

Anorganické látky ve vodách – kovy a polokovy II

Kadmium

Vzhledem k chemické podobnosti doprovází kadmium zinek v jeho rudách. Při jejich zpracování přechází kadmium jednak do odpadních vod a jednak do atmosféry. Významným antropogenním zdrojem kadmia jsou fosforečnanová hnojiva (mohou obsahovat kadmium v koncentraci až 170 mg.kg^{-1} hnojiva) a aplikace čistírenských kalů, které mohou obsahovat v některých případech i přes 1000 mg Cd v 1 kg sušiny. Dalším zdrojem jsou odpadní vody z galvanického pokovování a z výroby Ni-Cd baterií. Kadmium je součástí některých pigmentů a slouží jako stabilizátor některých termoplastů (např. PVC). Při spalování těchto plastových odpadů přechází pak kadmium do atmosféry, kde se významně podílí na její kontaminaci. Do atmosféry přechází kadmium také při spalování fosilních paliv, nafty a topných olejů.

Ukazuje se, že hlavními zdroji kadmia v prostředí jsou atmosférické depozice, aplikace fosforečnanových hnojiv, případně čistírenských kalů a některé průmyslové odpadní vody z galvanického pokovování, kde je kadmium vázáno převážně v komplexních formách. Vysoký obsah kadmia v některých čistírenských kalech může být důvodem pro zákaz jejich využití v zemědělství.

Formy výskytu ve vodách

O formách výskytu kadmia platí v podstatě totéž, co bylo řečeno o zinku, což vyplývá z velké podobnosti obou prvků. Jedná se opět o jednoduchý ion, hydroxokomplexy, karbonatkomplexy a případně i sulfatokomplex $[\text{CdSO}_4(\text{aq})]^0$. V mořské vodě přicházejí v úvahu i chlorokomplexy $[\text{CdCl}_2\text{O}_4(\text{aq})]^0$. Z organických komplexů jde především o komplexy s huminovými látkami. Ze stejného důvodu jako u zinku může za určitých podmínek jednoduchý kation Cd^{2+} patřit spolu s $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$ a $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ mezi dominující formy výskytu kadmia ve vodě.

Také posuzování rozpustnosti kadmia v různých typech vod je analogické jako u zinku. V anaerobních podmínkách za přítomnosti sulfidické síry se může z vody vylučovat i CdS(s) .

Koncentrace rozpuštěného kadmia v povrchových vodách mohou být do značné míry ovlivněny procesy adsorpce a desorpce kadmia v sedimentech, jejichž sorpční mohutnost závisí na obsahu huminových látek.

Výskyt ve vodách

Kadmium ve vodách doprovází zinek, avšak v podstatně menších koncentracích. Za přirozené pozadí v podzemních vodách lze považovat koncentrace kadmia asi až do $1,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace Cd v pitné vodě podzemního původu v osmi regionech ČR byla asi $0,95 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ a v pitné vodě povrchového původu asi $0,92 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. V plněných minerálních vodách se nachází kadmium

v koncentracích asi od $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $0,23 \mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě se kadmium nachází v koncentracích kolem $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Avšak v kyselých vodách v okolí rudných nalezišť lze najít koncentrace až v desítkách mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Kadmium není esenciálním prvkem pro organismy. Patří mezi velmi nebezpečné jedy, což bylo dříve podceňováno. Pokud se týká kovů, pak v řadě podle klesající toxicity se nachází na druhém místě hned za rtutí. Značně se kumuluje v biomase. Má jeden z nejvyšších koncentračních koeficientů. Setrvává velmi dlouho v těle, protože na rozdíl od rtuti netvoří biochemickou cestou těkavé alkylderiváty. Detoxikace je proto pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Kromě toho zesiluje toxické účinky jiných kovů (synergismus). Tento jev se projevuje např. při současném působení kadmia a zinku, nebo kadmia a mědi.

Onemocnění vyvolané kadmiem bylo poprvé popsáno v roce 1969 v Japonsku nazváno „itai-itai“ („bolí bolí“). Kadmium se ukládá v kůře nadledvinek a způsobuje jejich dysfunkci, a kromě toho způsobuje dekalifikaci kostí (zpomaluje se růst a dochází k bolestivému zkracování kostí). Kromě toho se předpokládají i karcinogenní účinky při inhalaci. Při orálním podání nebyla karcinogenita prokázána.

Stejně jako zinek, je i kadmium značně toxické pro vodní organismy. Škodlivé působení na zooplankton a ryby bylo pozorováno již při koncentracích řádově v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Podle očekávání nejcitlivěji reagují lososovité ryby. Stejně jako u zinku závisí toxické působení na formách výskytu kadmia ve vodě a přípustná koncentrace pro daný organismus se může proto značně lišit v závislosti na celkovém složení vody. Toxicky působí především jednoduchý ion.

V pitné vodě je kadmium limitováno mezní hodnotou $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ a v balené kojenecké vodě mezní hodnotou $2,0 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je $0,7 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ve vodě vhodné pro závlahu je nejvyšší povolená koncentrace Cd $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a při koncentraci $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ lze již vodu považovat pro tyto účely za nevhodnou.

Rtuť

Hlavní rudou je rumělka (HgS). Kromě toho rtuť v elementární formě doprovází některé jiné sulfidické rudy, při jejichž pražení se dostává do atmosféry. Dalším významným zdrojem rtuti v povrchových vodách jsou atmosférické vody kontaminované spalováním fosilních paliv. Sloučeniny rtuti jsou obsaženy v některých průmyslových odpadních vodách, např. z elektrolýzy NaCl amalgamovým způsobem, dále z organických syntéz (sloučeniny rtuti se používají jako katalyzátory) a z rudných úpraven. V úvahu přicházejí i rtuťnaté pesticidy (především fungicidy), konzervační

prostředky (např. ke konzervaci řezných emulzí) a prostředky k moření osiva. Tyto přípravky jsou většinou založeny na organortuťnatých sloučeninách. Vysoká toxicita rtuti vede k postupnému zákazu používání některých rtuťnatých preparátů, takže počet zdrojů kontaminace rtutí se postupně snižuje. Dalším zdrojem rtuti mohou být sedimenty a půdy, které jsou dlouhodobě ve styku s kontaminovanou vodou. Například v labských nivách došlo během periodických povodní k uložení velkého množství rtuti (udává se množství až 1 500 t). Biochemickými přeměnami akumulovaných sloučenin rtuti vznikají jednak těkavé sloučeniny rtuti, které unikají do atmosféry, a dále dochází k vymývání dešťovými vodami.

Formy výskytu

Z anorganických rozpuštěných forem rtuti se v přírodě vyskytují elementární rtuť Hg^0 , Hg^{2+} , $[\text{HgOH}]^+$, $[\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}]^0$ a chlorokomplexy $[\text{HgCl}]^+$ až $[\text{HgCl}]^{2-}$. Například v kontinentálních přírodních vodách dominuje podle složení vody dihydroxortuťnan a při vyšších koncentracích chloridů $[\text{HgCl}_2]^0$. V odpadních vodách s mimořádně vysokou koncentrací chloridů (např. z elektrolýzy NaCl) a v mořské vodě je rtuť přítomna převážně jako tri- a tetrachlorortuťnan a koncentrace jednoduchého iontu Hg^{2+} je zcela zanedbatelná.

Z organických forem výskytu je nutné uvést především alkylmerkurisloučeniny, především methylderiváty, např. methylhydrargyrium (CH_3HgCl) (dříve methylmerkurichlorid) a dimethylhydrargyrium $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$ (dříve dimethylrtuť). Transformace anorganických forem rtuti na organické, a naopak, probíhá především biochemickou cestou v závislosti na ORP^1 , teplotě, hodnotě pH, aktivitě mikroorganismů a přítomnosti organických látek.

Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace rtuti asi $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace rtuti v labské vodě v profilu Děčín byla v roce 1999 asi $0,06 \mu\text{g.l}^{-1}$ s maximem $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. V neznečištěné mořské vodě se nachází rtuť v koncentraci asi $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$. V důsledku ochranných opatření na povodí Labe se koncem 20. století koncentrace rtuti značně snížila. Průměrná koncentrace rtuti v pitné vodě podzemního původu z osmi regionů v ČR byla $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a v pitné vodě povrchového původu asi $0,15 \mu\text{g.l}^{-1}$. V pitných vodách ČR na výstupu z vodáren a v síti veřejných vodovodů byla zjištěna průměrná koncentrace $0,22 \mu\text{g.l}^{-1}$.

V městských odpadních vodách lze najít koncentrace řádově až v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V odpadních vodách z odsiřovacích stanic tepelných elektráren se nacházejí koncentrace Hg až do 1mg.l^{-1} . V odpadních vodách z elektrolýzy amalgamovým způsobem se vyskytuje rtuť v koncentraci v jednotkách mg.l^{-1} . V odpadních vodách z některých provozů chemického průmyslu bývají koncentrace ještě vyšší.

¹ ORP = oxidačně redukční potenciál

Vlastnosti a význam

Sloučeniny rtuti ve vodách podléhají změnám, a to jak chemickým, tak biochemickým. Může probíhat oxidace i redukce a transformace anorganicky vázané rtuti na organickou a opačně.

