

Anorganické látky ve vodách – kovy a polokovy I

Rozdělení anorganických látek, které se ve vodách běžně vyskytují, prošlo určitým vývojem. Klasický přístup rozděloval anorganické látky na elektrolyty (kationty, anionty) a neelektrolyty. Z didaktického hlediska a z hlediska názornosti je toto členění vhodné, protože formy výskytu jednotlivých prvků závisejí na hodnotě pH, na oxidačně-redukčním potenciálu a komplexotvorných reakcích. Jednotlivé prvky mohou být přítomny současně jako kationty, anionty a neelektrolyty. To se týká i základního složení vod. Z praktického hlediska se u přírodních a užitkových vod předpokládá, že:

- a) převážně jako kationty se vyskytují vápník, hořčík, sodík, draslík a amoniakální dusík
- b) převážně jako anionty se vyskytují hydrogenuhličitan, sírany, chloridy, dusičnany, dusitany, fluoridy a fosforečnany
- c) převážně v neiontové formě se vyskytují křemík a bor.

Toto rozdělení zpravidla vyhovuje pro základní látkovou bilanci, rovnici elektroneutality a základní posouzení vlastností vody. Avšak, pro podrobnou interpretaci výsledků a posouzení chemických a biologických vlastností je nezbytný podrobnější rozbor speciace.

Bylo proto zvoleno dělení prvků na kovy, polokovy a nekovy, které vyplývá z jejich elektronové konfigurace¹. Mezi polokovy, které mají v hydrochemii větší význam, se obvykle řadí bor, křemík, arzen a selen. Z důvodů větší chemické příbuznosti jsou kovy a polokovy zahrnuty do jedné kapitoly a kapitola o nekověch se zabývá hydrochemií sloučenin uhlíku, dusíku, síry, fosforu a halogenů, jejichž sloučeniny se ve vodách vyskytují převážně jako anionty. Radioaktivní prvky jsou pro svou specifičnost zařazeny zvlášť.

Kovy a polokovy ve vodách

Ve vodách lze prokázat většinu přirozeně se vyskytujících kovů a polokovů tvořících periodickou soustavu prvků, včetně historicky pojmenovaných tzv. prvků vzácných zemin.

Při posuzování znečištění prostředí kovy, resp. polokovy se často hovoří o samostatné skupině tzv. těžkých kovů, nebo toxických kovů, která však není přesně specifikována. Těžké kovy bývají z chemického hlediska definovány měrnou hmotností větší než 5 000 kg.m⁻³ nebo také tím, že jejich soli se srážejí sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů. Často se název těžké kovy používá jako synonymum pro toxické kovy, což ale může vést k určitým nesrovnalostem (např. beryllium je sice

¹ Prvek je kovem, jestliže počet elektronů jeho nejvyšších zaplňovaných orbitalů (téhož hlavního a vedlejšího kvantového čísla) je roven nebo je menší než číslo periody, do níž prvek patří. Prvky, které tuto podmínku nesplňují, jsou nekovy. Nekovy ležící v blízkosti uvedené hranice, jeví některé vlastnosti kovů a označují se jako polokovy.

toxický kov, ale nikoli „těžký“ kov). Na druhé straně pojem toxický kov lze vymezit snáze, a proto se doporučuje neužívat název „těžké kovy“ jako synonym pro „toxické kovy“ (např. železo a mangan patří sice mezi „těžké kovy“, nelze je však řadit mezi kovy toxické). Název „těžké kovy“ lze doporučit tehdy, je-li zapotřebí je odlišit např. od sodíku, draslíku, vápníku a hořčíku, které mají rozdílné chemické i biologické chování.

Pod názvem esenciální kovy se rozumějí takové kovy, které mají důležité biologické funkce a jsou běžnou součástí biomasy organismů, i když jsou ve vyšších koncentracích toxické. Jde např. o vápník, hořčík, draslík, sodík, mangan, železo, měď, zinek, kobalt, molybden, nikl wolfram a selen. Mezi kovy s dosud neznámou funkcí, které se proto nezařazují mezi esenciální, patří např. olovo, cín, beryllium, thallium, kadmium, rtuť a hliník.

Geneze

Téměř všechny kovy, resp., polokovy jsou alespoň ve stopových množstvích ve vodách přirozeně obsaženy, a to v závislosti na geologických podmínkách (tzv. přírodním, resp. geogenním pozadí). K obohacení dochází stykem vody s horninami a půdou. V okolí rudných nalezišť se může voda obohatit i vysokými koncentracemi kovů. Dalším přírodním zdrojem může být vulkanická činnost. V současné době je značně obtížné odlišit přírodní pozadí v přírodních vodách od antropogenního znečištění, a to se týká i složení sedimentů, které mohou být v důsledku remobilizačních procesů zdrojem znečištění přírodních vod kovy.

Hlavním antropogenním zdrojem kovů a polokovů jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, z válcoven, z povrchových úprav kovů, z fotografického, textilního a kožedělného průmyslu atd. Dalším zdrojem jsou agrochemikálie (Hg, Zn, Ba, As), algicidní preparáty (Cu), a vyluhování kalových deponií. Také atmosférické vody znečištěné exhalacemi ze spalování fosilních paliv a výfukovými plyny motorových vozidel mohou být významným zdrojem kovů a polokovů v povrchových vodách (Hg, Pb, Cd, As, Se aj.). V některých oblastech může být antropogenní vstup kovů atmosférickou cestu velmi významný, protože některé sloučeniny kovů při spalování komunálních odpadů sublimují a nezůstávají jen v popelu, ale část jich přechází i do plynné fáze v závislosti na složení odpadu. Například Cu zůstává převážně v popelu, na rozdíl od Cd, které přechází převážně do plynných zplodin.

Dalším zdrojem kovů ve vodách mohou být materiály, se kterými přichází voda do styku při rozvodu potrubím (Fe, Mn, Zn, Cu, aj).

Výskyt

Kovy a polokovy jsou ve vodách přítomny jednak v rozpuštěné a jedna v nerozpuštěné formě. V rozpuštěné formě obvykle nepřevládají jednoduché ionty (výjimku tvoří málo mineralizované vody bez organického znečištění), ale zpravidla jde o komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy.

Z anorganických komplexů jde např. o iontové asociáty s anionty CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , a PO_4^{3-} (u odpadních vod z galvanizoven o kyanokomplexy a aminkomplexy).

Z organických komplexotvorných látek přicházejí v úvahu především huminové látky a aminokyseliny.

Gelovou chromatografií bylo např. prokázáno, že v málo mineralizované vodě s koncentrací rozpuštěného organického uhlíku 7 mg.l^{-1} tvoří značná část rozpuštěných kovů cheláty s přítomnými organickými látkami huminového charakteru. Více než 90 hmotn.% Al, Pb, Cr a Fe a asi 50 hmotn.% Zn, Cd, Ni, Cu a Mn bylo přítomno v organických komplexech. Komplexována byla také část Mg a Ca. Zajímavé bylo, že Mg byl vázán do komplexů podstatně více než Ca.

Značná část kovů (až několik desítek procent) je ve vodách vázána na nerozpuštěné látky (suspendované a koloidní) adsorpcí. Na různých tuhých fázích (jílech, sedimentech) se mohou adsorbovat jako rozpuštěné formy výskytu, tak i koloidní disperze vysrážených hydroxidů, uhličitánů a popř. fosforečnanů kovů. Kromě toho přichází v úvahu i inkorporace do biomasy organismů. Proto nejenom z analytického hlediska, ale i z hlediska posuzování chování kovů ve vodách je vždy nezbytné mít na zřeteli následující bilanci celkové koncentrace kovu ($M_{\text{celk.}}$):

$$C(M_{\text{celk}}) = c(M_{\text{rozp}}) + c(M_{\text{nerozp}}) = c(M_{\text{rozp.}}) + c(M_{\text{sraž}}) + c(M_{\text{ads}}) + c(M_{\text{biomas}}),$$

kde symbol M_{rozp} znamená rozpuštěné formy kovu, $M_{\text{nerozp.}}$ nerozpuštěné formy kovu, M_{ads} kov adsorbovaný na tuhých fázích nebo inkorporovaný spolusrážením a $M_{\text{sraž}}$ kov přítomný v nerozpuštěné formě jako málo rozpustné sloučeniny. Tato poslední forma přichází v úvahu jen při vyšší původní koncentraci kovu ve vodě. Jestliže je počáteční koncentrace kovu velmi nízká, takže nestačí k tomu, aby byla překročena hodnota součinu rozpustnosti, pak lze podíl $M_{\text{sraž}}$ zanedbat. Jestliže voda obsahuje mimořádně velké množství organismů (např. v eutrofizovaných vodách), pak je nutno počítat ještě s dalším podílem kovů inkorporovaných do biomasy M_{biomas} .

Např. v jezeře Ontario bylo na nerozpuštěné látky vázáno až 80 hmotn.% Cu, až 40 hmotn.% Ni, až 60 hmotn.% Cd a více než 60 hmotn.% Pb. U rtuti bývá toto procento ještě vyšší. Je to způsobeno především adsorpcí na tuhých fázích a akumulací v biomase. Proto si nelze učinit správnou představu o skutečném znečištění vodního prostředí kovy pouze na základě výsledku analýzy kapalně fáze po filtraci, ale je nutné je doplnit analýzami sedimentů a vodních organismů. Diferenciace mezi tzv. rozpuštěnými a nerozpuštěnými formami je v případě kovů (s výjimkou alkalických kovů) velmi důležitá.

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejenom chemickými, ale pravděpodobně především fyzikálně-chemickými procesy (adsorpcí). Proto jejich koncentrace ve vodách závisí na chemické a na adsorpční rovnováze. V případě kovů ve stopových koncentracích jde především o adsorpční rovnováhu. Pokud je voda ve styku se sedimenty, kde dochází k významné kumulaci kovů, mohou tyto procesy (chemické srážení a rozpouštění, adsorpce a desorpce) do značné míry ovlivňovat aktuální koncentraci kovů, která

může značně kolísat v závislosti na změnách některých chemických parametrů. Změny v koncentraci kovů ve vodě závisí na tzv. imobilizačních a remobilizačních procesech, kterými se kovy buď vážou do tuhých fází (sedimentů), nebo se z nich naopak uvolňují.

Mezi imobilizační procesy patří:

1. Alkalizace vody a s tím spojené srážení kovů jako hydratovaných oxidů, uhličitánů nebo sulfidů (fosforečnany kovů se srážejí spíše ve slabě kyselém prostředí);
2. Oxidace (vyšší oxidační stupně kovů se snáze hydrolyzují a vylučují méně rozpustné sloučeniny i ve slabě kyselém prostředí; např. hydratovaný oxid železnatý se vylučuje teprve v alkalickém prostředí na rozdíl od hydratovaného oxidu železitého);
3. Adsorpce na tuhých fázích (nerozpuštěných látkách ve vodách a na sedimentech);
4. Inkorporace do biomasy (zpravidla dominuje adsorpce nad aktivním transportem do buňky);

Mezi remobilizační procesy patří:

1. Rozpouštění málo rozpustných sloučenin kovů při poklesu hodnoty pH;
2. Redukce (málo rozpustné sloučeniny kovů v redukované formě jsou zpravidla rozpustnější než obdobné sloučeniny v oxidované formě). Dojde-li však za anaerobních podmínek na rozhraní voda-sediment k redukci síranů na sulfidy, pak se tvoří velmi málo rozpustné sulfidy kovů, které naopak kovy imobilizují;
3. Komplexace (komplexotvorné látky přírodního nebo antropogenního původu zabraňují vylučování málo rozpustných sloučenin);
4. Desorpce (kovy se sorbují spíše na málo rozpustných látkách kovů ve vyšším oxidačním stupni, proto se po jejich redukcí ve zvýšené míře uplatňuje desorpce);
5. Uvolňování z odumřelé biomasy.

Koncentrace kovů a polokovů v podzemních a povrchových vodách mohou kolísat v širokém rozmezí. V některých případech nemusí být kovy původem z geologického podloží nebo průmyslového znečištění, ale mohou pocházet z rozváděcího potrubí (např. Cu). Lanthanoidy, včetně skandia a yttria, se vyskytují ve vodách převážně v submikrogramových koncentracích. Celková hmotností koncentrace těchto 16 prvků se pohybuje v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Mimořádně vysoké koncentrace kovů jsou ve vodách v okolí rudných nalezišť, které jsou silně kyselé v důsledku oxidace sulfidických rud na kyselinu sírovou, jež rozpouští okolní minerály. Koncentrace některých kovů se pohybují v jednotkách, desítkách a dokonce i stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. To se týká i některých vulkanických vod.

