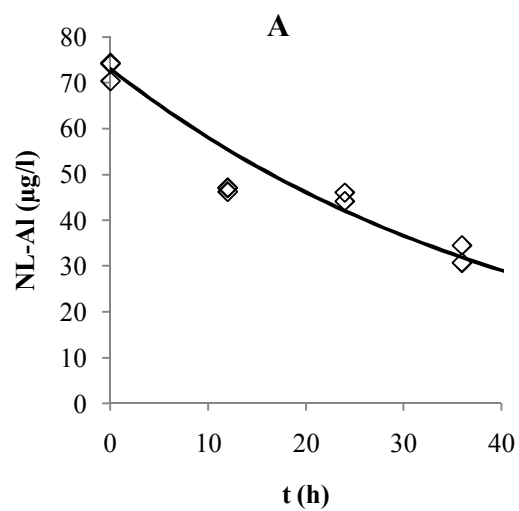
Příloha 3: Měřené a modelované koncentrace forem výskytu uhlíku pro jednotlivé vzorky (modrá - DOC, zelená - DIC, červená - POC).

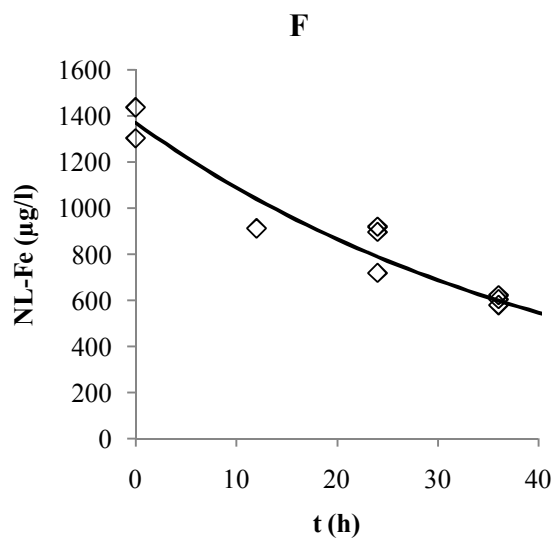