Některé mikroorganismy mohou methylovat Hg^{II} na methylhydrargyria CH_3Hg^+ a dále až na dimethylhydrargyrium $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (podle některých autorů je však pořadí tvorby opačné), které je značně těkavé a může být uvolněno do atmosféry. Zdá se, že jde o detoxikační reakci, díky které jsou organismy schopné zbavit se akumulované rtuti. Methylační a transmethylační reakce jsou v biochemii dobře známé a mohou probíhat také u jiných kovů (např. u As, Se, Sn, pravděpodobně také u Pb, nikoli však u Cd). Tyto reakce probíhají ve větším rozsahu např. v sedimentech obsahujících velké množství bakterií, především za anaerobních podmínek. Zdá se, že methylace rtuti v sedimentech souvisí s přítomností sulfátredukujících (desulfurikačních) bakterií. Bakteriální methylace může však za určitých podmínek probíhat i v aerobních podmínkách, např. v aktivovaném kalu. Pravděpodobně je možná i chemická methylace, která však v přírodním prostředí nedominoje. Methylhydrargyrium se může vyskytovat v různých formách, u kterých lze předpokládat rozdílnou toxicitu, stejně jako je tomu u cínu.

Kromě methylace probíhají ve vodách i biochemické nebo chemické demethylační reakce, které vedou k rozkladu alkylderivátů rtuti na anorganické sloučeniny (z chemických reakcí jde např. o fotolýzu). Vzhledem k rychlé kumulaci a sorpci v biomase a sedimentech, vazbě do komplexních sloučenin (jde především o komplexy vázané prostřednictvím síry) a rozkladu, bývá koncentrace volných methylderivátů asi o řád nižší než koncentrace celkové rtuti ve vodě. Proto v povrchových a užitkových vodách není sledování organicky vázané rtuti nutné. Má význam jen při analýze biomasy vodních organismů a sedimentů.

Toxické účinky rtuti jsou všeobecně známé a využívá se jich při přípravě různých baktericidních a fungicidních preparátů. V analytice vody se v některých případech používá HgCl_2 jako konzervační prostředek pro zamezení mikrobiálních pochodů ve vzorcích vod a kalů. Například již koncentrace 1 mg.l^{-1} HgCl_2 inhibuje růst bakterií. Toho se využívá např. při odlišování biotického a abiotického rozkladu organických látek. Důvodem značné toxicity rtuti je pravděpodobně velká afinita rtuti k sulfidické síře, což je také příčinou její značné reaktivity s thiolovou skupinou $-\text{SH}$. Thiolová skupina je součástí aminokyseliny cysteinu $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}]$, který se podílí na struktuře enzymů (např. koenzymu A). Tím se vysvětluje inhibice enzymových reakcí sloučeninami rtuti.

Zájem o znečištění prostředí sloučeninami rtuti byl vyvolán v padesátých letech minulého století zprávami o hromadných otravách v Japonsku (Minamata Bay, Niigata)². Do lidského organismu se rtuť dostává asi z 90 % přes zažívací trakt. Sloučeniny methylhydrargyria se kumulují především v játrech, ledvinách a mozku. Rtuť je nervovým a ledvinovým jedem kumulativního charakteru. Má rovněž gonadotropní účinky. Při otravě vyššími koncentracemi dochází k vážným poruchám centrálního nervového systému, a kromě mentálních poruch může dojít až k úplnému ochrnutí.

Organické sloučeniny rtuti mají mimořádně velkou schopnost akumulovat se v organismech a přenášet se dále potravním řetězcem. Tato akumulární schopnost závisí na lipofilitě molekuly. Zdá se však, že lipofilita není jediným faktorem, který ovlivňuje akumulaci. Bylo prokázáno, že dalším faktorem je reaktivita sloučenin rtuti s nitrobuněčnými ligandy. Methylhydrargyrium je z toxikologického hlediska pro teplokrevné živočichy nejnebezpečnější. Například v rybách je rtuť přítomna převážně v této formě.

Rtuť má jeden z nejvyšších akumulárních (koncentračních) koeficientů, který u některých organismů dosahuje hodnot až 10^5 , popř. až 10^6 . Například když došlo k otravě rtutí v zálivu Minamata, byla zjištěna poměrně nízká koncentrace rtuti v mořské vodě ($0,1 - 1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$), avšak v rybím mase bylo nalezeno až 50 mg.kg^{-1} rtuti (vztaženo na čerstvou tkáň), což odpovídá akumulárním koeficientům $5 \cdot 10^4$, resp. $5 \cdot 10^5$. Ve svalovině ryb žijících ve vodě bez antropogenního znečištění rtutí se nacházejí její koncentrace nejvýše v desetinách mg.kg^{-1} . Přípustný limit ve svalovině dravých ryb je $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ a u ostatních druhů ryb $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. V mořských rybách jako poživatinách se připouští obsah rtuti maximálně $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Poločas vylučování methylhydrargyria z organismu ryb je asi 2,5 roku.

V požadavcích na jakost pitné vody v ČR je rtuť limitována nejvyšší mezní hodnotou $1,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a v kojenecké a stolní vodě nejvyšší přípustnou hodnotou $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvýše přípustná koncentrace rtuti ve vodě vhodné pro závlahu je $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Olovo

² Historie kolem tzv. minamatské nemoci je velice poučná, protože je klasickým příkladem zanedbání globálního posuzování vlivů na životní prostředí. Poprvé byla lékařsky zaznamenána v okolí zálivu Minamata v roce 1956, avšak první onemocnění se objevilo již v roce 1953. V roce 1956 nabyla nemoc charakteru epidemie. Symptomy nemoci byly nové a neznámé. Postiženi byli většinou rybáři a členové jejich rodin, kteří byli velkými konzumenty rybího masa. Úmrtnost byla vysoká. Ze 116 případů bylo 43 smrtelných. Ti, co nezemřeli, zůstali trvale postiženi. Teprve během tří let bylo zjištěno, že primárním znečištěním jsou odpadní vody z chemického závodu, které obsahovaly sloučeniny rtuti používané při syntéze acetaldehydu a výrobě vinylchloridu. Chemickou a biochemickou transformací vznikaly sloučeniny methylhydrargyria s vysokým akumulárním potenciálem, které kontaminovaly ryby a byly pak příčinou vlastního onemocnění. O složitosti problému svědčí také to, že závod se bránil obvinění tím, že do odpadních vod přecházejí anorganické sloučeniny rtuti, kdežto v rybách byly prokázány organortuťnaté sloučeniny. Ačkoli tyto poznatky byly publikovány, nevzbudily bohužel větší pozornost, a tak se stalo, že v roce 1965 došlo ke stejné otravě v ústí řeky Agano v prefektuře Niigata. V tomto případě bylo postiženo 30 osob a z toho jich 5 zemřelo. Šlo opět o znečištění přírodních vod rtutí z průmyslových odpadních vod, které bylo příčinou kontaminace ryb.

Geneze

Nejrozšířenější olověnou rudou je galenit (PbS). Méně rozšířenými rudami jsou anglesit (PbSO_4) a cerusit (PbCO_3). Galenit na rozdíl od jiných sulfidických rud nepodléhá chemické a biochemické oxidaci, a proto se olovo poměrně málo hromadí v důlních vodách, pokud nejsou přítomné ještě jiné sulfidické rudy, jejichž oxidací vzniká kyselina sírová, která je schopna galenit rozpouštět. Velmi významným antropogenním zdrojem olova byly dříve výfukové plyny motorových vozidel, které obsahovaly rozkladné produkty tetraethylplumbu (dříve tetraethylolovo), který sloužil jako antidetonační prostředek (přídavek olova do benzínu se pohyboval v desetinách gramů na 1 litr!). Když se však zjistilo, že vdechování aerosolů s vysokým obsahem olova má negativní vliv na zdraví populace, hledal se způsob nápravy. Například v České republice se v letech 1960–1990 se obsah olova v benzinech postupně zredukoval až na čtvrtinu a nakonec byl prodej motorových paliv s obsahem olova k 1. lednu 2001 zastaven zákonem. Tím bylo dosaženo výrazného snížení kontaminace ovzduší olovem a olovo, které je atmosféricky deponováno v dnešní době, pochází pravděpodobně zejména ze spalování uhlí v tepelných elektrárnách.

Dalším zdrojem může být koroze olověných částí vodovodního potrubí, avšak tento zdroj přestává být v našich poměrech významný, neboť olověné potrubí se již nepoužívá. Ve vodě stagnující v olověném potrubí lze předpokládat i stovky μg v 1 litru. Zdrojem olova mohou být i pájené spoje měděného potrubí. Dalším zdrojem mohou být odpadní vody ze zpracování rud, z barevné metalurgie, z výroby akumulátorů a ze sklářského průmyslu, kde jsou sloučeniny olova součástí glazur.

Formy výskytu olova ve vodách

V přírodních vodách převažuje z rozpuštěných forem výskytu v závislosti na hodnotě pH a koncentraci veškerého oxidu uhličitého především jednoduchý ion Pb^{2+} (v kyselé oblasti) nebo karbonatokomplex (v neutrální a slabě alkalické oblasti). Při velkých koncentracích chloridů je nutno počítat i se vznikem chlorokomplexů a při velkých koncentracích síranů i se sulfatokomplexy. U organicky znečištěných vod přichází v úvahu i tvorba organokomplexů.