V důsledku adsorpce se kovy hromadí v sedimentech, ze kterých mohou být zpětně remobilizovány do kapalné fáze. V tab. 15 je uveden odhad předpokládaných pozadových koncentrací

kovů a polokovů v labských sedimentech s nalezenými průměrnými koncentracemi v letech 1992/1994. Jde o přibližné hodnoty, protože postupně docházelo ke snižování koncentrací v důsledku sanačních opatření povodí Labe. Možnost remobilizace kovů ze sedimentů může mít rozhodující vliv na změny v koncentraci kovů v kapalné fázi.

Stejně jako v sedimentech se kovy hromadí i v čistírenských kalech. Při biologickém čištění odpadních vod dochází k adsorpci těžkých kovů na primárním, ale především na biologickém kalu. V závislosti na technologických parametrech čištění odpadních vod a hodnotě pH lze z vody odstranit 20 % až 90 % (i více) těžkých kovů, převážně fyzikálně-chemickými procesy. Na odstraňování se podílí i vazba kovů na extracelulární polymery produkované buňkami, obsahujícími polysacharidy, bílkoviny atd. Vysoké koncentrace toxických kovů v kalech mohou negativně ovlivnit jejich využitelnost (hnojení, kompostování).

Tab. 15. Průměrné koncentrace kovů v labských sedimentech (1992-1994) v porovnání s předpokládanými požadovými koncentracemi.

Kov	požadová koncentrace (mg.kg ⁻¹)	Nalezená koncentrace (mg.kg ⁻¹)
As	20	80
Cd	0,2	5
Cr	90	200
Cu	23	200
Hg	0,15	5
Ni	29	50
Pb	21	200
Zn	95	900

Vlastnosti

S výjimkou alkalických kovů a do určité míry i vápníku a hořčíku se vysoké koncentrace kovů ve vodách neudrží, protože kovy podléhají hydrolýze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů, které se dále mohou podle složení vody vylučovat jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy. Zejména rozpustnost sulfidů kovů je velmi malá. Proto se kovy nacházejí ve vodách obvykle v koncentracích pod 1 mg.l⁻¹ a počítají se mezi mikrokomponenty. V málo mineralizovaných a organicky neznečištěných vodách se rovnovážné koncentrace pohybují obvykle v desítkách až stovkách μg.l⁻¹. Vyšší koncentrace kovů lze najít jen za přítomnosti komplexotvorných látek (např. huminových) ve

vodách. Avšak, vzhledem k toxicitě kovů, mohou i tyto relativně nízké koncentrace představovat závažné znečištění.

Většina kovů má značné komplexotvorné (komplexační) schopnosti. Komplexní formy výskytu se z chemického, fyzikálně-chemického a biologického hlediska chovají rozdílně od jednoduchých iontů. Komplexní formy mají např. rozdílnou toxicitu, rozdílnou rychlost migrace v půdě v závislosti na svém náboji a velikosti molekuly. Komplexní formy kovů se také obtížněji z vody odstraňují v důsledku probíhajících srážecích a oxidačních procesů. Bylo prokázáno, že na remobilizaci a migraci kovů (např. Cd a Pb) v podzemních a povrchových vodách se významně podílejí, kromě huminových látek, také bakteriální extracelulární polymery, které rovněž mají komplexační vlastnosti.

Kovy mohou podléhat i biochemickým transformacím, z nichž některé mají detoxikační charakter. Významným procesem je biologická metylace (biometylace) za vzniku alkylových sloučenin (Hg, Sn), z nichž některé jsou těkavé a přecházejí z vody do atmosféry. To se týká i polokovů As a Se. Bakteriální činností v sedimentech se rtuť přeměňuje z anorganických prekurzorů Hg^{II} na CH_3Hg^+ a dále až na těkavou dimethylртуť $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Vznik dimethylrtuti je preferován v zásaditém prostředí. Obdobně anorganicky vázaný As^{V} se v sedimentech redukuje na As^{III} a dále dochází k postupné methylaci až na $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Obdobně je tomu u Se a Sn. Názory na možnost methylace olova se liší. Kromě bakterií se na biomethylaci mohou podílet i organismy fytoplanktonu.

Mezi biochemické transformace kovů patří i oxidace Fe^{II} a Mn^{II} železitými a manganovými bakteriemi, která vede k vylučování málo rozpustných hydratovaných oxidů hromadících se v uvedených bakteriích. Některé bakterie jsou schopné oxidovat Fe^{II} i v relativně silně kyselém prostředí důlních vod se hodnotou pH kolem 2 (*Thiobacillus ferrooxidans*).

Některé kovy působí katalyticky na chemické reakce probíhající ve vodě.

Mezi toxické kovy vyskytující se ve vodách patří zejména Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni aj. Z hlediska toxicity má prioritní význam rtuť, kadmium, olovo a arsen. Inhibují růst organismů a činnost enzymů a nepříznivě tak ovlivňují samočisticí pochody v přírodních vodách a aerobní a anaerobní biologické pochody na čistírnách odpadních vod. U člověka a zvířat mohou být příčinou akutních nebo chronických onemocnění.

Podle hygienické závadnosti lze kovy, resp. polokovy rozdělit do následujících skupin:

1. **Toxické kovy a polokovy:** Hg, Cd, Pb, As, Se, Be, V, Ni, Ba, Ag, a Zn. Z vodních organismů jsou na tyto kovy zpravidla nejcitlivější ryby. Zvláštní postavení má zinek, protože je toxický především pro **ryby, a nikoli pro člověka.**
2. **Kovy, resp. polokovy, které mají karcinogenní nebo teratogenní účinky:** As, Cd, Cr^{VI} , Ni, Be.
3. **Kovy a polokovy vykazující chronickou toxicitu (Hg, Cd, Pb, As).** U živočichů mohou kovy vyvolat **buď akutní nebo chronické** onemocnění. Vzhledem k malým koncentracím kovů ve vodách je větší nebezpečí chronických onemocnění. Ke klasickým příkladům kontaminace vody toxickými kovy,

v jejímž důsledku obyvatelstvo podlehl chronickému onemocnění, patří: kontaminace pitné vody olovem ve třicátých letech v Lipsku, kontaminace vody a ryb rtutí v šedesátých letech v Japonsku a kontaminace vody kadmíem v sedmdesátých letech rovněž v Japonsku.

4. Kovy ovlivňující organoleptické vlastnosti (chuť) vody: Mn, Fe, Cu, Zn. Vliv na chuť vody se často projevuje v koncentracích, které ještě nepůsobí toxicky na člověka. Proto jsou uvedené kovy v požadavcích na jakost pitné vody limitovány především z hlediska organoleptického.

Toxicita kovů se vysvětluje různým způsobem. Toxicky působí zejména prvky s velkou afinitou k vazbě s aminoskupinami, iminoskupinami a thiolovými skupinami (které jsou reaktivními skupinami enzymů) a dále prvky tvořící snadno cheláty s organickými látkami v buňkách. Některé kovy katalyzují rozklad některých koenzymů (např. lanthanoidy rozkládají ADP) nebo se kombinují s látkami tvořícími buněčnou membránu a ovlivňují tak její permeabilitu (např. Au, Cd, Cu, Hg, Pb, U). Biochemická aktivita je zpravidla úměrná aktivitě chemické, která souvisí s elektronovou konfigurací. U silně toxických prvků nebývají orbitály zcela obsazeny. Toxicita souvisí s postavením kovů v periodické soustavě a jejich elektronegativitou. Například kovy lze seřadit pole elektronegativity a stability sulfidů a chelátů do této řady: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$.

Toxicita kovů závisí na teplotě, hodnotě pH a celkovém složení vody, které ovlivňují jejich speciaci. Toxicky většinou působí především jednoduché iontové formy. Anorganické a organické komplexy jsou zpravidla méně toxické. S tím souvisí i rychlost transportu kovů do buněk. Rychlost transportu kovů do buněk závisí především na koncentraci jednoduchých iontových forem, nikoli na celkové koncentraci kovu. Proto se toxicita ve velmi mineralizovaných nebo organicky znečištěných vodách snižuje v důsledku tvorby různých komplexních forem. Také při pokusech v různých umělých a přirozených médiích se mohou výsledky toxicity značně lišit. Toxicita kovů, resp. polokovů se v některých případech významně mění s jejich oxidačním stupněm (např. Cr^{VI} a As^{III} jsou toxičtější než Cr^{III} a As^{V}).

U směsí kovů se mohou účinky sčítat, v mnohých případech se však **zesilují (synergismus)** nebo naopak **zeslabují (antagonismus)**. Například ve směsi kovů Cd+Zn, Ni+Zn nebo Hg+Cu se jednotlivé složky projevují toxičtěji (synergismus). Synergické účinky mohou být určitým problémem při limitování přípustných koncentrací kovů ve vodách.

Jednou z významných negativních vlastností mnohých kovů je jejich značná schopnost hromadit se v sedimentech a ve vodní flóře a fauně (biosorpce a bioakumulace)².

Schopnost bioakumulace prvku v organismu kvantitativně vystihuje akumulární (koncentrační) koeficient, což je vlastně poměr koncentrace kovu v daném organismu a koncentrace zjištěné v okolní

² Pod pojmem biosorpce se obvykle rozumí zachycování složky neživou biomasou mikroorganismů a pod pojmem bioakumulace zachycování složky živými mikroorganismy, jednak sorpcí na povrchu a jednak inkorporací dovnitř buňky. Proto je bioakumulace zpravidla větší než biosorpce.

vodě. Hodnoty akumulačních koeficientů se pohybují od několika desítek až do statisíců. Významnou bioakumulační schopnost vykazují Hg, Pb, Se, Cu, Zn a další kovy. Při bioakumulaci se buňka obohacuje proti koncentračnímu gradientu. Jde o tzv. aktivní přestup (transport), který je ireverzibilní. Vyloužit zpět do vody lze za určitých podmínek jen kovy, které jsou vázány chemisorpcí nebo biosorpcí. Na bioakumulaci se pravděpodobně podílejí fyzikální, chemické a biochemické procesy, přičemž hraje významnou roli chelatace s různými polymery.

Bakterie a řasy produkují extracelulární a intracelulární polysacharidy, které mají komplexační vlastnosti, a mohou tak vázat různé kovy jak na povrchu, tak i uvnitř buněk. Hnědé řasy (chaluhy) tvoří kromě polysacharidů také polyfenoly, které mají rovněž komplexační vlastnosti. Tyto extracelulární biopolymery se podílejí na komplexační kapacitě přírodních vod, čímž lze vysvětlit, proč bývá značná část kovů ve vodách vázána v organických komplexech.

Obdobné procesy jako u bakterií a řas probíhají i v makrofýtech. Proto byly vodní rostliny navrženy pro vegetační způsoby dočišťování vody od zbytkových koncentrací kovů.

Také při biologickém čištění odpadních vod dochází k adsorpci těžkých kovů na biologický kal. Účinnost odstraňování těžkých kovů na čistírnách odpadních vod se pohybuje asi od 20 do 90 hmotn.% v závislosti na chemických vlastnostech kovů, hodnotě pH vody a technologických parametrech čistírny (zejména na stáří kalu). S vysokou účinností, až z 90 %, se odstraňuje např. Cd a Pb. Na primárním kalu se obvykle zadrží 5 až 20 % a na biologickém kalu dalších 10 až 80 %. Je tedy pravděpodobné, že odstraňování kovů probíhá především jako fyzikálně-chemický proces.

U některých provozních vod pro průmyslové účely jsou požadavky na koncentraci kovů přísnější než u vody pitné. Např. Fe, Mn, Cu a případně Al jsou přísněji limitovány u některých výrobních procesů textilního, papírenského a potravinářského průmyslu a pro některé účely ve zdravotnictví.

V tab. 18 jsou shrnuty orientační limitní koncentrace kovů v průmyslové odpadní vodě při jejím vypouštění do kanalizace. Při biologickém čištění mají kovy nepříznivý vliv zejména na aerobní pochody. V anaerobních podmínkách jsou mnohé kovy inaktivovány tvorbou velmi málo rozpustných sulfidů.

Tab. 18. Orientační limitní koncentrace kovů v průmyslové odpadní vodě při jejím vypouštění do kanalizace

Kov	Koncentrace (mg.l ⁻¹)
Arsen	0,2
Chrom (celkový)	0,3
Chrom (Cr ^{VI})	0,1
Kadmium	0,05
Měď	0,5
Nikl	0,1
Olovo	0,1
Rtuť	0,01
Zinek	4,0

Lithium, rubidium a cesium

Tyto prvky doprovázejí v malých koncentracích sodík a draslík. Existují však minerály, které obsahují lithium ve větší míře a mohou být příčinou většího obohacení podzemních vod tímto prvkem. Lithium nachází uplatnění v metalurgii, ve sklářském průmyslu a při výrobě baterií. Vzhledem k malým komplexačním schopnostem se Li, Rb a Cs vyskytují ve vodách převážně jako jednoduché kationty Li⁺, Rb⁺ a Cs⁺.