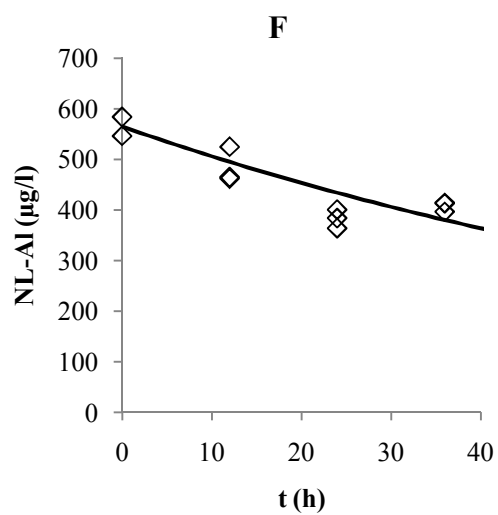
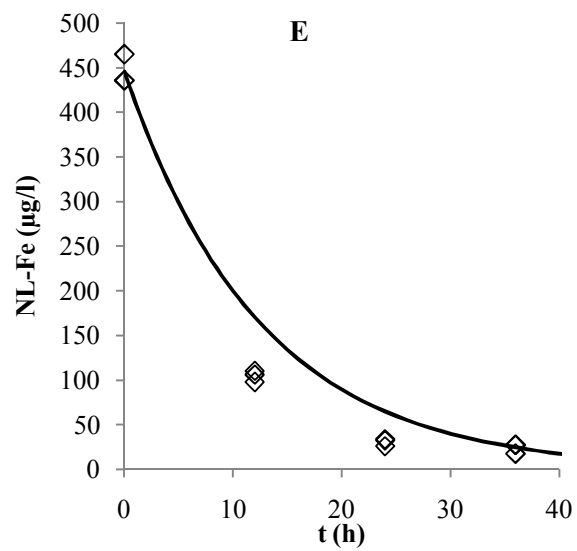
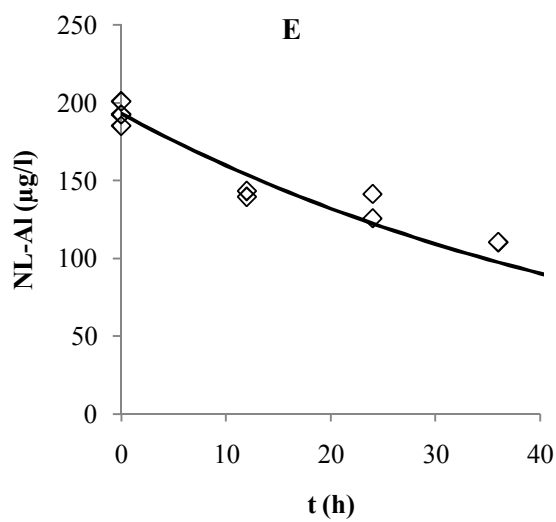
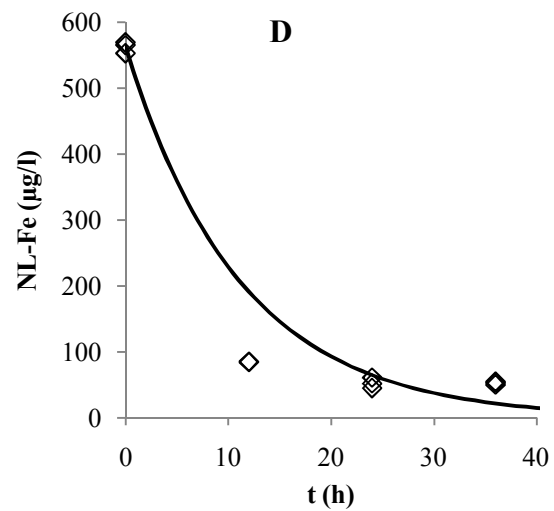
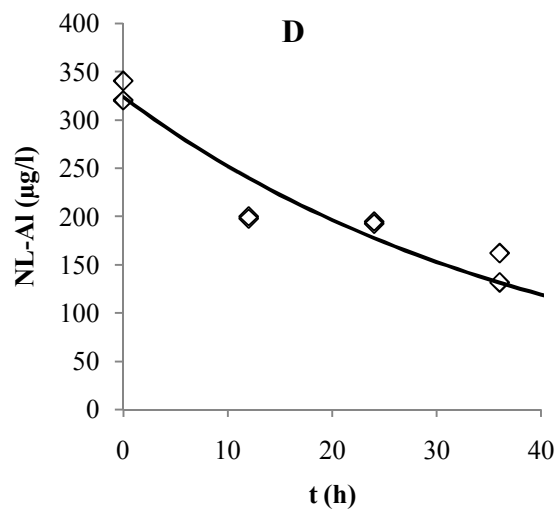