V přírodních vodách je rozpustnost olova limitována především rozpustností uhličitanu olovnatého a teprve v alkalické oblasti také rozpustností hydroxid-uhličitanu olovnatého. Vylučování hydroxidu olovnatého přichází v úvahu teprve v silně alkalické oblasti.

Výskyt ve vodách

Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace olova asi $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Větší koncentrace přicházejí v úvahu tam, kde podzemní voda přichází do styku s olověnými rudami. V mořské vodě se nacházejí koncentrace asi od $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $3,0 \mu\text{g.l}^{-1}$. Větší koncentrace přicházejí v úvahu tam, kde podzemní voda přichází do styku s olověnými rudami.

V ČR byla průměrná koncentrace olova v pitných vodách povrchového původu asi $9 \mu\text{g.l}^{-1}$ a v pitných vodách podzemního původu asi $15 \mu\text{g.l}^{-1}$. V pitných vodách ČR byla v síti veřejných vodovodů zjištěna průměrná koncentrace olova $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ avšak maximální koncentrace se pohybovaly i v desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V minerálních vodách se olovo obvykle nestanovuje, jeho koncentrace jsou obvykle jen v desetinách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Výjimku tvoří např. Vratislavická kyselka s koncentrací Pb $7,4 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Voda, která je dlouhodobě skladována ve skleněných lahvích, může být významně kontaminována olovem. Sklo různých lahví obsahovalo 114 až 267 mg.kg^{-1} Pb, a i když se původní koncentrace olova ve vodě pohybovaly v jednotkách ng.l^{-1} , po několika měsících skladování se koncentrace olova zvýšily na desítky až stovky ng.l^{-1} .

Odpadní vody z výroby a oprav akumulátorů mohou být silně kyselé a obsahovat olovo v koncentracích v jednotkách až stovkách mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Olovo má vysoký akumulační (koncentrační) koeficient (řádu až 10^5) a významně se proto hromadí nejenom v sedimentech a kalcitech, ale i v biomase mikroorganismů a rostlin. Pro svou toxicitu je ve vodě velmi závadné.

U olova pravděpodobně přichází v úvahu i tvorba toxických organických methylderivátů, avšak tento jev nebyl dosud jednoznačně prokázán.

Toxicita olova spočívá ve schopnosti tvořit velmi silnou vazbu s thiolovými skupinami -SH, které jsou součástí některých enzymů, v inhibici tvorby hemoglobinu, v negativním působení na červené krvinky, nervový systém aj. Děti předškolního věku jsou citlivější než dospělí jedinci. Chronické onemocnění způsobené olovem má nejasné symptomy a obtížně se diagnostikuje. Chronické otravy olovem způsobené požíváním pitné vody byly popsány např. v třicátých letech (Lipsko, Teplice). V lidském organismu se olovo hromadí především v kostech. Olovo působí neurotoxicky a považuje se za potenciální karcinogen.

Stejně jako u ostatních kovů závisí i u olova jeho toxicita pro vodní organismy velmi značně na chemickém složení vody. Je proto obtížné jednoznačně určit obecně platný koncentrační limit. Pokud se týká zooplanktonu a fytoplanktonu měla by být koncentrace olova menší než $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Z hlediska požadavků na chov ryb se doporučuje nejvyšší přípustná koncentrace pro kaprovité ryby asi $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro lososovité ryby asi $0,004 \text{ mg.l}^{-1}$.

V požadavcích na jakost pitné vody v ČR se uvádí nejvyšší mezní hodnota $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, pro kojeneckou vodu platí hodnota $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve vodě vhodné pro závlahu nesmí být koncentrace olova vyšší než $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je $14,4 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Arsen

Geneze

Arsen se v přírodě vyskytuje zejména ve formě sulfidů (arsenopyritu FeAsS , realgaru As_4S_4 auripigmentu As_2S_3). V malých množstvích doprovází téměř všechny sulfidické rudy a je častou součástí různých hornin a půd, jejichž zvětráváním se dostává do podzemních a povrchových vod. Antropogenním zdrojem arsenu je spalování fosilních paliv (obsah arsenu v hnědém uhlí může být až $1,5 \text{ g.kg}^{-1}$), hutní a rudný průmysl, koželužny, aplikace některých insekticidů, herbicidů apod. Značné množství arsenu je obsaženo ve výluzích z elektrárenských popílků (drenážní vody z odkališť mohou obsahovat až jednotky mg.l^{-1}) a v některých důlních vodách. Oxid arsenitý se používá také ve sklářském průmyslu. Protože arsen doprovází fosfor, je obsažen i v odpadních vodách z praní prádla. Bylo zjištěno, že v pracích prostředcích obsahujících polyfosforečnany se nachází až 13 mg.kg^{-1} arsenu. Sloučeniny arsenu se rovněž používají jako pesticidy.

Formy výskytu ve vodách

Arsen se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni III a V. Bývá také organicky vázán. Oxidace As^{III} na As^{V} probíhá chemickou nebo biochemickou cestou, avšak rychlost oxidace kyslíkem rozpuštěným ve vodě je velmi pomalá. To se týká i redukce v anoxických podmínkách. Proto dosažení rovnovážného stavu trvá ve stojatých vodách poměrně dlouho a As^{III} lze proto prokázat i v oxických podmínkách epilimnia a As^{V} naopak i v anoxických podmínkách hypolimnia. V závislosti na složení vody se doba oxidace nebo redukce pohybuje v desítkách dní. Oxidaci rozpuštěným kyslíkem lze katalyzovat sloučeninami mědi. Oxidace při úpravě vody chlorací je velmi rychlá, v případě použití chloraminů se však zpomaluje. Redukovat As^{V} na As^{III} lze poměrně snadno přidavkem síranu železnatého nebo přidavkem sulfidů, což je jednou z příčin redukce As^{V} v hypolimniu nádrží a jezer.

Za oxických podmínek v neutrálním a alkalickém prostředí je ve vodě nejstabilnější formou As^{V} . Přibližně v neutrálním prostředí přicházejí v úvahu iontové formy H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} . V anoxických až anaerobních podmínkách dochází k redukci na As^{III} a dominuje především nedisociovaná kyselina trihydrogenarsenitá (H_3AsO_3). Je zřejmé, že v oxickém a anoxickém prostředí je arsen obvykle přítomen v obou oxidačních stupních.

Stejně jako u rtuti se mohou biochemickou cestou tvořit různé methylderiváty, např. methylarsan CH_3AsH_2 , dimethylarsan $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ a trimethylarsan $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Methylarsany jsou těkavé. Příčinou je pravděpodobně detoxikační mechanismus, stejně jako u rtuti. Tvorba těchto methylarsanů může v přírodních vodách ovlivňovat distribuci arsenu mezi kapalnou fází a sedimenty. Organické methylderiváty se tvoří především v eutrofních vodách, méně v oligotrofních. Mechanismus jejich

tvorby není dosud dostatečně prozkoumán. Kromě toho se může arsen vázat i v biomase (vznikají např. arsenobetain, arsenocholin, arsenolipidy).

Kromě zmíněných tuhých fází přicházejí v úvahu málo rozpustné arseničnany různých kovů, které mohou za určitých podmínek limitovat rozpustnost arsenu ve vodách.

Výskyt ve vodách

Protože arsen je v přírodě v malých množstvích značně rozšířen, je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Jde obvykle o koncentrace v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace arsenu v minerálních vodách ČR se obvykle pohybují v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$, avšak některé minerální vody (prameny z Karlových Var nebo Františkových Lázní) obsahují přes $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. V minerální vodě IDA (Běloves) byly nalezeny koncentrace kolem $740 \mu\text{g.l}^{-1}$. Jde již o tzv. arsenové minerální vody. V mořské vodě se koncentrace arsenu pohybuje obvykle v rozmezí asi od 1 do $9 \mu\text{g.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace arsenu v síti veřejných vodovodů v ČR byla asi $2 \mu\text{g.l}^{-1}$, avšak maximální hodnota byla $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. V odpadních vodách z velkoprádelen používajících fosforečnanové prací prostředky je arsen obsažen v koncentracích dosahujících až $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Mimořádně vysoké koncentrace (až přes $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$) lze nalézt v důlních vodách v okolí nalezišť arsenových rud. Průměrná koncentrace arsenu v pitných vodách ČR byla asi $2 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Vlastnosti a význam

Arsen má značnou schopnost kumulovat se v plaveninách a v říčních sedimentech. Adsorpce a zpětné uvolňování arsenu ze sedimentů do kapalné fáze může být v některých případech určujícím faktorem jeho koncentrace v této fázi. Arsen je však podstatně mobilnější než rtuť. Nehromadí se příliš v rybách, takže nebezpečí otrav při jejich konzumaci nebylo zaznamenáno.

Mimořádná pozornost byla věnována odstranitelnosti arsenu při úpravě vody na vodu pitnou. Bylo prokázáno, že arsen se velmi značně sorbuje na hydratovaných oxidech Fe a Al, přičemž As^{V} se zadržuje podstatně více než As^{III} .

Arsen je značně jedovatý a dlouhodobé požívání vod s nízkými koncentracemi způsobuje chronická onemocnění (arsenikózu). Ve třicátých a čtyřicátých letech byly popsány chronické otravy arsenem způsobené požíváním nevhodné pitné vody, s koncentrací As až v jednotkách mg.l^{-1} . Jeho toxicita závisí do značné míry na oxidačním stupni. Sloučeniny As^{III} jsou asi pětikrát až dvacetkrát více toxické než sloučeniny As^{V} . Arsen patří mezi inhibitory biochemických oxidací. Byly prokázány i jeho karcinogenní a teratogenní účinky. Arsen patří mezi nervové jedy kumulativního charakteru (značně se kumuluje např. ve vlasech).