Lithium se v pitných vodách ČR vyskytuje v průměrné koncentraci asi 13,4 µg.l⁻¹ (v rozmezí od 0,4 µg.l⁻¹ do 233 µg.l⁻¹). Ve významnějších koncentracích se lithium nachází jen v minerálních vodách. Koncentrace Li v mořské vodě je asi 0,15 mg.l⁻¹. Naopak v prostých podzemních a povrchových vodách se koncentrace Li pohybují v jednotkách, nejvýše jen v několika desítkách µg.l⁻¹.

Lithium se kumuluje v rostlinách a může inhibovat jejich růst. Proto bývá někdy limitováno ve vodách pro závlahy hodnotou 2 mg.l⁻¹ až 5 mg.l⁻¹. V pitné, užitkové a povrchové vodě není lithium limitováno. V minerálních vodách má balneologický význam (prevence koronárních onemocnění). Kromě toho Li pozitivně ovlivňuje nervovou soustavu člověka; potlačuje některé mentální poruchy doprovázené agresivním chováním.

Rubidium a cesium byly jako nové prvky objeveny Bunsenem a Kirchhoffem v letech 1860 až 1861 při spektrální analýze dürkheimské minerální vody. Ve vodách doprovázejí tyto prvky sodík a draslík, avšak v podstatně nižších koncentracích. V prostých podzemních a povrchových vodách se tyto prvky obvykle nestanovují. V minerálních vodách západočeského regionu se rubidium vyskytuje v koncentracích řádově v desítkách µg.l⁻¹, výjimečně ve stovkách µg.l⁻¹ (např. pramen Glauber III a IV ve

Františkových Lázních). O výskytu cesia ve vodách existuje málo údajů. V mořské vodě se cesium v koncentraci asi $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, rubidium $120 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Rubidium ani cesium nejsou limitovány v požadavcích na jakost pitné vody, užitkových vod a povrchových vod. Značný význam má radionuklid ^{137}Cs , který vzniká při jaderných reakcích. Do povrchových a podzemních vod se ^{137}Cs dostává z kontaminovaných atmosférických vod a splachem z povrchu půd při zkouškách jaderných zbraní v atmosféře a při jaderných haváriích.

Sodík a draslík

Geneze

Sodík a draslík jsou v zemské kůře rozšířeny přibližně stejně, asi hmotn. 2,5 % . Do vody se uvolňují při zvětrávání některých hlinitokřemičitanů, např. albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ortoklasu (KAlSi_3O_8) a slíd. Ve větším množství se sodík vyluhuje ze solných ložisek a draslík z tzv. odklizových draselných solí (karnalitu, kainitu, polyhalitu), které převrstvují ložiska kamenné soli. Dalším přírodním zdrojem sodíku může být výměna iontů Ca^{2+} za Na^+ při styku s některými jílovými materiály. Jde o modifikující přeměnu, kdy se původně hydrochemický typ $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ změní na $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ s případně až na $\text{HCO}_3\text{-Na}$.

Antropogenním zdrojem sodíku jsou některé průmyslové odpadní vody z výroby, které obsahují chlorid nebo síran sodný vznikající při neutralizacích nebo vysolování. Dalším zdrojem jsou odpadní vody z výroby draselných a sodných solí, z výroby a aplikace draselných hnojiv a odpady z regenerace měničů iontů. Část sodíku a draslíku může pocházet i z živočišných výkalů. Člověk vylučuje močí asi 5 g Na a 2,2 g K za den. Tato část alkalických kovů přechází do splaškových odpadních vod. Dalším významným zdrojem sodíku v městských odpadních vodách je posyp komunikací v zimním období chloridem sodným.

Výskyt

Ve vodách se sodík a draslík vyskytují převážně jako jednoduché kationty Na^+ a K^+ , protože jejich komplexační schopnost je malá. Výjimku tvoří např. důlní vody s vysokou koncentrací síranů nebo alkalické vody s vyšší koncentrací uhličitánů, kdy přicházejí v úvahu i jinak málo stabilní asociáty $[\text{NaSO}_4]^-$, $[\text{KSO}_4]^-$, $[\text{NaHCO}_3]^0$, a $[\text{NaSO}_4]^-$ a $[\text{NaCO}_3]^-$.

Značné rozšíření alkalických hlinitokřemičitanů v zemské kůře vysvětluje přítomnost Na a K ve všech přírodních vodách. Sodík a draslík patří mezi čtyři základní kationty přírodních a užitkových vod, ale z kvantitativního hlediska se obvykle řadí až za vápník a hořčík. Ačkoli v litosféře³ je poměrné zastoupení Na a K přibližně stejné, v podzemních a povrchových vodách je vždy více sodíku než

³ Litosféra je vnější tuhý obal Země, zahrnující zemskou kůru a horní část zemského pláště. Její mocnost se pohybuje kolem 100 km. Mocnost zemské kůry činí v průměru asi 35 km.

draslíku. Menší obsah draslíku v přírodních vodách se vysvětluje tím, že ionty K^+ jsou půdními minerály více sorbovány než ionty Na^+ , a že draslík je důležitou anorganickou živinou pro rostliny (v popelu rostlin bývá hmotnostní poměr $K:Na = 100:1$), což naznačuje, že draslík je z podzemních vod přednostně vyčerpáván.

Podzemní vody mají obvykle poněkud větší poměr $Na:K$ než vody povrchové. Sodík nad draslíkem jednoznačně dominuje v minerálních vodách, kde sodík značně převažuje nad vápníkem a naopak. V atmosférických vodách se hmotnostní poměr $Na:K$ obvykle snižuje (zejména v oblastech se znečištěnou atmosférou).

V atmosférických vodách v neznečištěných oblastech se koncentrace Na a K pohybují obvykle v setinách až desetínách $mg.l^{-1}$. V podzemních a povrchových vodách se vyskytují koncentrace obvykle o dva řády vyšší (jednotky až desítky $mg.l^{-1}$).

V minerálních vodách se nacházejí koncentrace Na a K o další řád vyšší. Koncentrace sodíku se často pohybují v tisících $mg.l^{-1}$ a koncentrace draslíku převyšují i $100 mg.l^{-1}$. Ve vodě světových oceánů činí průměrná koncentrace sodíku asi $10 g.l^{-1}$ a koncentrace draslíku asi $0,4 g.l^{-1}$.

Vlastnosti a význam

Sodík a draslík v povrchových a podzemních vodách nejsou hygienicky významné a jejich koncentrace není limitována. Zhruba od roku 1960 se sleduje možnost škodlivého vlivu sodíku v pitné vodě, protože jeho koncentrace v důsledku antropogenní činnosti stále vzrůstá a může nepříznivě působit na zdraví osob trpících srdečními chorobami, hypertenzí a cirózou jater. Pro jakost pitné vody pro hromadné a individuální zásobování platí mezní hodnota sodíku $200 mg.l^{-1}$. V požadavcích na kojeneckou a stolní vodu se uvádí přísnější mezní hodnota sodíku, $100 mg.l^{-1}$.

Minerální vody s vyšším obsahem sodíku a hydrogenuhličitanů mají význam při léčbě žaludečních chorob a chorob žlučových cest. Z technického hlediska je limitována koncentrace sodíku v kotelní vodě, protože při vyšších teplotách a tlacích se mohou na kotelních trubkách vylučovat nejenom uhličitanové nánosy, ale i nánosy obsahující sodík. Sodík je nepřímo uveden v požadavcích na jakost vody pro závlahu, protože koncentrace sodíku (při deficitu Ca a Mg) mohou vést k tzv. zasolení půd.

Vody s obsahem draslíku jsou slabě radioaktivní, protože draslík vyskytující se v přírodě obsahuje asi $0,011$ hmotn.% radioaktivního izotopu ^{40}K , který emituje záření β a γ . Tato radioaktivita tvoří tzv. přirozené pozadí radioaktivity vod. Proto je při posuzování radioaktivity vod nezbytné stanovovat draslík, aby bylo možné odečíst jeho podíl na celkové β -aktivitě.

Sodík a draslík mají významnou úlohu při klasifikaci složení vod, při úvahách o genezi podzemních vod a při kontrole výsledků chemického rozboru vody. Proto by se mělo stát stanovení sodíku a draslíku běžnou součástí chemického rozboru vody.

Vápník a hořčík

Geneze

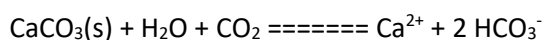
Vápník a hořčík jsou v přírodě dosti rozšířeny. Zemská kůra obsahuje asi 0,035 hmotn.% vápníku a 0,020 hmotn.% hořčíku. Vápník a hořčík se dostávají do vody rozkladem hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých (např. anortitu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ či chloritu $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), a ve větších koncentracích rozpouštěním vápence CaCO_3 , dolomitu $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, magnezitu MgCO_3 , sádrovce $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a jiných minerálů. Větší obohacení podzemních vod vápníkem a hořčíkem závisí na rozpouštění CO_2 , který podstatně zvětšuje rozpustnost minerálů na bázi uhličitánů a podporuje zvětrávání hlinitokřemičitanů.

Antropogenním zdrojem vápníku a hořčíku mohou být některé průmyslové odpadní vody z provozů, ve kterých se kyseliny neutralizují vápnem, vápencem, dolomitem nebo magnezitem. Vody se obohacují vápníkem a hořčíkem také při odkyselování (odstraňování agresivního CO_2) podzemních vod hydroxidem vápenatým nebo filtrací přes různé odkyselovací hmoty (CaCO_3 , MgCO_3 , MgO). Dalším zdrojem je proces stabilizace málo mineralizovaných vod přidávkou CaO a CO_2 .

Výskyt

V málo a středně mineralizovaných vodách se vápník a hořčík vyskytují převážně jako jednoduché ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} . Ve více mineralizovaných vodách s vyšší koncentrací hydrogenuhličitánů a síranů se mohou ve větším množství tvořit různé iontové asociáty, iontové asociáty mají však poměrně nízké hodnoty konstant stability. Jde např. o důlní vody a vody po srážení vápnem a sodou.

V neznečištěných atmosférických vodách bývají koncentrace vápníku a hořčíku obvykle menší než $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V prostých podzemních a povrchových vodách se pohybuje koncentrace vápníku řádově od desítek až do několika set $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrace hořčíku od jednotek do několika desítek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V pitných vodách ČR je průměrná koncentrace vápníku asi $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, průměrná koncentrace hořčíku asi $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a průměrná sumární koncentrace $\text{Ca} + \text{Mg}$ asi $1,7 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pro omezenou rozpustnost CaCO_3 a CaSO_4 nebývá ani v minerálních vodách překročena koncentrace vápníku $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Větší koncentrace rozpuštěného vápníku může být v roztoku udržena jen při dostatečné koncentraci rozpuštěného oxidu uhličitého:



Pokud je porušen rovnovážný stav této reakce, dochází buď k vylučování, nebo naopak k rozpouštění uhličitanu vápenatého. V některých průmyslových odpadních vodách s vysokou koncentrací chloridů a nízkou koncentrací síranů mohou být koncentrace vápníku i vyšší než $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (např. u odpadních vod z výroby bělicí hlinky, kdy rozpustnost vápníku není limitována sírany a uhličitany).

Vyšší koncentrace vápníku a hořčíku se nacházejí v některých minerálních vodách, především hydrogenuhličitano-vápenatých nebo sírano-vápenatých. Koncentrace vápníku nad $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a

hořčíku nad 200 mg.l^{-1} jsou v minerálních vodách poměrně řídké. Koncentrace vápníku kolem 1000 mg.l^{-1} ($24,95 \text{ mmol.l}^{-1}$) jsou zcela výjimečné.

Hořčík je ve vodách obvykle méně zastoupen než vápník. Souvisí to jednak s tím, že je v porovnání s vápníkem méně zastoupen v zemské kůře, jednak zřejmě s tím, že podobně jako u draslíku dochází k jeho sorpci a k výměně iontů při styku vody s některými horninami a jílovými materiály a navíc je využíván rostlinami. V prostých podzemních a povrchových vodách je hmotnostní koncentrace vápníku obvykle několikanásobně vyšší než hmotnostní koncentrace hořčíku a někdy se poměr $\text{Ca} : \text{Mg}$ blíží i 10. Běžné jsou hmotnostní poměry $\text{Ca} : \text{Mg}$ kolem 4, což však odpovídá látkovému poměru jen 2,4.

U minerálních vod se hodnota poměru $\text{Ca} : \text{Mg}$ zmenšuje. Vody, které obsahují více hořčíku než vápníku, se vyskytují jen výjimečně.

Vlastnosti a význam

Ve spojitosti s vápníkem a hořčíkem se v hydrochemii a technologii vody hovoří někdy o tzv. **tvrdosti vody**⁴.

Protože název „tvrdost vody“ neodpovídá svým významem správnému popisu vlastností vody a je obtížné přesně definovat různé druhy tvrdosti, od tohoto názvu se upouští (např. v mezinárodních normách ISO nebo německých normách DIN se už tento termín nevyskytuje).