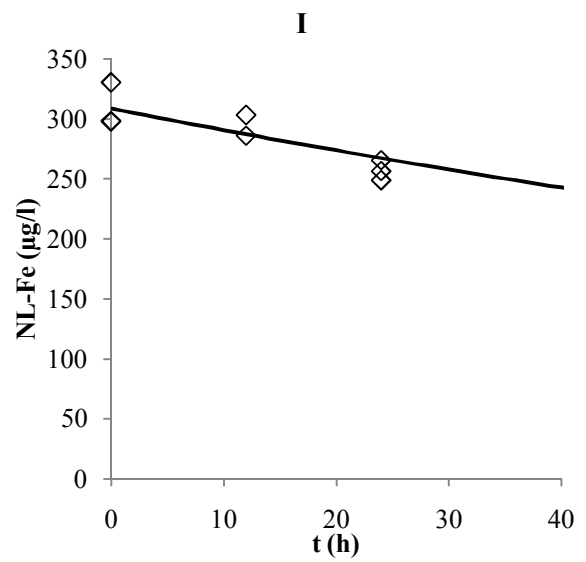
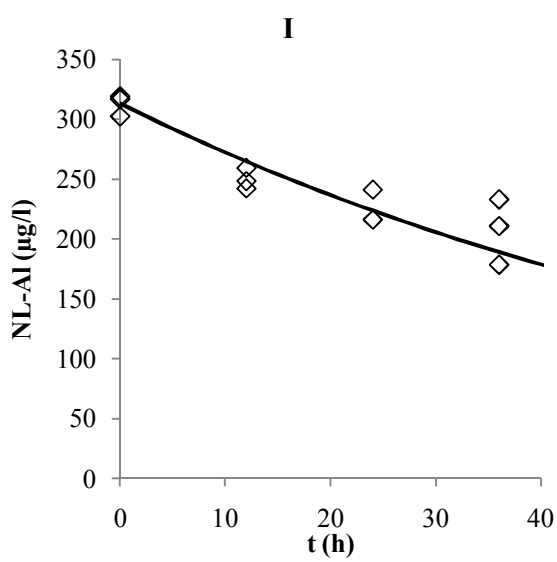
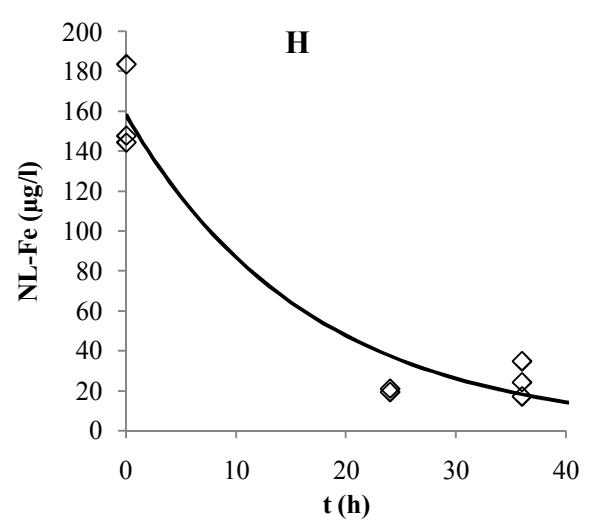
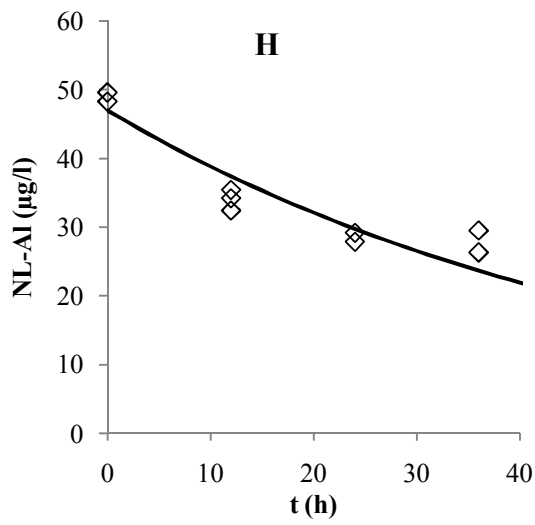
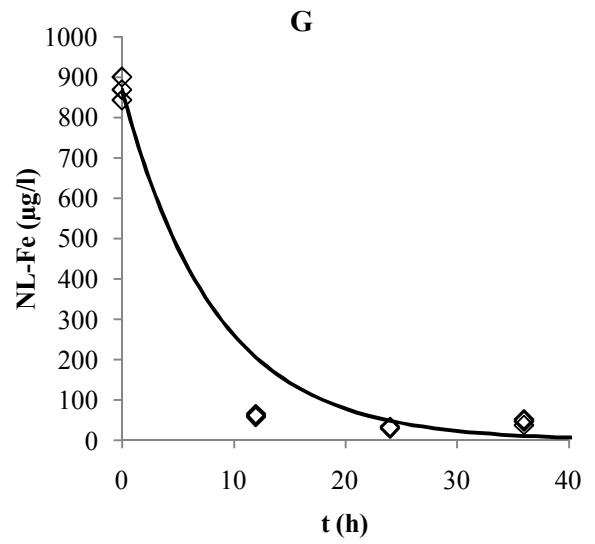