V ČR je arsen v pitné vodě limitován nejvyšší mezní hodnotou $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, v kojenecké a stolní vodě hodnotou dvakrát menší ($0,005 \text{ mg.l}^{-1}$).

Obecným imisním standardem pro přípustné znečištění povrchových vod arsenem je hodnota $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$, v povrchových vodách užívaných pro vodárenské účely jen $0,005 \text{ µg.l}^{-1}$. Ve vodě vhodné pro závlahu nemá koncentrace As přestoupit $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Selen

Geneze

Selen doprovází síru, a proto je obsažen v sulfidických rudách různých kovů. Značné množství selenu je např. v pyritu (FeS_2). Je součástí ropy. Ve stopovém množství je obsažen v půdě, zpravidla jako různé selenidy. Výjimečně byly v některých oblastech v USA zjištěny půdy se vysokým obsahem selenu, kde jeho koncentrace dosahovala až 4 mg.kg^{-1} . Při zpracování sulfidických rud a při spalování fosilních paliv s obsahem síry se selen dostává do atmosféry a odtud splachem do povrchových a podzemních vod. Používá se v některých odvětvích průmyslu, např. ve sklářském, keramickém a elektrotechnickém.

Formy výskytu ve vodách

Selen se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni IV nebo VI a případně i v elementární formě a v oxidačním stupni -II (selenidy). Z forem existence Se^{IV} přicházejí ve vodách v úvahu seleničitany H_2SeO_3 , HSeO_3^- a SeO_3^{2-} . U Se^{VI} jde o selenany HSeO_4^- a SeO_4^{2-} . Distribuce závisí na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH. Vynecháme-li silně kyselou a silně alkalickou oblast, pak mohou dominovat v podstatě jen dvě formy existence: SeO_4^{2-} (selenany) a HSeO_3^- (hydrogenseleničitany). Sloučeniny selenu se poměrně snadno redukují na elementární selen, který byl prokázán např. v sedimentech. Redukce v kyselém prostředí probíhá již při pozitivních hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu.

Stejně jako u Hg a As byla popsána biomethylace i u selenu. Zdá se, že tento proces probíhá jen v oxických podmínkách přes různé intermediální produkty. Výsledným produktem je těkavý dimethylderivát $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$.

Výskyt ve vodách

Údajů o koncentraci selenu ve vodách je poměrně málo. Nesleduje se příliš často, protože jeho koncentrace zpravidla nedosahují limitů přípustných v pitné nebo povrchové vodě. V pitných vodách ČR se obvykle nacházejí koncentrace selenu nižší než 10 µg.l^{-1} , v síti veřejných vodovodů v ČR byla zjištěna průměrná koncentrace selenu $1,4 \text{ µg.l}^{-1}$ s maximální hodnotou 10 µg.l^{-1} . V mořské vodě se nachází selen v koncentraci asi 4 µg.l^{-1} .

V lokalitách s vysokým obsahem Se v půdě a vegetaci (např. lokality ve státech Dakota a Nebraska v USA) lze nalézt v podzemní vodě koncentrace Se v desetinách až jednotkách mg.l^{-1} . V těchto oblastech byly popsány případy uhynutí dobytka po otravě selenem.

Vlastnosti a význam

Selen má značnou schopnost se kumulovat v rostlinných a živočišných tkáních. V oblastech s mimořádně vysokým obsahem Se v půdě lze najít v sušině vegetace koncentraci selenu až $1,6 \text{ g.kg}^{-1}$.

Původně byl selen považován za značně toxickou látku, avšak tento názor byl později korigován. Selen patří mezi esenciální mikroprvky nezbytné pro organismus. Podílí se na aktivitě některých antioxidačních enzymových systémů, které chrání buňku před oxidačním poškozením. V sedmdesátých letech se nečekaně zjistila jeho souvislost s odolností vůči rakovině. Ukázalo se, že je z tohoto hlediska preventivní látkou, která může v malých koncentracích chránit organismus před tímto onemocněním (ovlivňuje karcinogenezi). Kromě toho se zjistila určitá souvislost mezi příliš nízkou koncentrací selenu a zvýšeným výskytem koronárních a kardiovaskulárních chorob. Ve vyšších koncentracích má naopak škodlivé účinky (vyvolává selenotoxikózu u člověka i zvířat). Avšak předěl mezi deficitem a toxickým působením je velmi úzký.

V pitné, stolní a kojenecké vodě je selen limitován nejvyšší přípustnou hodnotou $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Ve vodě vhodné pro závlahu by neměla koncentrace selenu překročit $20 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro selen $4 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

Chrom

Geneze

Chrom se vyskytuje v přírodě jako minerál chromit (FeCr_2O_4) a krokoit (PbCrO_4). Dále se vyskytuje v minerálech obsahujících hliník, který doprovází. Antropogenním zdrojem chromu jsou např. odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, kožedělného průmyslu (chromočinění) a textilního průmyslu, kde je součástí některých barvicích lázní. Dalším zdrojem jsou některé inhibitory koroze, používané např. v chladicích okruzích, při rozvodu teplé vody nebo při čištění kotlů. Značné koncentrace chromu lze nalézt ve vodách z hydraulické dopravy popílků.

Formy výskytu ve vodách

Z možných oxidačních stupňů chromu přichází ve vodách v úvahu Cr^{III} a Cr^{VI} , chrom může být i organicky vázán. U Cr^{III} jde z rozpuštěných forem výskytu o jednoduchý ion Cr^{3+} a hydroxokomplexy $[\text{CrOH}]^{2+}$ až $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Jednoduchý ion Cr^{3+} může převažovat jen v silněji kyselém prostředí, při hodnotách pH asi pod 3,5. V rozmezí hodnot pH 6 až 8 se na rovnováze rozpuštěných forem podílejí oba kationtové komplexy a elektroneutrální trihydroxochromitan $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})]^0$. Za určitých podmínek

přicházejí v úvahu polynukleární hydroxokomplexy. Stejně jako měď má Cr^{III} velkou komplexační schopnost. Jako ligandy přicházejí v úvahu sírany, fluoridy, NH_3 , aminokyseliny, huminové látky aj. Pokud se týká Cr^{VI} , je situace jednoduchá. V úvahu přicházejí jen formy CrO_4^{2-} (chromany), HCrO_4^- (hydrogenchromany) a v některých průmyslových odpadech také $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromany).

Ionty Cr^{3+} podléhají snadno hydrolyze a posléze se vylučuje $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. Proto je rozpustnost ve vodě dána rozpustností tohoto hydratovaného oxidu. Většina sloučenin Cr^{VI} je ve vodě dobře rozpustná, s výjimkou chromanu olovnatého, stříbrného a barnatého. Proto, pokud je zapotřebí z vody odstranit Cr^{VI} , musí být napřed redukován na Cr^{III} . V praxi se redukce provádí nejčastěji železnatými solemi.

Přeměny forem chromu se podílejí na vertikální stratifikaci chromu ve vodách nádrží a jezer. Jestliže je v období podzimní a jarní cirkulace objem nádrže dobře promíchán a voda obsahuje rozpuštěný kyslík, může být Cr^{VI} dominující formou výskytu. Avšak v období letní stagnace může být redukční prostředí hypolimnia příčinou toho, že zejména ve vrstvě vody nad dnovým sedimentem může naopak dominovat Cr^{III} . Jeho koncentrace bývají však v kapalně fázi velmi nízké v důsledku srážení $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ a adsorpce na hydratovaných oxidech Fe a Mn včetně sedimentů.

Výskyt ve vodách

Při běžných rozborech vod se chrom obvykle nestanovuje. Pokud byl stanoven, uvádí se nejčastěji celková koncentrace chromu a jen výjimečně se diferencuje Cr^{III} a Cr^{VI} . Tato diferenciaci se ovšem někdy vyžaduje při klasifikaci jakosti povrchové vody a některých průmyslových odpadních vod. Za přirozené pozadí celkového chromu se v podzemních vodách považuje koncentrace od $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. V pitných vodách veřejných vodovodů byla průměrná koncentrace $2,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ s maximem $60 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Vlastnosti a význam

Chrom v oxidačním stupni III se významně sorbuje na hydratovaných oxidech Fe, Mn, Al aj., zejména v alkalickém prostředí. Proto je značná část chromu v přírodních vodách vázána na nerozpuštěné látky a sedimenty. U Cr^{VI} je adsorpce méně výrazná a přichází v úvahu až v kyselém prostředí, protože chrom je přítomen jako anion. Rozdílná adsorbovatelnost ovlivňuje velmi značně migrační schopnost chromu v půdě a horninovém prostředí. Podle očekávání v tomto prostředí snadno migruje Cr^{VI} , nikoli však Cr^{III} , který se v oblasti přírodních vod kromě adsorpce snadno sráží jako tuhý $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ nebo koprecipituje s $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Rychlost migrace se může měnit v závislosti na prostředí a oxidačně redukčních podmínkách. V půdách obsahujících více $\text{MnO}_2(\text{s})$ se může rychlost migrace zvyšovat v důsledku oxidace Cr^{III} na Cr^{VI} . Ve vodách může probíhat významná redukce Cr^{VI} sloučeninami železa v oxidačním stupni Fe^{II} a naopak oxidace sloučeninami manganu v oxidačním stupni III-IV.