Pojmem „tvrdost vody“ jsou totiž vápníku a hořčíku chybně přisouzeny stejné chemické a biologické vlastnosti. Avšak pozitivní či negativní vlivy „tvrdosti vody“ nejsou ve většině případů ve

⁴ Kdy bylo poprvé použito názvu „tvrdost vody“ nelze přesně zjistit. Metodu stanovení tvrdosti vody sice patentoval Clark v roce 1847, ale ukazuje se, že původ tohoto názvu je mnohem staršího data. Již koncem 18. století bylo známo, že zelenina při vaření ve vodě s velkou koncentrací vápníku a hořčíku zůstává poměrně dlouho tvrdá. Tento jev dal pravděpodobně popud k tomu, že se takové vody začaly nazývat tvrdými a ostatní měkkými, jak uvádí Fischer ve své „Chemické technologii vody“ vydané v roce 1878.

Tvrdost vody není v literatuře definována jednotně. Vychází buď z hlediska technologického, nebo analytického. Z technologického hlediska patří pod pojem „tvrdost vody“ všechny ionty kovů s vyšším nábojovým číslem, které se nepříznivě projevují v provozních vodách. Tomuto pojetí „tvrdosti“ se nejvíce přibližovalo Clarkovo stanovení mýdlovým roztokem, neboť „tvrdost“ vody určovaly všechny látky, které srážely mýdlo, včetně železa a manganu). Později se prosadilo spíše hledisko analytické, tzn. že „tvrdost“ je dána součtem koncentrací buď $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba}$, nebo jen $\text{Ca} + \text{Mg}$, který je možné stanovit klasickou komplexometrickou metodou.

V některých případech se nesprávně přičleňovaly anionty ke kationtům a rozlišovala se tvrdost chloridová, síranová a dusičnanová, což je představa chybná. Rovněž zastaralé a v zásadě nesprávné jsou názvy tvrdost přechodná, stálá, uhličitánová a neuhličitánová, které již ze základní hydrochemické literatury vymizely.

Stejně zastaralé je vyjadřování tvrdosti vody v německých, anglických francouzských či amerických stupních, které se liší v definicích. Německý stupeň ($^{\circ}\text{n}\ddot{\text{e}}\text{m}$, $^{\circ}\text{DH}$, $^{\circ}\text{dH}$) byl definován jako koncentrace 10 mg CaO , resp. $7,2 \text{ mg MgO}$ v 1 litru vody. Anglický stupeň ($^{\circ}\text{Clark}$) byl definován jako koncentrace $14,3 \text{ mg CaCO}_3$ v 1 litru vody ($1 \text{ grain CaCO}_3 \text{ per imperial gallon}$). Francouzský stupeň byl definován jako koncentrace 10 mg CaCO_3 v 1 litru vody a americký stupeň jako koncentrace 1 mg CaCO_3 v 1 litru vody. Později byla „tvrdost“ vyjadřována také v miligramekvivalentech (milivalech, mval) v 1 litru vody. Pro přepočty „tvrdosti vody“ na koncentrace vyjadřované v látkovém množství platí následující vztahy: $1 \text{ mmol.l}^{-1} = 2 \text{ mval.l}^{-1} = 5,6 ^{\circ}\text{n}\ddot{\text{e}}\text{m} = 7,02 ^{\circ}\text{angl} = 10 ^{\circ}\text{franc} = 100 ^{\circ}\text{amer}$.

vztahu k celkové koncentraci Ca a Mg, ale ve vztahu ke koncentraci jen jednoho z nich. Některé důvody lze shrnout do následujících bodů:

- a) Z hlediska **tvorby nánosů** v potrubí je podstatně závadnější vápník než hořčík, neboť většina vápenatých solí je méně rozpustná než soli hořečnaté (nánosy jsou tvořeny především uhličitanem vápenatým). Proto je z hlediska tvorby inkrustací rozhodující koncentrace vápníku, nikoli hořčíku. Vody se stejnou sumární koncentrací Ca + Mg, ale s jejich rozdílným poměrem mají odlišné inkrustující účinky.
- b) **Komplexační vlastnosti** hořčíku jsou méně výrazné než u vápníku, což se projevuje při interakci Ca a Mg s komplexy jiných kovů ve vodách a v půdě.
- c) **Hořčík** ovlivňuje nepříznivě **chuť pitné vody**, u vápníku je tomu právě naopak.
- d) **Hořčík**, na rozdíl od vápníku, **působí agresivně na beton**.
- e) U **málo mineralizovaných vod** se z důvodů **zpomalení koroze potrubí** doporučuje dávkovat v různých kombinacích CaO, CaCO₃, CaSO₄, CO₂ a kyselinu sírovou pro dosažení vápenato-uhličitanové rovnováhy podle rovnice:
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$$

Z výše uvedených důvodů nelze hledat vztahy mezi celkovou tvrdostí a chemickými či biologickými vlastnostmi vody, ale je správnější hodnotit vliv vápníku a hořčíku samostatně.

Při zahřívání vody může dojít podle výše uvedené reakce k vyloučení CaCO₃, který se usazuje jako kal nebo může tvořit tuhé nánosy (inkrustace) ve vodovodním potrubí nebo na materiálech přicházejících s touto vodou do styku. V některých případech může dojít až k úplnému ucpání potrubí. Hořčík je z tohoto hlediska méně závadný, protože MgCO₃ je podstatně rozpustnější a Mg(OH)₂ tvoří obvykle amorfni sraženinu.

Zvláště závadné jsou nánosy vznikající při vyšších teplotách a tlacích při provozu tepelných energetických zařízení (parních kotlů). Hovoří se obvykle o kotelních kamenech (nánosech). Vznikají růstem a srůstáním krystalů málo rozpustných sloučenin, především vápníku s anionty CO₃²⁻ a SO₄²⁻, někdy spolu s křemíkem a alkalickými kovy.

Rozeznávají se obvykle tři základní typy nánosů: uhličitanový (převážně CaCO₃), síranový (převážně CaSO₄) a křemičitanový, které se mohou vyskytovat v různých směsích. Křemičitanové nánosy se tvoří pouze za vysokých tlaků. Nánosy jsou tepelnými izolátory, zhoršují přestup tepla stěnou kotle a nebezpečné jsou tím, že se pod vrstvou nánosu může stěna kotle přehřívat, a tím ztrácet pevnost a pružnost a trvale deformovat. Proto je zapotřebí z napájecích vod pro parní kotle odstraňovat vápník, hořčík, případně i křemík a alkalické kovy v závislosti na pracovním tlaku páry.

Vápník, hydrogenuhličitaný a oxid uhličitý mají významnou úlohu při posuzování agresivních nebo inkrustačních účinků vod včetně procesů vedoucích k tzv. stabilizaci vody.

V provozních vodách způsobuje obvykle větší koncentrace vápníku a hořčíku závady v technologických procesech a v kvalitě výrobků. Jde např. o textilní průmysl, prádelny, barvírny, koželužny a některá odvětví potravinářského průmyslu (např. konzervárny). Ve vodách pro závlahy je limitován poměr mezi koncentrací Ca + Mg a Na, aby nedošlo k tzv. zasolení půd.

Z hygienického hlediska jsou vápník a hořčík méně významné. Chuťově jsou nejlepší vody obsahující převážně vápník a hydrogenuhličitaný. Vody s velkou koncentrací vápníku a hořčíku se nehodí pro přípravu potravin a nápojů, především kávy a čaje. V požadavcích na jakost pitné vody se v ČR udává doporučená koncentrace Ca + Mg v rozmezí od 0,9 mmol.l⁻¹ do 5 mmol.l⁻¹, doporučená koncentrace Ca nad 100 mg.l⁻¹ a doporučená koncentrace Mg nad 30 mg.l⁻¹. Žádoucí hmotnostní poměr Ca : Mg je 2,0 (odpovídá látkovému poměru 1,21).

Vody s mimořádně velkou koncentrací hořčíku a síranů mají laxativní účinky (např. minerální vody Šaratice a Zaječická).

Vápník a hořčík patří také mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod. U vodárenských toků by neměly být překročeny koncentrace Ca 200 mg.l⁻¹ (4,99 mmol.l⁻¹) a Mg 100 mg.l⁻¹ (4,114 mmol.l⁻¹) a u ostatních povrchových vod koncentrace Ca 300 mg.l⁻¹ a Mg 200 mg.l⁻¹.

Mimořádně přísné požadavky jsou samozřejmě kladeny na koncentraci vápníku a hořčíku v napájecích vodách pro parní kotle. V závislosti na tlaku páry a místní hustotě tepelného toku se nejvyšší přípustné koncentrace Ca + Mg pohybují v rozmezí 1 až 200 μmol.l⁻¹.

Stroncium a baryum

Geneze

V zemské kůře se stroncium a baryum vyskytují především v minerálech stroncianitu (SrCO₃), witheritu (BaCO₃), celestinu (SrSO₄) a barytu (BaSO₄). Další zdrojem jsou odpadní vody, kam se dostává baryum při výrobě keramiky, barev, skla, papíru a televizních obrazovek. Baryum je také součástí kalicích lázní, některých fungicidů a aditiv do paliv. Používá se také při čištění odpadních vod obsahujících radium.

Formy výskytu a výskyt

Baryum a stroncium se vyskytují ve vodách především jako jednoduché ionty. Z dalších forem výskytu přicházejí v úvahu iontové asociáty s uhličitany a sírany.

Protože stroncium a baryum jsou běžně přítomné v půdě (i když v malých koncentracích), jsou běžnou součástí přírodních vod, což se týká především stronciana. Stroncium vždy dominuje nad baryem. Jako požadová koncentrace barya v podzemních vodách se obvykle udává asi 50 μg.l⁻¹ (0,364 μmol.l⁻¹).

Průměrná koncentrace barya v pitných vodách ČR je asi $80 \mu\text{g.l}^{-1}$ (max. $700 \mu\text{g.l}^{-1}$). Zvláště vysoké koncentrace Sr se vyskytují v plněných minerálních vodách Vincentka ($3,7 \text{ mg.l}^{-1}$), Poděbradka ($4,9 \text{ mg.l}^{-1}$) a Šarátice (9 mg.l^{-1}). Nejbohatší na baryum je Vincentka. Mořská voda obsahuje asi $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ barya a 8 mg.l^{-1} stroncia.

Vlastnosti a význam

Rozpustnost stroncia ve vodě je limitována (stejně jako u vápníku) především rozpustností $\text{SrCO}_3(\text{s})$ a dále $\text{SrSO}_4(\text{s})$. U barya je pořadí rozpustnosti opačné. Při odstraňování barya z odpadních vod se někdy využívá i velmi malé rozpustnosti chromanu BaCrO_4 . Málo rozpustné jsou rovněž fluoridy.

Velmi malá rozpustnost síranu barnatého je příčinou velmi nízkých koncentrací barya v síranových vodách, což se u stroncia příliš neprojevuje. Baryum se značně kumuluje ve vodních organismech. Hodnoty kumulačního (koncentračního koeficientu) mohou dosahovat až řádu 10^3 .

Baryum, ani stroncium nepatří mezi esenciální prvky. Na rozdíl od stroncia je baryum značně toxické a pravděpodobně má účinky na kardiovaskulární systém. Baryum v pitné vodě není limitováno, avšak v balené kojenecké a pramenité vodě se uvádí nejvyšší mezní hodnota $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Obecným imisním standardem je koncentrace $0,36 \text{ mg.l}^{-1}$. V balené přírodní minerální vodě je nejvyšší přípustná hodnota $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$. Baryum patří mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod. Jeho koncentrace ve vodárenských tocích nemá překročit $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$ a v ostatních tocích $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$. V pražském kanalizačním řádu je pro dešťovou i splaškovou kanalizaci předepsána limitní koncentrace barya $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Stroncium není limitováno v žádném druhu vod. Výjimkou z relativně netoxického přírodního stroncia je radionuklid ^{90}Sr .

Hliník

V přírodě je hliník rozšířen ve formě hlinítokřemičitanů (živců, slíd a produktů jejich zvětrávání). Jako příklad lze uvést jílové minerály albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a anortit $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Dalším zdrojem hliníku mohou být tzv. kamencové břidlice, používané dříve pro výrobu kamenců (podvojných síranů). Největší technický význam má minerál bauxit $\text{AlO}(\text{OH})$. Antropogenním zdrojem hliníku jsou odpadní vody z povrchové úpravy hliníku a jeho slitin, z výroby papíru, kůže a barviv. Do vody přechází při její úpravě koagulací síranem hlinitým. Vlivem kyselých srážek se zvětšuje migrace hliníku v půdě, což je také jedna z příčin vzrůstu koncentrace hliníku v podzemních a povrchových vodách.

Formy výskytu ve vodě

V rozpuštěné formě jako hexaaquahlinitý kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ převažuje jen v kyselých vodách. Hexaaquahlinitý kation je stejně kyselý jako kyselina octová. Postupná přeměna iontů Al^{3+} až na negativně nabitý ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ probíhá za vzniku různých hydroxokomplexů.