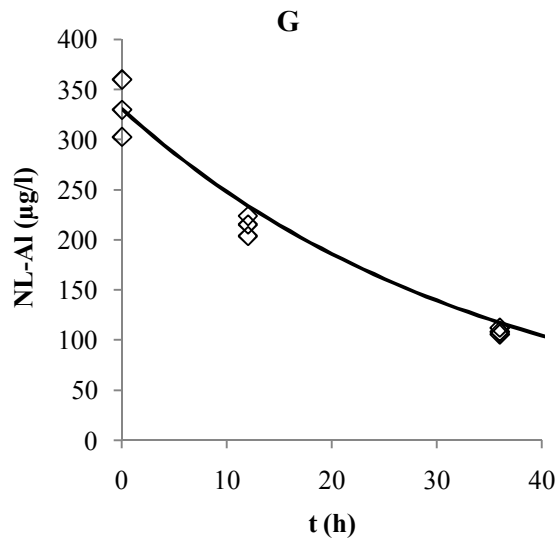


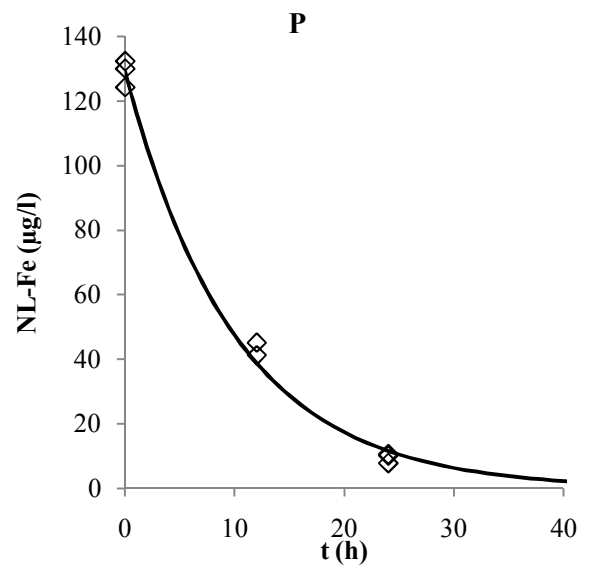
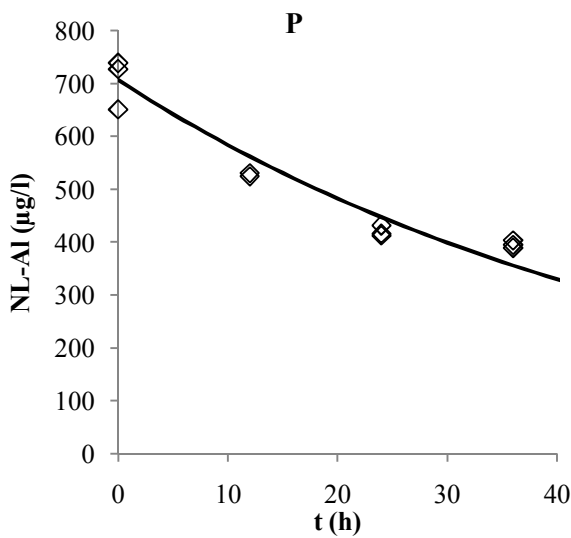
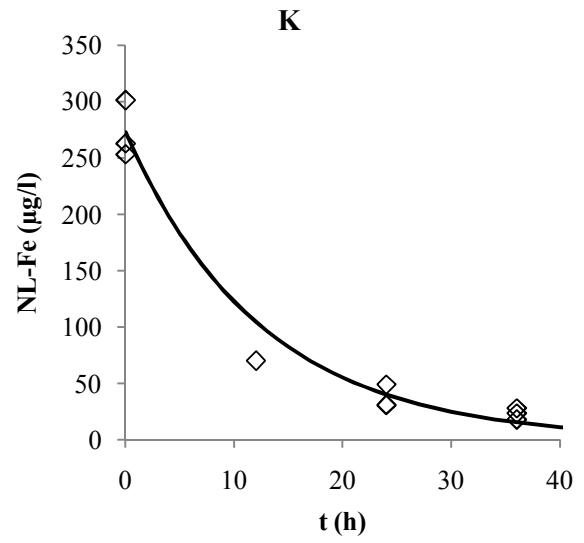
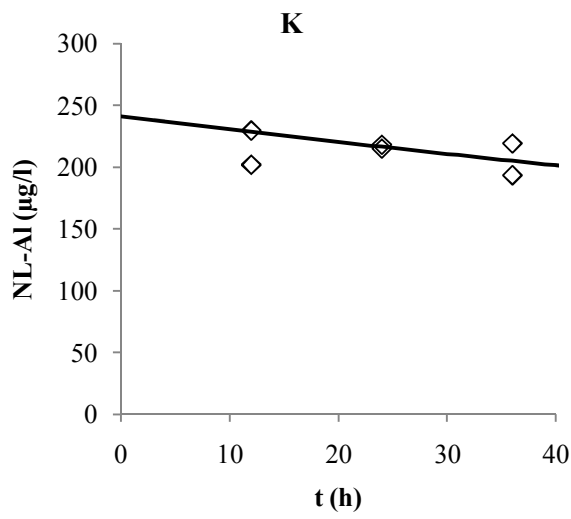