Chrom patří mezi esenciální makroprvky. Podílí se např. na regulaci hladiny glukosy v krvi a na syntéze nukleových kyselin. Avšak ve vyšších koncentracích je toxický. Jeho toxicita závisí na oxidačním stupni. Toxické pro živočichy, rostliny a bakterie jsou především sloučeniny Cr^{VI} (u ryb však byla pozorována opačná závislost; Cr^{VI} je pro ryby považován za středně jedovatý, kdežto Cr^{III} za silně jedovatý). Cr^{VI} má účinky karcinogenní a genotoxické. Kromě toho Cr^{VI} ovlivňuje i chuť a barvu vody. Prahová koncentrace chuti Cr^{VI} je asi 1 mg.l^{-1} , a prahová koncentrace barvy asi 3 mg.l^{-1} . Z uvedených důvodů je nutné kromě stanovení celkové koncentrace chromu ve vodách analyticky odlišovat ještě koncentraci Cr^{VI} .

V pitné vodě je v ČR celkový chrom limitován nejvyšší přípustnou hodnotou $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, v balené kojenecké vodě je limit přísnější $0,025 \text{ mg.l}^{-1}$. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro celkový chrom $0,035 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve vodě určené pro chov ryb se doporučuje, aby koncentrace Cr^{VI} byla nižší než $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Ve vodě vhodné pro závlahu je nejvyšší přípustná koncentrace veškerého chromu $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. V odpadní vodě odváděné jednotnou a splaškovou kanalizací nemá koncentrace veškerého chromu překročit hodnotu $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a koncentrace Cr^{VI} $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Při biologickém čištění odpadních vod Cr^{VI} významně inhibuje nitrifikaci již v koncentraci $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Nikl

Geneze

Nikl se vyskytuje v minerálech obvykle společně se sírou, arsenem a případně antimonem. Jde např. o gersdorfit (NiAsS), pentlandit $[(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8]$, nikelin (NiAs), millerit (NiS) a dále garnierit a pyrrhotin. Je také součástí některých hlinitokřemičitanů (hadec). Antropogenním zdrojem niklu jsou především odpadní vody z povrchové úpravy kovů, kde je převážně komplexně vázán, a dále odpadní vody z barevné metalurgie. Používá se také v keramickém a sklářském průmyslu a při některých chemických syntézách jako katalyzátor. Dalším zdrojem mohou být poniklované části zařízení přicházejících do styku s vodou.

Formy výskytu a výskyt ve vodách

Formám výskytu niklu a posuzování jeho rozpustnosti bylo dosud věnováno jen málo pozornosti. Nikl je přítomen ve vodách v oxidačním stupni II a převážně v anorganických formách. Výjimku tvoří vody s vyšším obsahem huminových látek. Oxidačně-redukční reakce nepřicházejí v úvahu. Kromě jednoduchého iontu Ni^{2+} přicházejí ve vodách v alkalickém prostředí v úvahu hydroxokomplexy $[\text{NiOH}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$, dále karbonatokomplex $[\text{NiCO}_3(\text{aq})]^0$ a sulfatokomplex

$[\text{NiSO}_4 \text{ aq}]^0$. V odpadních vodách z galvanického pokovování se vyskytuje nikl převážně jako kyanokomplexy nebo aminokomplexy.

Rozpustnost niklu ve vodě je limitována převážně buď uhličitánem $\text{NiCO}_3(\text{s})$, nebo hydroxidem $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$. Za přítomnosti sulfidů přichází v úvahu i $\text{NiS}(\text{s})$.

Za přirozené pozadí niklu v podzemních vodách se považují koncentrace nepřevyšující $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace niklu v pitných vodách veřejných vodovodů v ČR bývá asi $4,7 \mu\text{g.l}^{-1}$, s maximální hodnotou $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. V plněných minerálních vodách ČR se nacházejí koncentrace niklu obvykle v rozmezí od 0,3 do $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Výjimku činí minerální vodě Magnesia, kde koncentrace niklu přesahuje $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě se pohybují koncentrace niklu asi od $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $2 \mu\text{g.l}^{-1}$. V oplachových vodách z povrchové úpravy kovů se nacházejí koncentrace niklu v desítkách až stovkách mg.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Nikl není pro člověka příliš toxický, avšak patří mezi potenciální karcinogeny. Toxicita pro některé vodní organismy je poměrně vysoká, proto je jeho přípustná koncentrace ve vodárenských tocích limitována přísněji než v pitné vodě.

Pro pitnou vodu v ČR a balenou kojeneckou vodu platí nejvyšší mezní hodnota $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro vody určené pro chov ryb se doporučuje, aby koncentrace Ni nepřestoupila hodnotu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a stejná koncentrace se uvádí i u vody určené pro závlahu. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro nikl $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$.

Kobalt

V přírodě kobalt doprovází obvykle nikl a arsen. Mezi významné minerály patří např. kobaltin (CoAsS) a smaltin (CoAs_2). Organicky vázaný jako vitamin B12 je přítomen v kalech z biologického čištění odpadních vod. Jde o kyanokobalamin sumárního vzorce $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{Co}$, který se tvoří biosynteticky především při aerobním čištění odpadních vod. V sušině aktivovaného kalu se nacházejí koncentrace vitaminu B12 až 10 mg.kg^{-1} . Dalším antropogenním zdrojem kobaltu mohou být odpadní vody z metalurgického průmyslu a galvanického pokovování, kde je přítomen převážně v komplexované formě.

O formách výskytu kobaltu ve vodě je toho známo velmi málo. Vzhledem k jeho komplexačním schopnostem však mohou být velmi rozmanité. Jde především o hydroxokomplexy, případně karbonatokomplex a sulfatokomplex. Kromě toho tvoří kobalt komplexy s huminovými látkami, které často ve vodách převažují. Tvoří také mimořádně stabilní kyanokomplexy. Z tuhých fází přicházejí v úvahu $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{CoCO}_3(\text{s})$ a případně CoS .

Ve vodách se stanovuje poměrně výjimečně. Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. V plněných minerálních vodách v ČR se nacházejí obvykle koncentrace desetin až jednotek $\mu\text{g.l}^{-1}$, výjimečně vyšší než $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (minerální voda v Lázních Kynžvart, Šaratice). Kyselka ve Vratislavicích u Liberce je svým obsahem kobaltu $0,36 \text{ mg.l}^{-1}$ naší nejbohatší vodou na tento prvek. V povrchových vodách se nacházejí obvykle koncentrace kobaltu v setinách až desetínách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě přichází v úvahu koncentrace asi $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. V některých odpadních vodách z metalurgického průmyslu lze prokázat i koncentrace vyšší než 1 mg.l^{-1} .

Kobalt je esenciálním mikroprvkem a zúčastňuje se řady biochemických reakcí, včetně syntézy vitamínu B12. Jeho vliv na různé organismy je dosud málo prozkoumán. V úvahu však přichází i jako potenciální karcinogen.

V pitné a balené kojenecké vodě není koncentrace kobaltu limitována, stejně jako v kanalizačním řádu pro splaškovou, jednotnou a dešťovou kanalizaci. Ve vodě vhodné pro závlahu by neměla jeho koncentrace přestoupit hodnotu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro kobalt $0,007 \text{ mg.l}^{-1}$.

Ostatní kovy

O dalších kovech se zmíníme jen velmi stručně, protože z hlediska kvality vody nehrají nijak významnou roli.

Molybden

Molybden se vyskytuje v přírodě např. jako minerál molybdenid (MoS_2), wulfenit (PbMoO_4) a doprovází také ostatní sulfidické rudy. Pokud se týká antropogenních zdrojů, jsou to např. odpady z hutních závodů z výroby speciálních slitin. Značné množství bývá přítomno v prašných spadech v okolí těchto závodů. Je také obsažen v odpadních vodách z povrchové úpravy kovů. Kromě toho jsou sulfidy Mo součástí některých maziv. Může se vyskytovat i v odpadech ze sklářského, keramického a elektrotechnického průmyslu. Nachází uplatnění i v rostlinné výrobě.

Ve vodách se molybden stanovuje jen výjimečně. Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. V povrchových vodách se nacházejí koncentrace obvykle nejvýše v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě bylo zjištěno rozmezí koncentrací asi od 2 do $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. Větší koncentrace se nacházejí v podzemních vodách v okolí nalezišť minerálů obsahujících molybden a v odpadních vodách některých metalurgických závodů.

Molybden patří mezi esenciální mikroprvky nezbytné pro vývoj rostlin a živočichů. Je například součástí flavoproteinových enzymů a účastní se mnoha biochemických reakcí. Pro teplokrevné organismy je málo škodlivý. Pravděpodobně má kariesstatické účinky (karies – zubní kaz). Ve větších koncentracích však může být toxický. Rostliny jej značně kumulují. V některých lokalitách v USA se

vyskytuje v podzemních vodách v koncentracích nad 1 mg.l^{-1} a u dobytka napájeného touto vodou a krmeného pící z těchto oblastí vyvolal molybden onemocnění (molybdenózu).