Penta a hexahydroxohlinitany se tvoří až v silně alkalickém prostředí, které nemá význam v hydrochemii ani v technologii vody. Při hodnotách pH pod 4,5 převažuje v roztoku z rozpuštěných forem jednoduchý hydratovaný ion Al^{3+} a při hodnotách pH nad 8,5 převažují aniontové hydroxokomplexy.

Hliník byl navržen jako přísada při odstraňování vysokých koncentrací síranů z vod. Zatímco síran vápenatý je poměrně rozpustný, lze při vhodném poměru mezi přidavkem vápníku a přidavkem hliníku k síranům dosáhnout v alkalickém prostředí vzniku málo rozpustné sloučeniny o přibližném složení $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ettringit). Tento postup byl navržen např. pro desulfataci důlních vod.

Sloučeniny hliníku se rovněž používají v některých případech při odstraňování fosforečnanů. Tato problematika je věnována pozornost v kapitole o sloučeninách fosforu.

Výskyt ve vodách

Hliník se vyskytuje ve vodách buď v rozpuštěné, nebo suspendované formě a v koloidní disperzi. Analytické údaje jsou srovnatelné jen při stejném způsobu předúpravy vzorku (stejně poréznosti použitého filtru), neboť závisí zejména na tom, do jaké míry byly odděleny koloidní formy od forem rozpuštěných. U vod nádrží a jezer bývá zjišťován poměr mezi koncentrací veškerého a „rozpuštěného“ (filtr 0,45 μm) hliníku asi od 1,5 až do 3,8 s průměrnou hodnotou asi 2,6.

Koncentrace hliníku v prostých podzemních a povrchových vodách se pohybují obvykle jen v setinách až desetínách mg.l^{-1} . To se týká i mořské vody. V pitných vodách ČR podzemního nebo povrchového původu byla průměrná koncentrace hliníku asi 0,15 mg.l^{-1} . Podle nejnovějších údajů je průměrná koncentrace asi jen 0,04 mg.l^{-1} . U povrchových vod jsou výjimkou acidifikované vody některých nádrží a jezer v důsledku své nízké tlumivé kapacity a kyselých depozic a povrchové vody s vyšší koncentrací huminových látek, kde lze nalézt koncentrace hliníku převyšující i 1 mg.l^{-1} .

Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi do 0,1 mg.l^{-1} , a v setinách až desetínách mg.l^{-1} se koncentrace hliníku pohybují i v minerálních vodách. Zcela výjimečné jsou koncentrace vyšší než 1 mg.l^{-1} (ze sta analyzovaných vzorků byly pouze v šesti zjištěny koncentrace 1 až 3 mg.l^{-1}). Také ve vodách upravených čiřením hlinitými solemi se při správném provozu úpravný hliník vyskytuje jen v setinách mg.l^{-1} . Avšak v zimním období může koagulace probíhat při nízkých teplotách vody poměrně zvolna, což může vést k vyšším zbytkovým koncentracím hliníku v upravené vodě. V takových případech se mohou koncentrace hliníku pohybovat i v desetínách mg.l^{-1} .

Velké množství hliníku obsahují kyselé vody z okolí nalezišť sulfidických rud nebo některých břidlic, jejichž oxidací se tvoří kyselina sírová, rozkládající okolní horniny.

Vlastnosti a význam

Voda obsahující hliník byla dlouho považována za zdravotně nezávadnou. Tento názor byl později poněkud revidován s upozorněním na jeho možné neurotické účinky⁵. Je nutné však dodat, že neurotoxicita hliníku v souvislosti s chorobami uvedenými v poznámce nebyla dosud jednoznačně prokázána a že v pitné vodě má hliník spíše význam indikačního ukazatele. Kromě toho z celkového množství hliníku, které člověk přijme (s potravou asi 20 mg za 1 den), pochází z vody méně než 5 %. Na druhé straně se však upozorňuje na to, že ve vodě je hliník přítomen ve snáze biologicky dostupné formě než v potravinách. Avšak mimořádně kyselá reakce žaludečních šťáv (hodnota pH asi 1,5) tyto původní rozdíly poněkud stírá, protože převážná část hliníku se v tak silně kyselém prostředí přeměňuje na ion Al^{3+} . Avšak v tenkém střevě dochází k neutralizaci, a tím k vylučování málo rozpustných sloučenin, případně ke vzniku různých organokomplexů. Málo rozpustné sloučeniny hliníku jsou nakonec vyloučeny s tuhými fekáliemi. V této souvislosti je nutné dodat, že antacida (přípravky snižující kyselost žaludečních šťáv) na bázi sloučenin hliníku mohou během léčby přivést do zažívacího traktu až 3 g hliníku za 1 den!

Z uvedených důvodů doporučila Světová zdravotnická organizace snížit přípustnou koncentraci hliníku z $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ na $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Současné požadavky na jakost pitné vody v ČR uvádějí pro koncentraci hliníku mezní hodnotu $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Dalším důvodem je, že při nevhodném dávkování hlinitých solí v zimním období probíhá při nízkých teplotách hydrolyza jen zvolna a vzniká nebezpečí dodatečného vylučování hydratovaného oxidu hlinitého až ve vodovodní síti.

Hliník je rovněž toxický pro ryby, což se může projevit v acidifikovaných vodách v důsledku kyselých srážek. Toxicita značně závisí na formách existence hliníku. Obvykle jsou komplexní formy méně toxické než jednoduché ionty. To se týká např. fluorokomplexů nebo komplexů s huminovými látkami. Také křemík snižuje toxicitu hliníku pro ryby, což závisí na hodnotě pH a poměru mezi koncentracemi Al a Si.

U hliníku byla prokázána fytotoxicita. Proto je limitována jeho koncentrace ve vodě určené pro závlahu. U vody vhodné pro závlahu by neměla koncentrace hliníku přestoupit 10 mg.l^{-1} a za nevhodnou se považuje voda s koncentrací hliníku nad 20 mg.l^{-1} . Hliník patří mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod s obecným imisním standardem $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

⁵ Limitní koncentrace hliníku v pitné vodě neplatí pro vodu používanou k ředění roztoků při hemodialýze u osob trpících chorobami ledvin. V těchto případech by neměla koncentrace hliníku přestoupit hodnotu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Jinak se může u nemocných osob odkázaných na dialýzu krve projevit tzv. dialýzová, resp. hemolytická encefalopatie. Kromě toho se hliník dává do souvislosti se vznikem demence Parkinsonova typu a s Alzheimerovou chorobou. Na toto nebezpečí bylo upozorněno v sedmdesátých letech. Příčinou je pravděpodobně špatná funkce chemických přenašečů signálů mezi nervovými buňkami způsobená tvorbou povlaků na membránách nervových buněk za přítomnosti hlinitých iontů. Akumulaci hliníku v lidském organismu brání však do určité míry dvě ochranné bariéry, gastrointestinální a hematoencefalická.

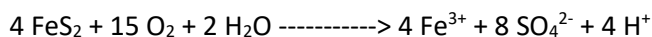
Uvádí se, že nejcitlivější vodní organismy jsou poškozovány koncentracemi hliníku asi nad 0,5 mg.l⁻¹. v případě vody určené pro chov ryb se doporučuje, aby jeho koncentrace nepřestoupila hodnotu 0,05 mg.l⁻¹. Toxicita však značně závisí na celkovém složení vody. V málo mineralizovaných vodách jsou účinky prokazatelnější než ve vodách více mineralizovaných. Toxicky působí především jednoduché rozpuštěné monomerní formy výskytu.

Koncentrace hliníku patří mezi kritéria znečištění podzemní vody. Koncentrace nad 250 µg.l⁻¹ se posuzují jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Překročení hranice 400 µg.l⁻¹ představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí.

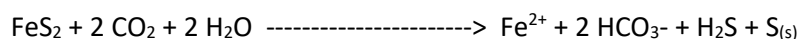
Zajímavé je dosud nezdůvodněné a jednoznačně neprokázané zjištění, že náhle a dočasně zvýšené koncentrace hliníku v acidifikovaných, velmi málo mineralizovaných a organicky znečištěných vodách mohou být příčinou snížení povrchového napětí vody a z toho vyplývajícího pění.

Železo

Nejdůležitější železnou rudou je pyrit FeS₂; po něm následuje krevet Fe₂O₃, magnetovec Fe₃O₄, limonit Fe₂O₃.H₂O a siderit FeCO₃. Železo je také v malém množství obsaženo v řadě hlinitokřemičitanů. Pouhým rozpouštěním uvedených látek, aniž by docházelo k chemickým reakcím, se vody obohacují železem jen málo. Rozpouštění napomáhá přítomnost oxidu uhličitého a huminových látek (komplexace). Mimořádně vysoké koncentrace železa lze najít ve vodách obsahujících kyselinu sírovou, která vznikla oxidací sulfidických rud. V mechanismu oxidace pyritu a jiných sulfidických rud se uplatňují jak chemické, tak i biochemické procesy. Biochemická oxidace probíhá za přítomnosti chemolitotrofních mikrobů *Thiobacillus* nebo *Ferrobacillus*. Oxidaci pyritu lze vystihnout touto sumární rovnicí:



K rozkladu pyritu může docházet i v anoxických podmínkách vodami, které obsahují větší množství CO₂ podle rovnice:



Antropogenním zdrojem železa v přírodních a užitkových vodách mohou být některé průmyslové odpadní vody (např. z mořiren, válcoven, drátoven) a korozní procesy ve vodovodním potrubí.

Formy výskytu ve vodách

Formy výskytu rozpuštěného a nerozpuštěného železa ve vodách závisejí na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách přítomných ve vodě.

Železo se vyskytuje v oxidačním stupni II nebo III. V bezkyslíkatém (anoxickém) redukčním prostředí podzemních vod a v povrchových vodách u dna nádrží a jezer se vyskytuje železo v oxidačním stupni II. V takovém případě je rozpustnost Fe^{II} limitována rozpustností $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{FeCO}_3(\text{s})$ a případně $\text{FeS}(\text{s})$ v závislosti na složení vody a okolních podmínkách.

—Rozpustnost $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ je poněkud větší než rozpustnost $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, zejména v kyselé oblasti. Fe^{II} lze jako hydratovaný oxid železnatý účinně odstranit z vody teprve v silněji alkalické oblasti, při hodnotách pH asi nad 9. Minimum rozpustnosti u amorfního $\text{Fe}(\text{OH})_2$ je mezi hodnotami pH 10 až 11, u amorfního $\text{Fe}(\text{OH})_3$ asi v rozmezí hodnot 6,5 až 7,5, a u amorfního $\text{Al}(\text{OH})_3$ v rozmezí hodnot pH asi 6 a 7. V silně alkalické oblasti je $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ rozpustnější než $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.

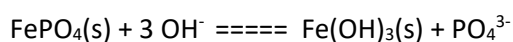
U vod obsahujících vyšší koncentrace oxidu uhličitého je rozpustnost Fe^{II} v neutrální oblasti limitována rozpustností $\text{FeCO}_3(\text{s})$.

—Ve vodách obsahujících sulfan a jeho iontové formy může být rozpustnost železa limitována v širokém rozmezí hodnot pH rozpustností $\text{FeS}(\text{s})$, který má v porovnání s $\text{FeCO}_3(\text{s})$ mnohem menší součin rozpustnosti. Avšak při velké koncentraci veškerého CO_2 a velmi malé koncentraci sulfidické síry může oblast existence $\text{FeS}(\text{s})$ zaniknout.

V organicky neznečištěných vodách s obsahem hydrogenuhličitanů jsou převládající formou výskytu rozpuštěného Fe^{II} hydratované ionty Fe^{2+} , popř. též hydroxokomplex $[\text{FeOH}]^+$. Teprve v silně alkalickém prostředí se uplatňují asociáty $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ a $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$.

Ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík je železo v oxidačním stupni III nejstabilnější formou výskytu. Rozpustnost železa v oxických podmínkách je dána rozpustností hydratovaného oxidu železitého. Na rozdíl od $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ definovaný hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ pravděpodobně neexistuje. Červenohnědou sraženinu vznikající srážením železitých solí zásadami lze obecně popsat jako hydratovaný oxid železitý $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo amorfni $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$, resp. amorfni $\text{Fe}(\text{OH})(\text{s})$, resp. amorfni $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Rovnovážná koncentrace rozpuštěného Fe^{III} může být za určitých podmínek limitována také rozpustností fosforečnanů. Avšak vliv rozpustnosti $\text{FePO}_4(\text{s})$ se projevuje teprve při hodnotách pH asi pod 5 a při koncentraci fosforečnanů asi nad 0,1 mmol.l⁻¹. Při hodnotách pH nad 5 se $\text{FePO}_4(\text{s})$ zvolna hydrolyzuje na $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ za současného uvolnění fosforečnanových aniontů:



V anoxických podmínkách mohou fosforečnany reagovat s rozpuštěnými formami Fe^{II} za vzniku málo rozpustného $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vivianitu). Nutno však dodat, že většinou vznikají sloučeniny nestechiometrického složení (hydroxid-fosforečnany).