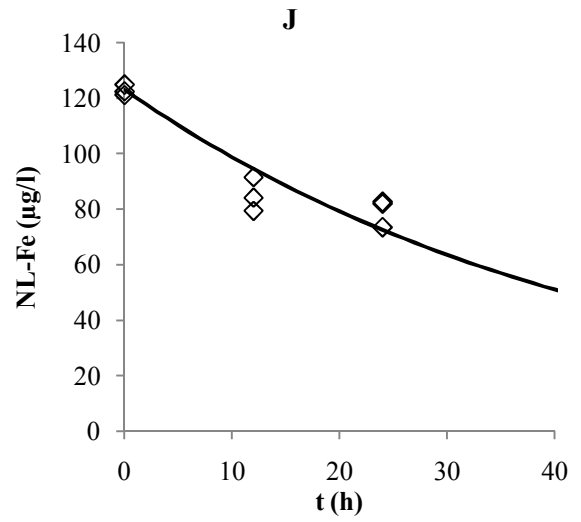
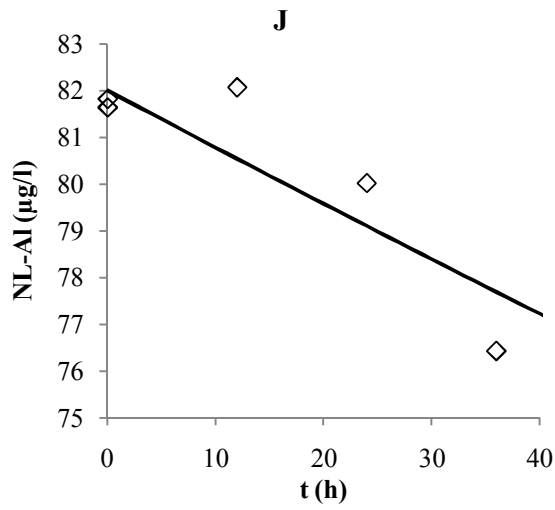


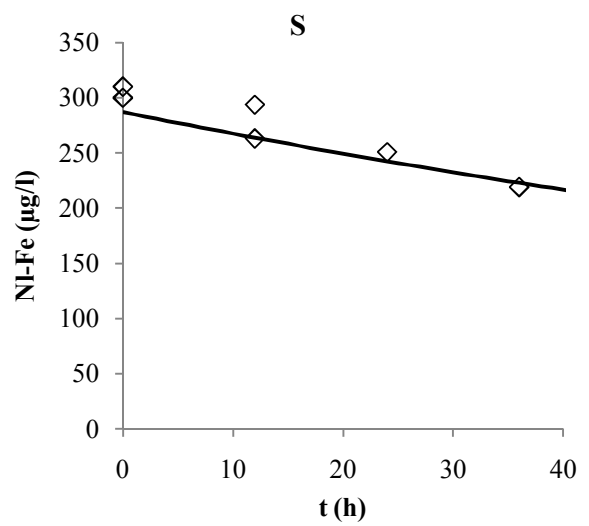
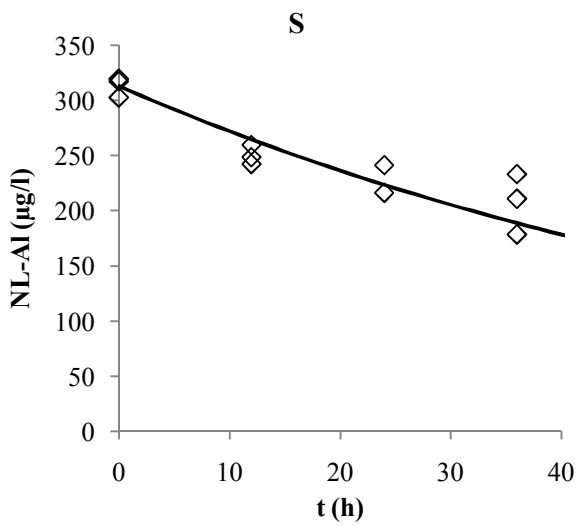
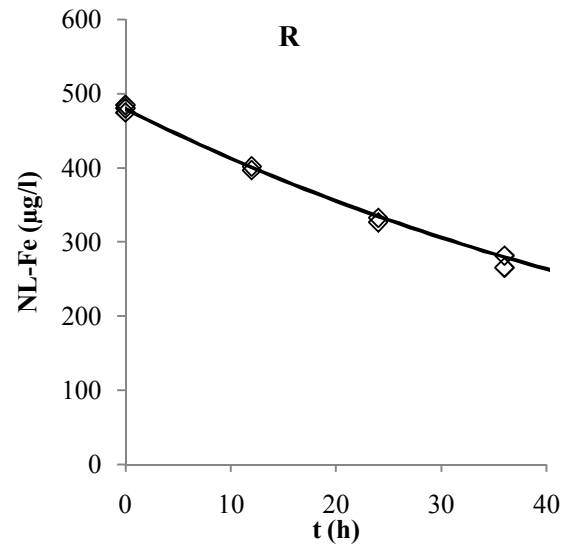