Koncentrace molybdenu není limitována v pitné ani stolní vodě. Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je $0,035 \text{ mg.l}^{-1}$. Vzhledem k akumulaci a možné toxicitě pro rostliny se ve vodě vhodné pro závlahu připouští koncentrace molybdenu nejvýše $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Wolfram

Z minerálů přichází v úvahu např. wolframid $[(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4]$, scheelit (CaWO_4) a stolzit (PbWO_4) . Wolfram se může vyskytovat v odpadech z hutního (je součástí speciálních ocelí) a elektrotechnického průmyslu (materiál pro vlákna žárovek). Používá se rovněž ve sklářském a keramickém průmyslu.

Protože wolfram nemá ve vodách zvláštní hydrochemický ani hygienický význam, obvykle se nestanovuje, a proto lze v literatuře najít jen velmi omezený počet údajů. V mořské vodě se nacházejí obvykle koncentrace kolem $0,1 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Jeho koncentrace není limitována v žádném druhu vod.

Vanad

V zemské kůře je vanad převážně rozptýlen a doprovází některé minerály. Samostatně se vyskytuje jako patronit, vanadinit a karnotit. Dále je obsažen v ropě a uhlí. Při zpracování těchto surovin a jejich produktů se dostává do popela a do ovzduší (např. spalování uhlí, nafty a mazutu) a odtud také do povrchových a podzemních vod. Používá se při výrobě speciálních ocelí, kde se koncentruje ve strusce. V některých chemických výrobcích se používá jako katalyzátor.

V přírodních vodách se vanad obvykle vyskytuje v koncentracích dosahujících až desítek $\mu\text{g.l}^{-1}$. Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi $50 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě se nacházejí koncentrace nejčastěji v rozmezí od $1,0$ do $2 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

Průměrná koncentrace vanadu v povrchových vodách ČR je $1,2 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, v pitných vodách povrchového původu $4,3 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. V minerálních vodách ČR se nacházejí koncentrace vanadu obvykle v desetínách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Vyšší koncentrace vanadu v povrchových vodách (až $80 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$) přicházejí v úvahu v okolí hutních a petrochemických závodů. Pokud se týká hutních závodů, jde především o provozy zpracovávající strusku na vanadové koncentráty. Mimořádně vysoké koncentrace vanadu (500 mg.l^{-1}) byly zjištěny v odpadních vodách z proplachu mazutových kotlů, z toho na rozpuštěné formy připadalo 300 mg.l^{-1} .

Vanad se sice řadí patří mezi esenciální prvky nezbytné pro život, avšak optimální prospěšné koncentrace nejsou dosud známy. Ve vyšších koncentracích má naopak toxické účinky. Katalyzuje některé enzymové reakce, ovlivňuje tvorbu adenosintrifosfátu, zpomaluje tvorbu cholesterolu aj.

Podílí se pravděpodobně na prevenci kardiovaskulárních chorob a má zřejmě i účinky kariesstatické. Od určitých koncentrací je považován za indikátor výskytu ropy.

V požadavcích na jakost pitné a kojenecké vody není v ČR vanad jako ukazatel uveden. Ve vodě vhodné pro závlahu se uvádí nejvýše přípustná koncentrace vanadu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je $0,035 \text{ mg.l}^{-1}$. V požadavcích na jakost průmyslových odpadních vod vypouštěných do kanalizace nebo do povrchových vod není vanad uveden.

Beryllium

Beryllium tvoří řadu minerálů společně s křemíkem a hliníkem. Výskyt vlastních minerálů beryllia je poměrně vzácný. Je součástí hlinitokřemičitanů, hornin a horninotvorných minerálů (např. pegmatitů a granitoidů). V metamorfovaných a sedimentárních horninách se nacházejí koncentrace Be v desetinách až jednotkách mg.kg^{-1} . V půdách se obsah beryllia pohybuje v rozmezí asi od 1 do 15 mg.kg^{-1} . Zvětráváním a vyluhováním těchto látek přechází beryllium do podzemních vod.

Značné množství beryllia je obsaženo ve fosilních palivech. V popelu černého a hnědého uhlí z vybraných českých a moravských pánví se nacházejí koncentrace Be obvykle v desítkách mg.kg^{-1} a výjimečně i přes 2 000 mg.kg^{-1} (např. v popelu z hnědého uhlí ze Sokolova). Značné množství Be přechází do prostředí také při spalování ropy a ropných produktů (topných olejů). Uvedené zdroje jsou příčinou obsahu Be v atmosférických depozicích. Atmosférická depozice se podílí asi 20 % na celkové dotaci Be do prostředí v ČR.

Antropogenním zdrojem beryllia je metalurgický a elektrotechnický průmysl, výroba skla a osvětlovacích těles, jaderné reaktory (moderátor neutronů), raketová paliva, i již výše zmíněný vysoký obsah Be v popílcích a ve spalínách ropných produktů aj.

Hlavní zdroj Be ve vodách je především hydrolytický rozklad horninových minerálů bohatých na Be a atmosférická depozice obsahující produkty spalování uhlí.

Za přirozené pozadí v nekontaminovaných podzemních vodách se považuje koncentrace beryllia asi pod $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. V přírodních vodách se nacházejí obvykle koncentrace nižší než $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Zvýšené koncentrace Be v přírodních vodách jsou vázány na geologické podloží.

V pitných vodách v síti veřejných vodovodů v ČR byla průměrná koncentrace Be $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ se výjimečně nacházejí v pitné vodě na Jihlavsku, Sokolovsku aj.

Beryllium vykazuje v porovnání s ostatními stopovými prvky velmi dobrou mobilitu v horninovém prostředí. Na migrační schopnosti se významně podílí acidifikace vod, obsah fluoridů a organických látek.

Z toxikologického hlediska je pro člověka škodlivá především inhalační expozice, která může vést k různým onemocněním dýchacího ústrojí. Beryllium patří mezi potenciální karcinogeny a vykazuje pravděpodobně i účinky genotoxické. Při orálním příjmu je Be méně škodlivé. Dosavadní údaje pro

hodnocení vlivu Be na zdraví člověka při orálním příjmu jsou nedostatečné. Ryby nejsou citlivé ani na vysoké koncentrace beryllia ve vodě, avšak upozorňuje se na možný synergismus v kombinaci Be a Al.

V koncentracích, ve kterých se Be běžně vyskytuje v přírodních a odpadních vodách, toxicky na vodní organismy nepůsobí. Toxicita závisí na celkovém složení vody a projevuje se více ve vodách málo mineralizovaných. Škodlivý vliv na některé vodní organismy se počíná projevovat teprve v koncentracích řádově v desítkách až stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

V ČR platí pro pitnou vodu nejvyšší mezní hodnota $2 \mu\text{g.l}^{-1}$, pro balenou kojeneckou vodu $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro Be $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. V požadavcích na jakost průmyslových odpadních vod vypouštěných do městské kanalizace nebo do povrchových vod není beryllium uvedeno. Také ve vodách pro závlahu a pro chov ryb se koncentrace Be nelimituje.

Cín

V přírodě se cín vyskytuje především jako minerál kassiterit (SnO_2). Používá se k protikorozní ochraně kovových materiálů, při výrobě pájecích kovů a je součástí speciálních slitin. Dále nachází uplatnění v keramickém a textilním průmyslu a jako stabilizátor plastů.

Ve vodách se cín vyskytuje anorganicky i organicky vázaný. Z hlediska toxicity jsou nejzávažnější organocíníčitě sloučeniny, ve kterých je atom cínu v oxidačním stupni IV přímo vázán na atom uhlíku (vazba Sn-C). Používají se při výrobě polyurethanových pěn, a hlavně jako stabilizátory pro PVC, který jinak na světle a za přítomnosti kyslíku poměrně rychle degraduje. Organocíníčitě sloučeniny mají také vynikající fungicidní účinky. Jsou součástí protihnilobných nátěrů na trupech lodí a slouží k preventivní ochraně dřeva vůbec. Fungicidní účinek mají především alkylderiváty se 3 až 4 atomy uhlíku a fungitoxita stoupá s rostoucím počtem alkylů od 1 do 3. Velmi účinné jsou tributylcíníčitě sloučeniny. Vzhledem k vysoké toxicitě těchto látek se však jejich aplikace postupně omezuje. Desorpce organocíníčitých sloučenin z kontaminovaných sedimentů v přístavech může být dlouhodobým problémem.

Z anorganických forem jde především o sloučeniny cínaté (Sn^{II}), které mají redukční vlastnosti, protože se oxidují kyslíkem na sloučeniny cíníčitě (Sn^{IV}).

Z hlediska toxicity jsou nejzávažnější alkylstannany, které se mohou vyskytovat v nedisociované formě, nebo v kationtové formě. Specie organostannanů závisí na hodnotě pH a také na koncentraci chloridů.

Ve vodách jsou sledovány především organické sloučeniny cínu, kterým je od sedmdesátých, a především osmdesátých let věnována zvláštní pozornost. Před omezováním aplikace trialkylstannanů v nátěrech lodí se v přístavních oblastech nacházely jejich koncentrace ve vodě až ve stovkách ng.l^{-1} . V devadesátých letech bylo jejich používání omezeno a jejich koncentrace se postupně snižovaly na jednotky, nejvýše desítky ng.l^{-1} .