Při konstantní hodnotě pH a konstantní koncentraci kyslíku probíhá oxidace železa podle kinetické rovnice prvního řádu. Závislost rychlosti oxidace na hodnotě pH je velmi značná a rozhoduje o rychlosti tohoto procesu, protože koncentrace železa je dána a koncentrace rozpuštěného kyslíku záleží na parciálním tlaku ve vzduchu, který je rovněž konstantní. V rozsahu hodnot pH 6,6 až 7,3 se rychlost oxidace při vzrůstu pH o jednotku zvyšuje asi stonásobně. Při hodnotách pH pod 5 se rychlost oxidace výrazně zpomaluje a při hodnotách pod 3 je již rychlost velmi malá. Naopak při hodnotách pH nad 8 může být rychlost oxidace již tak značná, že může být bržděna rychlostí difuze kyslíku do roztoku. Zdá se, že v silněji alkalické oblasti má oxidace železa pravděpodobně charakter autokatalyckého procesu.

Oxidaci železa mohou významně ovlivňovat různé anionty a kationty. Jejich pozitivní nebo negativní účinek je závislý na stabilitě vznikajících komplexů s Fe^{II} nebo Fe^{III} . Vznikají-li stabilnější komplexy s Fe^{III} , rychlost oxidace vzrůstá a naopak. Sírany a chloridy oxidaci zpomalují, kdežto hydrogenuhličitany proces urychlují. Z kationtů urychlují oxidaci železa Cu, Co a Mn. Katalytický účinek mědi se projevuje již při koncentracích mědi řádově v setinách mg.l^{-1} .

Kromě anorganických látek mají na rychlost oxidace Fe^{II} rozpuštěným kyslíkem ve vodě vliv i látky organické, především huminové látky a třísloviny, které její rychlost snižují. Tyto látky mají jednak komplexotvorné a jednak redukční vlastnosti. Jde o složitý jev, který závisí na stabilitě komplexů jak s Fe^{II} , tak i s Fe^{III} . Výsledkem komplexotvorných oxidačně-redukčních a katalytických procesů je stav, při kterém může v huminových vodách přetrvávat v roztoku Fe^{II} i za přítomnosti rozpuštěného kyslíku tak dlouho, dokud organické látky nejsou zoxidovány.

Dalším faktorem ovlivňujícím oxidačně-redukční procesy je vliv světla. Na redukci Fe^{III} organickými látkami se pravděpodobně podílejí i fotochemické reakce. Uvedené procesy hrají roli při oxidaci Fe^{II} , které se vyskytuje v anoxických podmínkách podzemních vod, v hypolimniu eutrofizovaných nádrží a jezer a v důlních vodách. Při vývěru podzemních vod na povrch, při podzimní a jarní cirkulaci stojatých vod a při odtoku důlních vod do vod povrchových dochází v oxických podmínkách k rychlejší nebo pomalejší oxidaci na Fe^{III} a k jeho hydrolýze.

Výskyt ve vodách

V malých koncentracích je železo běžnou součástí vod. Koncentrace železa obvykle převyšuje koncentraci manganu. V povrchových vodách se železo vyskytuje obvykle v setinách až desetínách mg.l^{-1} . Voda většiny toků v ČR obsahuje železa méně než $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Více železa je ve vodách z rašelinišť,

kteřé jsou kyselé, obsahují komplexotvorné huminové látky a železo v koncentracích dosahujících až 1 mg.l⁻¹. V mořské vodě kolísá koncentrace železa asi od 0,01 mg.l⁻¹ až do 0,2 mg.l⁻¹.

V nádržích a jezerech dochází k vertikální stratifikaci železa (stejně je tomu u manganu). V období letní a zimní stagnace se ve spodních vrstvách vody u dna (hypolimniu) hromadí rozpuštěné i nerozpuštěné formy železa v koncentracích dosahujících až desítek mg.l⁻¹, ačkoliv ve svrchních vrstvách (epilimniu) mohou být zjištěny jen setiny mg.l⁻¹. U dna nádrží dochází k redukčním pochodům za vzniku Fe^{II}. Během jarní a podzimní cirkulace se Fe^{II} rozptyluje po celém objemu vody v nádrži a u povrchu se stykem s rozpuštěným kyslíkem oxiduje na Fe^{III} a potom hydrolyzuje. Vyloučený hydratovaný oxid železitý postupně sedimentuje, a tím dochází k úbytku železa po celé vertikále. Pokud jsou u dna nádrže anoxické podmínky, redukuje se Fe^{III} na Fe^{II}, které se snáze uvolňuje do roztoku, a koloběh se opakuje (pokud není přítomen sulfan a jeho iontové formy, které vážou železo do málo rozpustného FeS(s), jenž je zadržován v sedimentech).

Průměrné koncentrace Fe a Mn v mg.l⁻¹ v pitných vodách zjištěné jednotlivě v osmi regionech ČR jsou následující:

	Podzemní původ	Povrchový původ
Fe	0,196 – 0,723	0,036 – 0,453
Mn	0,041 – 0,209	0,014 – 0,136

Podle očekávání jsou průměrné koncentrace železa vyšší než u manganu a povrchové vody obsahují menší koncentrace těchto prvků než podzemní vody.

V podzemních vodách, které neobsahují rozpuštěný kyslík, se může vyskytovat rozpuštěné železo v oxidačním stupni II v koncentracích dosahujících i desítek mg.l⁻¹. Z těchto vod obvykle se již při pouhém protřepání vylučuje sraženina hydratovaného oxidu železitého. U vod silně kyselých (např. důlních) nebo u vod, které obsahují organicky vázané formy Fe^{II} k tomu však nedochází. Důlní vody, vyplňující prostory po těžbě hnědého uhlí s vyššími obsahy pyritu, obsahují železo v koncentracích asi do 300 mg.l⁻¹ a sírany v koncentraci asi do 2 000 mg.l⁻¹. Vody ložisek kamencových a kyzových břidlic a sulfidických rud obsahují železo v koncentracích převyšujících i 1000 mg.l⁻¹. To se týká i vulkanických vod.

V minerálních vodách dominuje železo nad manganem. Ve většině minerálních vod se koncentrace železa pohybují řádově v jednotkách mg.l⁻¹. Minerální vody o koncentraci železa nad 10 mg.l⁻¹ se nazývají železnaté.

Velká koncentrace železa, v jednotkách až desítkách g.l⁻¹, bývá zjišťována v některých průmyslových odpadních vodách z hutnictví železa a mořření.

Vlastnosti a význam

Železo přítomné ve vodách způsobuje především technické závady tím, že materiály, se kterými přichází do styku (textilie, papír, keramické materiály, potraviny) zbarvuje žlutě až hnědě. Z hygienického hlediska ovlivňuje negativně organoleptické vlastnosti vody, a to barvu, chuť a zákal. Negativně ovlivňovat chuť vody a způsobovat její zákal mohou již koncentrace železa asi nad $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. I malé koncentrace Fe^{II} ve vodě však mohou být příčinou nadměrného rozvoje železitých bakterií, jež pak ucpávají potrubí a při jejich odumírání voda zapáchá. Z uvedených důvodů je mezní hodnota železa v pitné vodě $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Výjimku tvoří vody, ve kterých je obsah železa dán geologickým podložím. Obecným imisním standardem pro povrchové vody je koncentrace železa 2 mg.l^{-1} . Ve vodě vhodné pro závlahu se udává jako přípustná koncentrace železa 10 mg.l^{-1} .

Železo je závadné ve vodě určené pro chov ryb. Železo v oxidačním stupni II se na alkalicky reagujících žábrách oxiduje a hydrolyzuje. Nerozpustné sloučeniny v oxidačním stupni III pokrývají žaberní lístky a snižují respirační plochu žaber, takže může dojít až k úhynu ryb udušením. V některých případech se na žábrách ryb mohou rozvíjet železité bakterie, které pak působí obdobným způsobem. Pro chov kaprovitých ryb lze doporučit, aby koncentrace rozpuštěného železa nepřekročila $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro chov lososovitých ryb $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Ve vodách pro zásobování průmyslu je železo rovněž nevítané. Kromě zbarvení materiálu může i narušovat některé technologické procesy (např. v barevných reakcích s organickými barvivami, a v bělírkách mohou nerozpuštěné formy katalyzovat rozklad H_2O_2 natolik, že může dojít až k proděravění tkaniny). Proto u provozních vod v zušlechťovacích provozech bavlnářského, hedvábnického a vlnářského průmyslu bývá požadavek na koncentraci železa přísnější než u vody pitné. Vody pro bělení smějí obsahovat jen $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ železa. To se týká i výroby kvalitního psacího papíru, viskózní stříže a některých odvětví potravinářského průmyslu (např. konzerváren).

Mangan

Geneze

Mangan doprovází obvykle železné rudy. Z manganových rud se v přírodě vyskytuje zejména burel či pyroluzit (MnO_2), hausmanit (Mn_3O_4), manganit [MnO(OH)] a dialogit (MnCO_3). Mangan přechází do vod také z půd a sedimentů. V posledních dvou případech se může objevit ve vodě také neočekávaně. Antropogenními zdroji manganu mohou být některé průmyslové odpadní vody, např. ze zpracování rud, z metalurgických závodů a z chemických provozů, kde se oxiduje manganistanem draselným (např. při výrobě sacharinu).

Formy výskytu ve vodách

Mangan se může vyskytovat ve vodách v rozpuštěné a nerozpuštěné formě především v oxidačních stupních II, III a IV. V technologii vody může mít význam i mangan v oxidačním stupni VII.

V redukčních podmínkách za nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku a jiných oxidačních činidel je nejstabilnější formou výskytu manganu ve vodě Mn^{II} . V kyselém a neutrálním prostředí převažuje z rozpuštěných forem jednoduchý hydratovaný kation $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Koncentrace rozpuštěného manganu v přírodních vodách v anoxických podmínkách je limitována rozpustností uhličitanu, hydroxidu nebo sulfidu. Ve většině přírodních vod je rovnovážná koncentrace manganu dána rozpustností $MnCO_3(s)$. V neutrálním a slabě alkalickém prostředí je mangan přítomen převážně jako jednoduchý ion Mn^{2+} a jako komplexní kation $[MnHCO_3]^+$. Za přítomnosti sulfanu může být rozpustnost Mn^{II} v alkalickém prostředí limitována rozpustností $MnS(s)$.

Ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík je mangan v oxidačním stupni II nestabilní. Zejména v alkalickém prostředí se rychle oxiduje a hydrolyzuje. Vylučují se málo rozpustné vyšší oxidy manganu v oxidačním stupni III a IV. Produkty oxidace nelze obvykle popsat jednoduchou stechiometrií, protože vzniká směs ($Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $MnO(OH)$ a MnO_2). Složení produktů oxidace, které se z části vylučují v koloidní formě, závisí na hodnotě pH, oxidačně redukčním potenciálu, teplotě a reakční době.

Výskyt ve vodách

Zvýšená koncentrace železa v přírodních vodách je obvykle doprovázena i zvýšenou koncentrací manganu. Manganu bývá obvykle méně než železa. Zcela výjimečně existují i podzemní vody s obráceným poměrem (např. jeden ze zdrojů kyselky IDA obsahuje $0,34 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Mn}$ a $0,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Fe}$; obdobně je tomu u minerální vody Šaratica).

Vzhledem k omezené rozpustnosti $MnCO_3(s)$, $Mn(OH)_2(s)$ a vyšších hydratovaných oxidů manganu překračuje jeho koncentrace ve vodách zřídka hranici 1 mg.l^{-1} . Obvykle se zjišťují koncentrace pod 1 mg.l^{-1} . Koncentrace v podzemních vodách jsou větší než ve vodách povrchových, kde probíhají oxidační procesy. Huminové látky ve vodách váží mangan do komplexů a mohou být příčinou jejich vyšších koncentrací. V mořské vodě se nacházejí koncentrace manganu obvykle v rozmezí $2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ až $4 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, což jsou koncentrace asi desetkrát menší než u železa. V anoxickém hypolimniu nádrží a jezer se mohou koncentrace manganu pohybovat v rozmezí 1 mg.l^{-1} až 2 mg.l^{-1} . Příkladem velkých koncentrací manganu v podzemních vodách mohou být zdroje pitné vody v Tlumačově (asi $2,6 \text{ mg.l}^{-1}$), v Novém Bohumíně a v Mirošově (asi 2 mg.l^{-1}).