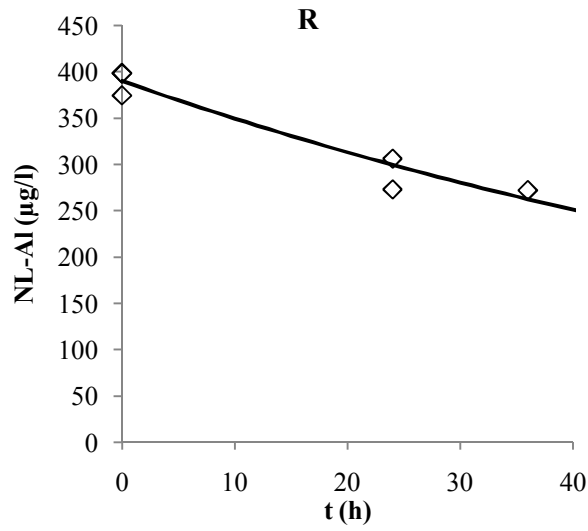
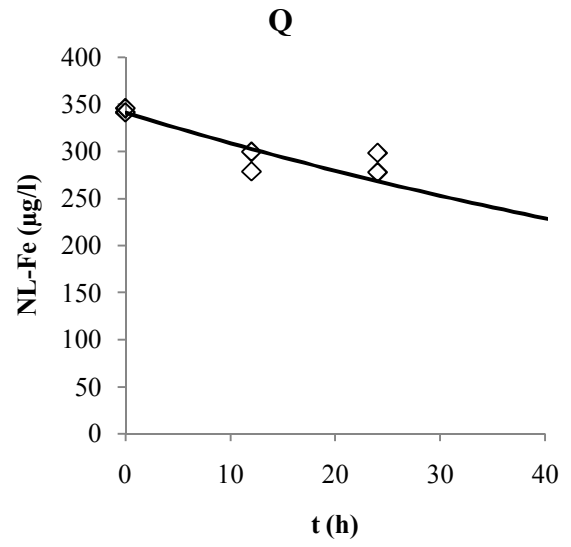
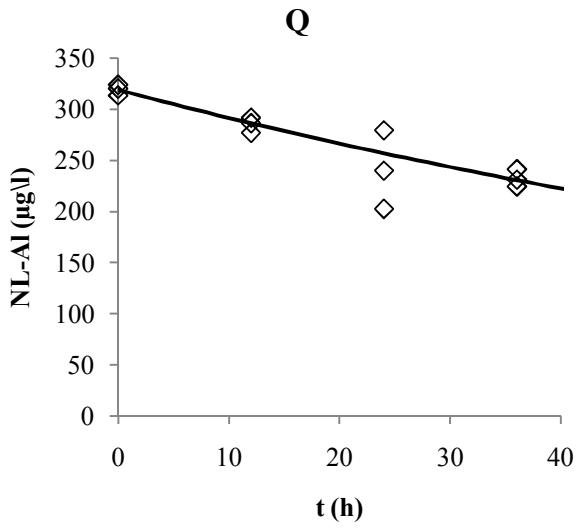
Příloha 4: Modelovaná kinetika poklesu nelabilních forem Al a