Anorganické formy cínu se nacházejí v přírodních a užitkových vodách v koncentracích řádově jen v ng.l^{-1} a obvykle se nestanovují pro malou škodlivost. V mořské vodě se nachází cín v koncentracích kolem $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Údaje o koncentraci cínu v minerálních vodách většinou chybí.

Zdrojem alkylstannanů v pitné vodě je obvykle potrubí z PVC. Zatímco v surové vodě nebyly alkylstannany prokázány, po rozvodu potrubím z PVC byly zjišťovány jejich koncentrace v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . Při stagnaci vody v PVC-potrubí může být překročena i koncentrace $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na rozdíl od anorganických sloučenin cínu jsou organostanniové sloučeniny značně toxické. Inhibují funkci některých enzymů a ovlivňují tvorbu steroidních hormonů.

V požadavcích na jakost pitné a stolní vody není cín uveden. Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je v ČR $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. V odpadních vodách z povrchové úpravy kovů a plastů a z elektrotechnických výrob, které jsou vypouštěny přímo do recipientu, nesmí koncentrace cínu překročit hodnotu 2mg.l^{-1} .

Používání organostanniových sloučenin je v ČR omezeno. Nesmějí se používat ani jako takové, ani jako složky přípravků zabraňujících usazování organismů na trupech lodí (o celkové délce menší než 15 m), na zařízeních používaných k rybolovu nebo k chovu ryb, na zařízeních zcela nebo částečně ponořených do vody a pro průmyslovou úpravu vody. Velmi přísné jsou pro organostanninové sloučeniny imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod: tributylstannan ($0,001 \mu\text{g.l}^{-1}$) a trifenylstannan ($0,0004 \mu\text{g.l}^{-1}$).

Antimon

Antimon obvykle doprovází arsen. Mezi nejvýznamnější minerály antimonu patří antimonit (Sb_2S_3) a pyrargyrid (Ag_3SbS_3), doprovází sulfidické rudy. Používá se v metalurgickém a polygrafickém průmyslu (např. tzv. ložiskový kov je slitina Sb a Pb; ochranné povlaky na některé kovy). Je součástí pájek (Sb a Sn) a některých léčiv. Používá se jako katalyzátor při výrobě plastů na bázi polyesterů, odkud se může dostávat do odpadních vod a do výrobků z tohoto materiálu. Nachází také uplatnění v keramickém a sklářském průmyslu a někdy se používá jako přísada do přípravků zpomalujících hoření. Antropogenní emise do ovzduší převyšují přírodní zdroje.

Chemie antimonu je poměrně komplikovaná. Antimon se vyskytuje ve vodách jako Sb^{III} a Sb^{IV} , a to v anorganických sloučeninách i jako organické methylované sloučeniny.

Koncentrace antimonu v přírodních vodách neznečištěných antropogenní činností se obvykle pohybují v jednotkách až stovkách ng.l^{-1} a nepřesahují $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Avšak v oblastech s předpokládanou kontaminací vod antimonem lze ve vodách prokázat i koncentrace blíží se $100 \mu\text{g.l}^{-1}$.

V pitných vodách v síti veřejných vodovodů v ČR byla průměrná koncentrace $0,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ (max. $5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Pitná voda uchovávaná po delší dobu (několika měsíců) a při vyšší teplotě v PET lahvích se může významně obohatit antimonem, protože se při jejich výrobě používá oxid antimonitý jako katalyzátor.

V minerálních vodách se antimon běžně nestanovuje, v mořské vodě se nacházejí koncentrace kolem $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Antimon je ve vyšších koncentracích přítomen ve vodách v okolí střelnic, kde se nacházejí koncentrace až v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Antimon se z hlediska toxicity přirovnává k olovu a arsenu, avšak jeho kumulace v organismu je menší. Sloučeniny Sb^{III} jsou toxičtější než sloučeniny Sb^{V} (jako u arsenu), ale methylované formy jsou méně toxické. Uvádí se, že antimon patří mezi potenciální karcinogeny. V pitné vodě ČR se připouští nejvyšší mezní hodnota $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, v balené kojenecké vodě $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je pro antimon $500 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Thallium

Thallium provází zinek a olovo v jejich sulfidických rudách. Přírodním zdrojem jsou popílký a létavý prach vznikající při pražení těchto rud a při spalování odpadů. Zatímco průměrný obsah Tl v zemské kůře je asi $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ až $1,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$, popílký mohou obsahovat až $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Dalším zdrojem je spalování fosilních paliv.

Thallium se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni I a III. Oxidace Tl^{I} na sloučeniny Tl^{III} probíhá ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík nebo i mikrobiální oxidací. V povrchových vodách dominuje obvykle Tl^{III} nad Tl^{I} . Část thallia může být přítomna v nerozpuštěné koloidní formě.

Sloučeniny thallia jsou poměrně jedovaté. Thallium je toxičtější než sloučeniny olova, přičemž toxicita nekomplexovaných forem Tl^{III} je podstatně větší než toxicita komplexovaných forem. Thallium negativně ovlivňuje činnost enzymů (blokuje thioskupiny), inhibuje aerobní dýchání buněk a tvorbu keratinu, což vede k vypadávání vlasů.

Údajů o jeho koncentraci ve vodách je velmi málo. V mořské vodě se nacházejí koncentrace v desítkách ng.l^{-1} . Průměrná koncentrace v tocích ČR je 16 ng.l^{-1} . Thallium bylo nejvíce rozšířeno v pitných vodách jihočeského a severočeského regionu. Zpravidla šlo o koncentrace pod $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Thallium má emisní standard pro odpadní vody z čištění plynů při spalování odpadů, kde přípustná koncentrace znečištění thalliem je $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. V pitné a kojenecké vodě ani v povrchových vodách není thallium limitována.

Titan

Půdy obsahují průměrně asi 0,5 % titanu. Tento prvek doprovází železné rudy. V přírodě se nachází jako minerál rutil (TiO_2). Titan antropogenního původu je obsažen v některých odpadních vodách z metalurgického, keramického a chemického průmyslu.

Ve sloučeninách je titan převážně v oxidačním stupni IV. Titaničitě sloučeniny se velmi snadno hydrolyzují, hydrolyza je úplná již při hodnotě pH 4. Ve vodách vznikají koloidní disperze hydratovaného TiO_2 , který se někdy formálně zapisuje jako Ti(OH)_4 . Hydratovaný TiO_2 má schopnost přecházet do

roztoku i v uvedené molekulární formě, podobně jako hydratovaný SiO_2 . V přírodních vodách je titan přítomen převážně v neiontové formě, zpravidla v koloidních disperzích.

Vzhledem k tomu, že titan je v přírodě obecně rozšířen, vyskytuje se v malých koncentracích ve většině podzemních vod, a to v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$, avšak lze najít i koncentrace nad 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. V mořské vodě byly zjištěny koncentrace asi 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

V koncentracích, ve kterých se titan vyskytuje ve vodách, nemá žádný hygienický ani technický význam. Jeho obsah proto není limitován v žádném druhu vod.

Skandium, yttrium a lanthanoidy (prvky vzácných zemin)

Ve vodách se vyskytuje převážná část prvků periodické soustavy včetně prvků vzácných zemin. Jejich koncentrace jsou však velmi nízké, a proto nemají ani technický ani hygienický význam. U minerálních vod jde obvykle o setiny až desetiny $\mu\text{g.l}^{-1}$, avšak lze nalézt i koncentrace převyšující 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Křemík

Křemík je po kyslíku nejrozšířenějším prvkem v přírodě, zemská kůra obsahuje asi 27 % Si. Vyskytuje se zejména ve formě křemičitanů silně elektropozitivních prvků. Tvoří různé minerály, jako živce, slídy, pyroxeny, amfiboly aj. Je rozšířen poměrně rovnoměrně a je proto běžnou součástí všech druhů vod. Značné množství křemíku je přítomno ve vodách, jejichž geneze je spojena s vulkanickou aktivitou.

Do vod přechází křemík chemickým zvětráváním křemičitanů a hlinitokřemičitanů vlivem CO_2 (nebo i bez něho) a H_2O . V prostých podzemních vodách je zvětrávání křemičitanů a hlinitokřemičitanů hlavním zdrojem alkalických kovů a křemíku. Zdrojem křemíku je i značná rozpustnost amorfního i krystalického SiO_2 , která s teplotou vzrůstá a je příčinou vysokých koncentrací křemíku v podzemních vodách hlubinného původu.

Antropogenním zdrojem křemíku mohou být některé průmyslové odpadní vody z výroby skla a keramiky, kde se však sloučeniny křemíku nacházejí v nerozpuštěných formách. Dalším zdrojem křemíku mohou být prací prostředky, v nichž křemičitany (především dikřemičitany) patří mezi tzv. aktivační přísady. V některých případech se sloučeniny křemíku přidávají do vody při její úpravě, aby se zamezilo vylučování Fe a Mn z vody a zmenšila se koroze potrubí.