Ani minerální vody nejsou na mangan zvláště bohaté. Například karlovarské minerální vody obsahují mangan v koncentracích $0,07$ až $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$. U minerálních vod se nacházejí koncentrace Mn v rozmezí 1 až 2 mg.l^{-1} jen výjimečně. Ani u železnatých minerálních vod s koncentrací Fe přes 10 mg.l^{-1} nebývá překročena koncentrace manganu 1 mg.l^{-1} .

Mimořádně vysoké koncentrace manganu lze najít v kyselých vodách z okolí rudných nalezišť. Také některé vulkanické vody obsahují mimořádně vysoké koncentrace manganu (přes 10 mg.l^{-1}).

Vlastnosti a význam

V chemii přírodních a užitkových vod hrají mimořádnou roli oxidačně-redukční procesy týkající se forem výskytu manganu. Oxidačně-redukční procesy, srážení a rozpouštění tuhých fází jsou příčinou vertikální stratifikace manganu v nádržích a jezerech. Mangan obsažený v sedimentech údolních nádrží může být při poklesu oxidačně-redukčního potenciálu v anoxických až anaerobních podmínkách uvolněn z výše uvedených příčin zpět do vody. Tyto procesy probíhají v období letní a zimní stagnace. V období podzimní a jarní cirkulace se mangan rozptýluje do celého objemu nádrže a jeho koncentrace mohou neočekávaně dočasně vzrůst a být příčinou problémů při úpravě takové vody na vodu pitnou. To se týká i technologie odmanganování, které může být ovlivněno celkovým složením upravované vody.

Stejně jako u železa lze dávkováním křemičitanů při současné chloraci dočasně zabránit vylučování nerozpuštěných forem manganu během dopravy vody potrubím, což lze aplikovat pro malé úpravy. Avšak proces není tak účinný jako v případě železa. Jde pravděpodobně o fyzikálně-chemický proces ovlivňující flokulaci nebo naopak stabilizaci koloidních disperzí nerozpuštěných forem manganu. Při nižších koncentracích působí křemičitany jako flokulační činidlo a při vyšších koncentracích naopak jako stabilizace koloidních disperzí nerozpuštěných forem manganu. Stabilizační účinek je negativně ovlivněn vyššími koncentracemi vápníku. Dávky křemičitanu pro stabilizaci manganu ve vodě se jako Si pohybují řádově v jednotkách mg.l^{-1} .

Mangan je nezbytný pro rostliny a živočichy. V koncentracích vyskytujících se v přírodních vodách je zdravotně nezávadný⁶. Významně však ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody, a to více než železo. V koncentraci větší než $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ může již nepříznivě ovlivnit chuť vody a nerozpuštěné vyšší oxidační formy manganu mohou hnedě zbarvovat materiály přicházející s takovou vodou do styku. Proto je koncentrace v pitné vodě a v provozních vodách používaných v potravinářském, textilním a papírenském průmyslu, v prádelnách a ve škrobárnách poměrně přísně limitována.

Obdobně jako u železa se kromě chemické oxidace manganu ve vodách významně uplatňuje i jeho biochemická oxidace manganovými bakteriemi. K rychlé biochemické oxidaci dochází již v neutrálním prostředí. Nadměrný rozvoj manganových bakterií může být příčinou zarůstání vodovodního potrubí jejich biomasou, což je další důvod pro omezení jeho koncentrace ve vodách dopravovaných potrubím.

⁶ V posledních letech se tento názor poněkud koriguje. Zdá se, že mangan by mohl vykazovat neurotoxické účinky, a to nejen při inhalaci, ale i při konzumaci pitné vody s koncentrací manganu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ i nižší. Tomu odpovídají i mezní hodnoty pro mangan v pitné vodě, než tomu bylo dříve.

Z tohoto hlediska je mangan škodlivější než železo, a jeho nejvyšší přípustné koncentrace jsou proto nižší než u železa.

V požadavcích na jakost pitné vody je uvedena mezní hodnota $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. V surové vodě je vyhovující ještě koncentrace $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$, pokud je zdůvodněna geologickým podložím. Pro jakost balené kojenecké vody platí nejvyšší mezní hodnota $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Tyto koncentrace vyhovují i většině požadavků na jakost provozních vod, avšak v některých případech se pro výrobu zvlášť kvalitního psacího papíru a některých textilních materiálů doporučuje koncentrace nižší než $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Stejně jako železo může i mangan narušit některé technologické procesy, např. v barevných nebo bělírkách, kde katalyzuje rozklad peroxidu vodíku.

Ve vodě vhodné pro závlahu se připouští koncentrace manganu do 3 mg.l^{-1} .

Měď

V přírodě se měď nejčastěji vyskytuje ve formě sulfidů (chalkopyritu CuFeS_2 a chalkosinu Cu_2S), ze kterých se může do podzemních vod dostat značné množství mědi v důsledku rozkladu sulfidických rud. Dále mají význam hydroxid-uhličitany malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ a azurit $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ a z oxidů tenorit CuO . Antropogenním zdrojem mědi v povrchových vodách mohou být odpaní vody z povrchové úpravy kovů (kde je měď přítomna převážně ve formě různých komplexů) a aplikace některých algicidních preparátů, které se dávkuje proti nadměrnému rozvoji řas a sinic. V pitné a užitkové vodě může být zdrojem mědi rozpouštění měděného vodovodního potrubí v důsledku agresivního působení vody. Dalším zdrojem mědi mohou být i atmosférické depozice.

Formy výskytu

Vzhledem k tomu, že měď patří mezi kovy, které snadno komplexují, mohou být její formy výskytu ve vodách velmi rozmanité v závislosti na jejich složení. Z rozpuštěných forem výskytu přicházejí v úvahu kromě jednoduchého iontu Cu^{2+} hydroxokomplexy a dále uhličitánové komplexy.

Měď má ve všech kovech v oxidačním stupni II nejvýraznější komplexační schopnosti. Velmi stabilní komplexy tvoří s organickými ligandy, což má zvláštní význam v limnologii. Ve vodách přicházejí jako ligandy v úvahu huminové látky (fulvokyseliny a huminové kyseliny), aminokyseliny, peptidy, produkty životní činnosti řas aj. V povrchových vodách mohou organokomplexy mědi zcela dominovat.

Rozpustnost mědi je v přírodních vodách limitována v kyselé oblasti rozpustností malachitu $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$ a v neutrální a alkalické oblasti rozpustností hydroxidu $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Výskyt ve vodách

Koncentrace mědi ve vodách závisí značně na jejich celkovém složení. V prostých podzemních a povrchových vodách se vyskytuje měď obvykle řádově v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Lze však najít i koncentrace mimo tyto uvedené meze. Někdy se udává koncentrace mědi $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ v podzemních vodách jako přirozené pozadí, protože koncentrace mědi ve vyvřelých nebo sedimentárních horninách

se pohybuje asi od 4 mg.kg^{-1} až do 90 mg.kg^{-1} . Pozadová koncentrace v povrchových vodách je podstatně nižší, asi $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ až $1,0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

V mořské vodě se nacházejí koncentrace kolem $3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Pokud se týká nádrží a jezer, bývají koncentrace mědi v desetinách až jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ a lze pozorovat vertikální stratifikaci mědi, a to zejména tehdy, pokud se měď dávkuje jako algicidní prostředek. V některých jezerech připadá na rozpuštěné formy asi 80 % veškeré mědi. V období letní stagnace může dojít v hypolimniu i ke vzniku sulfanu a jeho iontových forem, a tím k vyloučení CuS(s) , který pak limituje rozpustnost mědi, jež se snižuje z jednotek až na desetiny $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Průměrná koncentrace mědi v pitné vodě ČR povrchového původu byla asi $5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ a u vody podzemního původu asi $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Agresivní voda stagnující v měděném vodovodním potrubí může obsahovat měď v koncentraci i přes 1 mg.l^{-1} a byly popsány případy s koncentrací vyšší než $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Jde obvykle o nové potrubí, ve kterém se dosud nevytvořila ochranná vrstva hydroxid-uhličitanů. Tak vysoké koncentrace mědi mohou již ovlivnit chuť vody a zbarvovat sanitární keramiku a prádlo šedomodře; je tedy nutné vodu před užitím řádně odtočit.

V kyselých vodách z některých rudných nalezišť může být koncentrace mědi mimořádně vysoká, např. v lokalitě Kutná Hora asi 80 mg.l^{-1} , Zlaté Hory asi 450 mg.l^{-1} a v lokalitě Smolník asi 35 mg.l^{-1} . Řádově stejné mohou být koncentrace mědi v odpadních vodách z galvanizoven. Ve zvlášť vysokých koncentracích je měď obsažena v oplachových vodách z moření mědi, někdy bývají i vyšší než 1000 mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Jak již bylo uvedeno, agresivní vody rozpouštějí měděné potrubí. Odolnost vůči korozi závisí na složení vody a na druhu ochranných vrstev, které za určitých podmínek pokrývají povrch mědi a brání další korozi. Korozi podporují oxidační činidla jako akceptory elektronů (rozpuštěný kyslík ve vodě, přítomnost aktivního chloru). Dále korozi podporují chloridy a sírany. Hydrogenuhličitaný působí naopak inhibičně.

Měď patří mezi esenciální prvky pro lidský organismus. Je přijímána potravou v množství asi 2 mg.d^{-1} až 5 mg.d^{-1} . Akutní ani chronická onemocnění způsobená požíváním vody s obsahem mědi nejsou známa. Měď není tak jedovatá, jak se původně předpokládalo, avšak hranice žádoucího a rizikového příjmu není od sebe příliš vzdálená a závisí také na citlivosti jedince. Citlivě reagují především kojenci a děti. Měď však ovlivňuje negativně organoleptické vlastnosti (chuť) již v koncentracích, které se pohybují v rozmezí asi od $0,1$ do 1 mg.l^{-1} (hořká, kovová, svíravá chuť).

V požadavcích na jakost pitné vody v ČR se uvádí pro měď nejvyšší mezní hodnota 1 mg.l^{-1} s tím, že při koncentracích nad $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ může již docházet ke změnám organoleptických vlastností vody..

Pro balenou kojeneckou vodu platí pro měď nejvyšší mezní hodnota $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Poměrně přísný je požadavek na jakost provozní vody pro bělení v bavlnářském a hedvábnickém průmyslu, tj. $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ (ON 757172). U napájecí vody pro průtočné vodotrubné kotle se připouští koncentrace mědi jen $5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro měď $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro jakost vody vhodné pro závlahu se připouští koncentrace mědi nejvýše $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Poměrně přísné limity pro koncentraci mědi v povrchových vodách jsou dány její značnou toxicitou pro vodní organismy včetně ryb. Toxické působení mědi na řasy je známo již z konce 19. století. Síran měďnatý patří mezi klasické algicidní preparáty, je však obtížné přesně určit limitní koncentraci, protože toxicita mědi vůči rybám, řasám a ostatním vodním organismům závisí na formách jejího výskytu (speciati). K úhynu některých citlivých vodních organismů může dojít i při koncentracích nižších než $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Avšak toxicky působí především jednoduchý ion Cu^{2+} a dále v pořadí asociáty $[\text{CuOH}]^+$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$ a případně $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, nikoli karbonatokomplexy a organokomplexy. Jak již bylo uvedeno výše, může být koncentrace uvedených biologicky aktivních forem (volného iontu a hydroxokomplexů), která se někdy označuje jako "celková toxická měď", poměrně nízká v porovnání s celkovou koncentrací mědi. Proto u vod různého chemického složení a organického znečištění není vztah mezi toxicitou a celkovou koncentrací mědi lineární. Kromě různé speciace může docházet i k vylučování málo rozpustných sloučenin mědi a jejich sedimentaci, takže původně přidaná koncentrace se může časem zmenšovat. Tento proces může trvat i několik dní.

Algicidní účinek síranu měďnatého závisí nejenom na složení vody, ale také na druhu fytoplanktonu. Nejcitlivěji reagují sinice (*Cyanophyta*), méně rozsivky (*Bacillariophyta*) a poměrně odolné jsou zelené (*Chlorophyta*). U sinic jsou účinné již dávky mědi v desetinách mg.l^{-1} . Z toho důvodu nelze v boji proti nežádoucím druhům fytoplanktonu doporučit jedinou univerzální dávku mědi. V literatuře je doporučována koncentrace kolem 1 mg.l^{-1} (není jednoznačně dáno, zda se údaj vztahuje na měď nebo na síran měďnatý). Avšak při těchto koncentracích nelze již udržet veškerou měď v rozpuštěném v rozpuštěném stavu. Dochází jednak ke srážení různých tuhých fází a jednak k distribuci zbývající rozpuštěné mědi v různé formy výskytu, z nichž jen některé mají významné algicidní účinky. Proto pro některé stojaté vody může být tato koncentrace buď zbytečně vysoká, nebo naopak příliš nízká, a tudíž neúčinná. V úvahu musí být bráno i snižování koncentrace v závislosti na čase, jak již bylo uvedeno dříve. Nevýhodou dlouhodobého dávkování mědi jako algicidního prostředku může být postupná akumulace mědi v sedimentech. Zatímco většina komplexotvorných látek snižuje algicidní účinky mědi, byl ve specifických případech pozorován i účinek stimulační. Například u citranu a triethalonaminu byla pozorována podpora algicidního účinku, pravděpodobně v důsledku inhibice srážení mědi.