Fe po 0, 12, 24 a 36 hodinách ozařování.

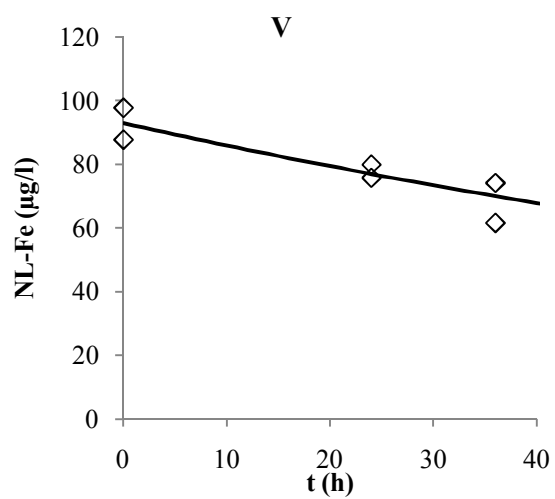
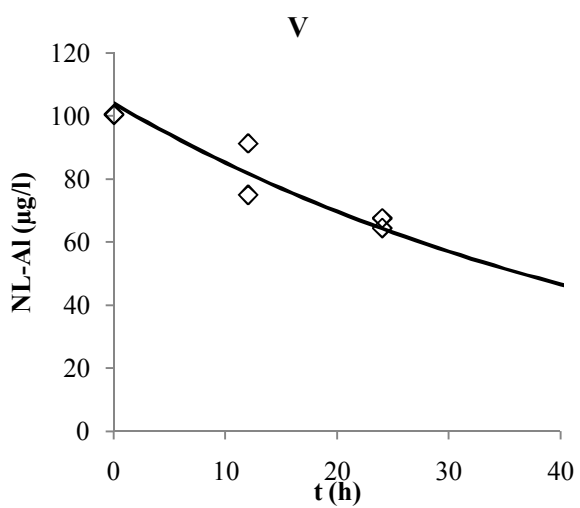
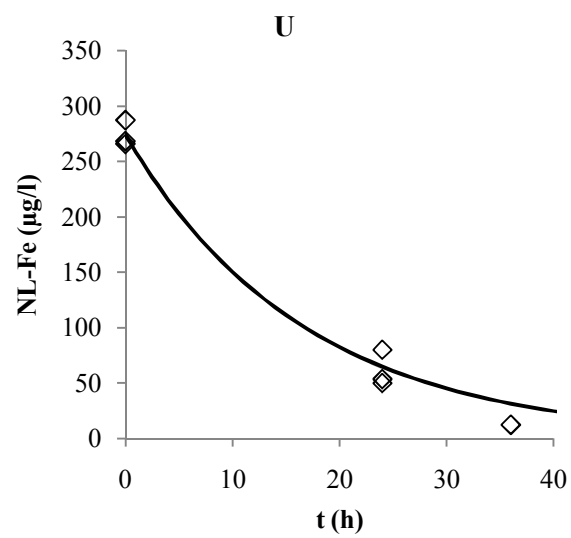
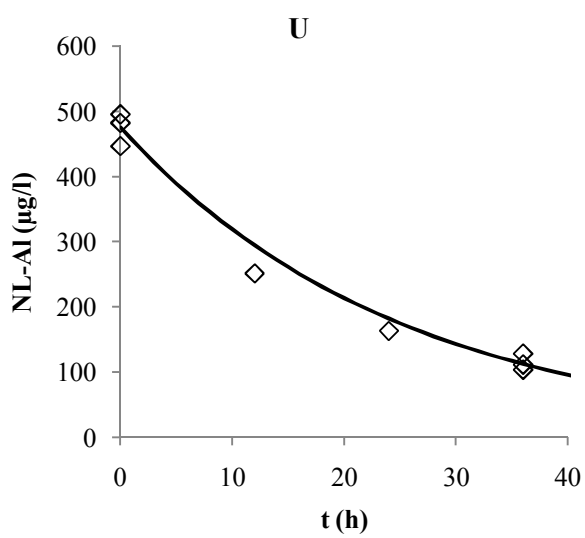