V přírodních vodách při hodnotách pH pod 9 se křemík vyskytuje převážně v rozpuštěné monomerní formě Si(OH)_4 a jen částečně ve formě koloidní. Při analytickém stanovení křemíku je nutné odlišovat jednak rozpuštěné a nerozpuštěné formy, jednak celkový křemík a tzv. reaktivní křemík. Pro odlišení rozpuštěných a nerozpuštěných forem se používají filtry s velikostí pórů 0,45 μm . Celkový křemík zahrnuje mononukleární kyselinu tetrahydrogenkřemičitou i polymerní formy. Tzv. reaktivní

křemík má v hydrochemii, hydrobiologii a technologii vody zvláštní význam, protože jeho vlastnosti závisejí převážně na této formě. Jde o monomerní formy Si, nikoli o polykřemičitany a koloidní formy. Ale, nutno dodat, že rozdíl mezi koncentrací celkového a reaktivního křemíku ve vodách není příliš velký.

Vzhledem k obecnému rozšíření sloučenin křemíku v přírodě jsou křemičitany přítomné v každé vodě. Běžně se nestanovují (kromě minerálních vod), protože jejich hygienický význam je malý. Negativně ovlivňují jakost vod jen ve zvláštních případech (např. v napájecích a kotelních vodách).

V podzemních vodách, které jsou ve styku s hlinitokřemičitanovými minerály, se nacházejí koncentrace křemíku v průměru kolem 10 mg.l^{-1} s maximem kolem 50 mg.l^{-1} . Pokud jsou vody v kontaktu s jinými druhy půd či hornin, jsou koncentrace křemíku obvykle menší a pohybují se v jednotkách mg.l^{-1} . V minerálních vodách se nacházejí podle očekávání vyšší koncentrace křemíku (30 mg.l^{-1}). Mimořádně vysoké koncentrace křemíku 100 až 200 mg.l^{-1} lze prokázat v horkých vulkanických vodách (např. ve vodách gejzírů), z nichž se ochlazením a odpařováním vylučuje hydratovaný SiO_2 jako minerál opál, který je nestabilní a přeměňuje se postupně na chalcedon či křemen.

V labské vodě se vyskytuje křemík v koncentracích asi do 5 mg.l^{-1} v závislosti na rozvoji fytoplanktonu. Pokud fytoplankton obsahuje větší podíl rozsivek, jejichž buněčná blána má vysoký obsah křemíku, pak při jejich nadměrném rozvoji klesá koncentrace křemíku ve vodě i pod 1 mg.l^{-1} .

Pro některé vodní organismy (rozsivky) je křemík nezbytný (obdobně je tomu u zlatých řas). Tyto organismy z něj vytvářejí buněčnou stěnu prostoupenou hydratovaným SiO_2 . Křemičité schránky dávno odumřelých rozsivek tvoří tzv. křemeliny, které mají význam v technologii vody jako filtrační a sorpční materiál.

Někdy se křemík dávkuje do vody úmyslně z důvodu ochrany ocelového a litinového potrubí proti korozi nebo z důvodů stabilizace železa a manganu ve vodách. Dávky křemíku pro tyto účely pohybují v jednotkách až desítkách mg.l^{-1} .

Křemík se podílí na kyselinové neutralizační kapacitě (KNK) a na tlumivé kapacitě vody, i když v prostých podzemních a povrchových vodách jen ve velmi malé míře. Významnější může být tento podíl u vod minerálních.

Křemík je hygienicky málo významný. Proto se většinou ve vodách nestanovuje. Má však význam při hydrochemické klasifikaci podzemních vod, a proto bývá běžnou součástí hydrogeologických rozborů. Koncentrace křemíku v pitné vodě není limitována, a to se týká i ukazatelů znečištění vodárenských a ostatních toků. Ve větších koncentracích může křemík vadit v provozních vodách při výrobě kvalitního papíru či kvalitního hedvábí. V těchto případech se uvádějí koncentrace asi do 20 mg.l^{-1} .

Zvláště nebezpečný je křemík v kotelní vodě a v napájecí vodě pro parní kotle. Za určitých podmínek může křemík vytvářet velmi nebezpečné křemičitanové nánosy na stěnách trubek parních

kotlů a na lopatkách parních turbín. Tyto křemičitanové nánosy mohou být příčinou i destrukce stěny kotle. Proto se napájecí voda pro parní kotle podrobuje tzv. desilikaci. Přípustná koncentrace křemíku závisí na jmenovitém tlaku a snižuje se s jeho vzrůstající hodnotou. Např. v napájecí vodě pro průtočné kotle se jmenovitým tlakem pod 8 MPA má být koncentrace Si nejvýše 9,35 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Křemík patří mezi esenciální prvky, avšak jeho obsah v pitné vodě není příliš významný. Proto se v pitné vodě většinou nestanovuje. Koncentrace křemíku v pitné vodě a balených vodách není limitována³.

Bor

Mezi řídce se vyskytující materiály patří sassolin (H_3BO_3) a tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Běžným zdrojem boru v podzemních vodách je hydrolýza různých borokřemičitanů. Bor je obsažen ve vulkanických exhalacích a ve vodách sopečných jezer. Antropogenním zdrojem sloučenin boru jsou splaškové odpadní vody, neboť prací prostředky obsahují peroxoboritany a dále některé průmyslové odpadní vody, např. ze sklářského, keramického, fotografického a potravinářského průmyslu a z povrchové úpravy kovů. Bor je také minoritní součástí některých hnojiv. Kyselina boritá se přidává do chladicí vody v provozu jaderných reaktorů ke komplexaci prvků dlouhodobé radioaktivity. Největší množství boru spotřebuje sklářský průmysl a hned na druhém místě je výroba pracích prostředků.

V přírodních a užitkových vodách převažuje neiontová forma B(OH)_3 .

Bor není běžnou součástí chemického rozboru vod, a proto údajů o jeho koncentraci ve vodách je poměrně málo. Důvodem pro jeho častější analytické stanovování byly jeho vzrůstající koncentrace ve vodách v důsledku peroxoboritanů v pracích prostředcích od šedesátých let minulého století (peroxoboritany jsou v pracích práscích obsaženy jako bělicí prostředky).

V atmosférických vodách se nacházejí koncentrace boru asi od 0,002 mg.l^{-1} do 0,08 mg.l^{-1} . Koncentrace boru v prostých podzemních vodách a povrchových vodách v setinách mg.l^{-1} lze považovat za přírodní pozadí. Koncentrace boru v prostých podzemních a povrchových vodách v setinách mg.l^{-1} lze považovat za přirozené pozadí. V podzemních vodách Českého masivu se nacházejí průměrné koncentrace asi 0,05 mg.l^{-1} . Vyšší koncentrace je možno nalézt v povrchových vodách, které jsou recipientem splaškových odpadních vod a v zemědělských oblastech, kde se aplikují hnojiva s obsahem boru. V takových případech lze zjistit koncentrace v desetínách mg.l^{-1} a někdy dokonce i koncentrace nad 1 mg.l^{-1} . V mořské vodě je koncentrace boru 4 mg.l^{-1} až 5 mg.l^{-1} . Vysoké koncentrace boru se nacházejí i ve vulkanických vodách, obvykle v desítkách mg.l^{-1} .

³ Křemík je důležitým stavebním prvkem v lidském organismu. Nedostatek křemíku se projevuje zhoršením kvality pokožky, vlasů a nehtů (dochází k jejich křehnutí a lámání). Uvádí se také možný negativní vliv vyšších koncentrací křemíku na onemocnění cév a možný vliv na tvorbu ledvinových kamenů. Doporučené koncentrace křemíku v pitné vodě se podle různých autorů pohybují od jednotek až do desítek mg.l^{-1} .

Ve splaškových vodách připadá na bor, jenž pochází z lidských výměťových látek jen asi 0,1 mg.l⁻¹. Avšak ve splaškových odpadních vodách z velkoměst s vysokou spotřebou pracích prostředků na obyvatele lze nalézt běžně koncentrace boru v jednotkách mg.l⁻¹ (až 5 mg.l⁻¹). V posledních letech však dochází, v důsledku částečného omezení spotřeby peroxoboritanů, ke snížení koncentrace boru ve splaškových vodách i pod 1 mg.l⁻¹. Zvýšené obsahy boru byly zjištěny i ve skládkových vodách v okolí deponií komunálního odpadu.

Dosud se vedou diskuse o tom, zda je či není bor pro člověka esenciální prvek. Hlavním zdrojem boru je pro člověka ovoce a zelenina. Minerální vody s vysokým obsahem boru mají balneologický význam (léčba chorob horních cest dýchacích).

Bor je pro rostliny esenciálním prvkem, a proto se někdy přidává do hnojiv. Avšak při vyšších koncentracích naopak škodí (může dojít až k defoliaci rostlin).

V pitné vodě je bor limitován nejvyšší mezní hodnotou 1 mg.l⁻¹. V požadavcích na jakost balené kojenecké vody není bor jako ukazatel uveden. Vzhledem k tomu, že vyšší koncentrace boru jsou převážně antropogenního původu, uvádí se, že koncentrace nad 0,5 mg.l⁻¹ by mohly být indikátorem antropogenního znečištění vody.

Obecný imisní standard pro přípustné znečištění povrchových vod je pro bor 0,5 mg.l⁻¹. Ve vodě pro závlahy je nejvyšší přípustná hodnota 0,5 mg.l⁻¹ a při koncentracích nad 1 mg.l⁻¹ se již považuje voda za nevhodnou pro tyto účely. V požadavcích na jakost průmyslových odpadních vod vypouštěných do městské kanalizace nebo do povrchových vod, není bor uveden.

Z výše uvedeného vyplývá, že v různých druzích vod lze považovat koncentrace boru asi do 1 mg.l⁻¹ za nezávadné.