Měď je rovněž silně toxická pro ryby. Proto je ve vodárenských tocích přípustná koncentrace mědi nižší než mezní hodnota pro pitnou vodu. I zde závisí toxicita pro ryby do značné míry na složení vody, které ovlivňuje speciaci mědi. U málo mineralizovaných vod bez organického znečištění, kde dochází jen k malé komplexaci mědi, může být koncentrace bezpečná pro ryby i nižší než $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ (např. u vody určené pro chov lososovitých ryb se doporučuje, aby koncentrace nepřekročila hodnotu $5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$).

Stříbro a zlato

Stříbro se nachází v přírodě jako sulfid Ag_2S (argentit), často s jinými kovy jako podvojnými sulfidy. Doprovází výskyt sloučenin Cu, Pb, Zn, Sb, As aj. Zlato se nachází v přírodě převážně jako ryzí. V podstatně menší míře doprovází minerály obsahující Te, Ag, Pb, Se, Sb aj.

Zlato a stříbro se nacházejí v důlních vodách a v odpadních vodách ze zpracování příslušných rud, dále v odpadních vodách z fotografického průmyslu a kyanidového stříbření a zlacení a v odpadech sklářského průmyslu, kde se zlato někdy používá k barvení materiálu.

Formy výskytu ve vodách

Ve vodě je stříbro i zlato přítomno jednak v rozpuštěné formě a jednak jako stopový koloid. Z rozpuštěných forem jde u Ag především o jednoduchý ion Ag^+ , chlorokomplex $[\text{AgCl}(\text{aq})]^0$ a z dalších $[\text{AgCl}_2]^-$. Chlorokomplexy mohou převažovat v mořské vodě. V alkalických vodách a ve vodách s vysokou koncentrací síranů přicházejí v úvahu také iontové asociáty $[\text{AgOH}(\text{aq})]^0$ a $[\text{AgSO}_4]^-$. V odpadních vodách z fotografického průmyslu se vyskytuje stříbro jako thiosulfatokomplexy s poměrně vysokými konstantami stability. Vzhledem k nábojovému číslu zlata $3+$ se ion Au^{3+} hydrolyzuje velmi snadno, takže v závislosti na hodnotě pH přicházejí v úvahu zejména hydroxokomplexy $[\text{AuOH}]^{2+}$, $[\text{Au}(\text{OH})_2]^+$ a další. V mořské vodě, vzhledem k přítomnosti vysokých koncentrací chloridů, je nutné brát v úvahu především chlorokomplexy, např. $[\text{AuCl}_4]^-$.

Stříbro ani zlato se v přírodních, užitkových a odpadních vodách obvykle nestanovují. V prostých podzemních vodách se nacházejí koncentrace stříbra obvykle v desetinách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ a koncentrace zlata v setinách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace Ag v pitných vodách ČR na výstupu z vodáren je asi $2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (max. $15 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$). Poněkud vyšší koncentrace se nacházejí v povrchových vodách. Pokud bylo Ag stanoveno v některých minerálních vodách, pak se jeho koncentrace pohybují obvykle v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě se nacházejí koncentrace stříbra asi $0,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ a koncentrace zlata si 4 ng.l^{-1} . Ve splaškových vodách se vyskytují koncentrace stříbra od jednotek $\mu\text{g.l}^{-1}$ do $200 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Ve vyšších koncentracích se Ag a Au vyskytují v odpadních vodách z kyanidového stříbření a zlacení, ze kterých se získávají zpět.

Vlastnosti a význam

Stříbro patří mezi toxické kovy, avšak jeho toxicita se může řádově lišit v závislosti na speciaci. Nejtoxičtěji působí jednoduchý ion Ag^+ , naopak thiosulfatokomplex je toxický velmi málo. Kompetitivně však mohou působit některé ionty, např. Ca^{2+} . Udává se, že asi jen 25 % celkového stříbra v přírodních vodách je biologicky aktivní. Předávkování stříbrem se projevuje hnědým zbarvením kůže (argyrie). Lze tolerovat až $100 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Stříbro má oligodynamické účinky. To je specifický účinek některých kovů (Ag, Cu, Au aj.), které působí již ve stopových koncentracích baktericidně. Oligodynamické účinky stříbra byly známy již ve starověku, neboť voda uchovávaná ve stříbrných nádobách se nekazila. Baktericidní účinky nejsou ještě zcela objasněny. Vysvětlují se reakcí iontů Ag^+ s bílkovinami enzymů, čímž dochází k jejich denaturaci. Denurací se rozumí ireverzibilní proces, při němž se přeměňují termodynamicky stabilní konformace bílkovinných molekul vlivem chemických nebo fyzikálně-chemických procesů.

Tohoto baktericidního působení se někdy využívá pro hygienické zabezpečení vody u malých vodních zdrojů (studní). Účinné jsou ji koncentrace stříbra v desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Například přípravek Sagen je komplexní chlorid stříbrný, který vzniká smísením roztoku dusičnanu stříbrného s nadbytkem chloridu sodného. Za těchto podmínek může koncentrace Ag v takto dezinfikované vodě překročit i hodnotu $50 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Sloučeniny stříbra mají nejenom účinky baktericidní, ale i algicidní, a to větší, než je tomu u mědi. Algicidních účinků lze využít pro potlačování nadměrného rozvoje fytoplanktonu. Byly připraveny účinné přípravky obsahující směs síranu měďnatého a dusičnanu stříbrného.

Obsah stříbra v pitné vodě je omezen nejvyšší mezní hodnotou $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. V povrchových vodách je obecný imisní standard přípustného znečištění $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vzhledem k výjimečnému výskytu **zlata** a nedostatku údajů o jeho chování ve vodách nejsou jeho koncentrace v pitné, užitkové a v povrchové vodě, ale ani v odpadní vodě limitovány.

Zinek

Geneze

Nejrozšířenějšími zinkovými rudami jsou sfalerit (ZnS) a smithsonit (ZnCO_3). Zinek je běžnou součástí hornin, půd a sedimentů. Například v jílech bývá obsaženo asi 100 mg.kg^{-1} zinku. Pozadová hodnota v půdách je asi 80 mg.kg^{-1} . Větší množství zinku se dostává do podzemních vod při oxidačním rozkladu sulfidických rud. Antropogenním zdrojem zinku v přírodních vodách je především atmosférický spád. Do atmosféry se dostává zinek při spalování fosilních paliv a při zpracování neželezných rud. Z průmyslových odpadních vod obsahují zinek např. vody ze zpracování zinkových rud, z moření mosazi, ze zpracování tuků a z povrchové úpravy kovů, kde je zinek zpravidla vázán v různých komplexech. Dalším zdrojem zinku jsou nádoby ze zinku nebo pozinkovaných kovů (vědra,

okapy, plechy), se kterými voda přichází do styku. Také hnojiva obsahují zinek jako znečišťující příměs. Dalším zdrojem zinku mohou být deponované čistírenské kaly.

Formy výskytu ve vodách

Z rozpuštěných forem výskytu přicházejí v úvahu jednoduchý ion Zn^{2+} , hydroxokomplexy $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{ZnCO}_3(\text{aq})]^0$, karbonatokomplexy $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{ZnHCO}_3]^+$ a ve vodách s vysokou koncentrací síranů též sulfatokomplex $[\text{ZnSO}_4]^0$. Kromě toho jsou známy i chlorokomplexy a fosfatokomplexy. V průmyslových odpadních vodách z galvanického pokovování přicházejí v úvahu kyanokomplexy a aminokomplexy obsahující v molekule až 4 ligandy (např. $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Zinek tvoří komplexy s organickými látkami přítomnými v přírodních vodách.

Protože zinečnatý kation má poměrně nízkou hydrolytickou konstantu a jeho komplexační schopnosti jsou podstatně méně výrazné než např. u mědi, může v neutrální a kyselé oblasti v méně mineralizovaných a organicky málo znečištěných vodách jednoduchý ion Zn^{2+} i dominovat nad ostatními formami výskytu. U vod s vysokou koncentrací veškerého oxidu uhličitého může karbonatokomplex $[\text{ZnCO}_3(\text{aq})]^0$ spolu s mono- a dihydroxozinečnanem patřit mezi dominující složky rozpuštěných forem výskytu. Naopak v odpadních vodách z galvanického pokovování kyanokomplexy a aminokomplexy zcela převažují nad iontem Zn^{2+} .

Ve vodách je rozpustnost zinku limitována zejména rozpustností $\text{ZnCO}_3(\text{s})$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ nebo v silněji alkalické oblasti $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Z přírodních vod se bude zinek vylučovat především jako uhličitán nebo hydroxi-uhličitán. Vylučování $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ z přírodních vod při obvyklých hodnotách pH nepřichází v úvahu.

Hydroxid zinečnatý je znám jako amorfni a v několika krystalických modifikacích s rozdílnou rozpustností. Přeměna na krystalické modifikace probíhá poměrně rychle. Hydroxid snadno dehydratuje, a to již při relativně nízkých teplotách, na bezvodý $\text{ZnO}(\text{s})$. Ukazuje se, že minimálních koncentrací zinku ve vodě lze dosáhnout tehdy, pokud je voda v rovnováze s hydroxid-uhličitánem. V anaerobních podmínkách za přítomnosti sulfidické síry se z vody může vylučovat i $\text{ZnS}(\text{s})$.

Výskyt ve vodách

V prostých podzemních a povrchových vodách bývá zinek přítomen obvykle v koncentračním rozmezí asi od $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. Jsou však známy i vody obsahující i přes 1 mg.l^{-1} Zn. Mořská voda obsahuje asi $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Kyselé vody z rudných dolů mohou obsahovat zinek v koncentracích až v jednotkách g.l^{-1} .

V pitných vodách ČR podzemního původu byla průměrná koncentrace zinku asi $300 \mu\text{g.l}^{-1}$ a v pitných vodách povrchového původu asi $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. V pitné vodě v síti veřejných vodovodů v ČR byla

zjištěna průměrná koncentrace $70 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ve vodě stagnující v zinkových nádobách může jeho koncentrace dosáhnout až 5 mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Zinek patří mezi esenciální stopové prvky pro lidi, zvířata i rostliny. Zinek je součástí některých enzymů a má řadu dalších biologických a biochemických funkcí. Jeho deficit může být příčinou řady zdravotních problémů. Proto je z hygienického hlediska zinek ve vodách málo závadný. Onemocnění způsobená požíváním vody s obsahem zinku nejsou známa, avšak ve vyšších koncentracích (nad 5 až 10 mg.l^{-1}) se zinek zřetelně projevuje svíravou chutí vody. V pitné vodě není koncentrace zinku limitována, a to ani v balené kojenecké vodě.

Zinek je však značně toxický pro ryby a jiné vodní organismy. Jde o koncentrace pohybující se řádově již v desetinách mg.l^{-1} . Toxicitu zinku pro ryby (podobně jako mědi a kovů obecně) silně ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti vody. Ve vodě s vyšší koncentrací organických látek a vyšší hodnotou pH se vytvářejí málo rozpustné nebo nerozpustné sloučeniny, které nesnadno pronikají do organismu ryb, a proto jsou méně toxické. Dalším významným faktorem, který ovlivňuje toxicitu zinku pro ryby, je koncentrace vápníku ve vodě. Se zvyšující se koncentrací vápníku se snižuje toxicita zinku i mědi. S otravami ryb zinkem se setkáváme nejčastěji v chovech pstruhů, mimořádně citlivý je jejich plůdek. (Proto je nezbytně nutné, aby potrubí, kterým je přiváděna voda do odchovných zařízení neobsahovalo žádné pozinkované segmenty, a pro manipulaci s rybami nebyly používány pozinkované nádoby). Vzhledem k vysoké závislosti toxicity zinku na kvalitě vody se údaje o toxických účincích na ryby velmi liší. Letální koncentrace pro lososovité ryby se v málo mineralizovaných vodách pohybují kolem $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro kaprovité ryby v rozmezí $1 - 10 \text{ mg.l}^{-1}$. Posuzování potenciálních negativních účinků zinku na ryby je nutné provádět vždy v souvislosti s kvalitou vody (minimálně s ohledem na parametry jako pH, CHSK, $\text{KNK}_{4,5}$, Ca)

Hodnota obecného imisního standardu pro přípustné znečištění povrchových vod zinkem je $0,16 \text{ mg.l}^{-1}$. Voda pro závlahu smí obsahovat koncentrace zinku do 1 mg.l^{-1} a vody obsahující zinek v koncentraci nad 2 mg.l^{-1} jsou již pro závlahu nevhodné.