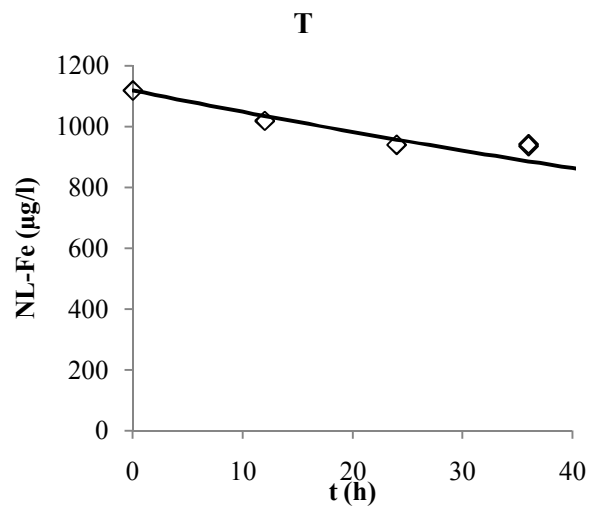
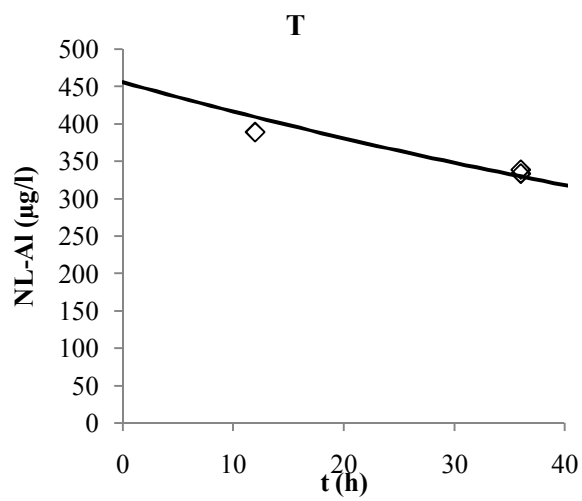












Příloha 5: Modelovaná kinetika tvorby partikulovaných forem Al a Fe po 0, 12, 24 a 36 hodinách ozařování.

