

Anorganické látky ve vodách – Nekovy I

Halové prvky

Slovo halogen bylo odvozeno z řečtiny a znamená „solitvorný“. Do této skupiny patří fluor, chlor, brom a jod, někdy se k těmto prvkům přiřazuje ještě astat, který je radioaktivní a podle vazebných a ionizačních vlastností by se řadil spíše k polokovům. Druhým je pak tennessin¹, jehož chemické vlastnosti nejsou známy.

Halogeny jsou velmi reaktivní, proto se přirozeně vyskytují pouze vázané ve sloučeninách. Nejrozšířenějším halogenem je chlor. Fluor a chlor jsou za normální teploty plyny, brom je kapalina a jód je pevná látka, která velmi snadno sublimuje.

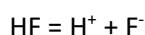
Výskyt halogenů ve vodách

Sloučeniny fluoru

Přírodním zdrojem fluoru ve vodách mohou být některé minerály, např. **fluorid** (kazivec) (CaF_2), **kryolit** (Na_3AlF_6) a **apatit** [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]. V menším množství je fluor obsažen v žulách a slídách, jejichž zvětráváním a vyluhováním přechází do podzemních vod. Je obsažen také v těkavých složkách magmatu. **Antropogenním zdrojem** fluoru mohou být odpadní vody nebo exhalace **sklářského** a **chemického** průmyslu (např. při výrobě hliníku z kryolitu nebo při zpracování fluoritu). Dalším zdrojem fluoru jsou **exhalace z tepelných elektráren** a z **lokálních topenišť**, odkud se fluor dostává do **atmosférických vod**. Např. některá severočeská uhlí obsahují asi 0,02 % fluoru. V malém množství doprovázejí sloučeniny fluoru **fosforečnanová hnojiva**.

Formy výskytu ve vodách

Kyselina fluorovodíková (HF) je středně silnou kyselinou, která disociuje podle rovnice:



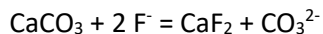
Vzhledem k tomu, že se jedná o slabou kyselinu, jsou při hodnotě pH 3,15 obě formy existence zastoupeny v poměru 1:1 a při hodnotách pH přírodních vod zcela převažuje anion F^- .

Fluoridy tvoří poměrně stabilní **komplexy** s Al^{III} a Fe^{III} (fluorohlinitaný a fluoroželezitany). Komplexy s Fe^{II} jsou podstatně méně stabilní a ve vodách se většinou nevyskytují. Tvorba fluorohlinitanů a fluoroželezitanů závisí na hodnotě pH a na koncentraci fluoridů.

¹ Jedná se o prvek, který se v přírodě nevyskytuje. Byl vyroben uměle, jadernými reakcemi. Objev oznámen v roce 2010.

Další komplexní formou mohou být **fluorokřemičitany**, které se někdy používají při fluoridaci vody (Na_2SiF_6), nebo mohou být součástí některých odpadních vod. Kyselina fluorokřemičitá H_2SiF_6 je silnou kyselinou a ve zředěném roztoku je téměř zcela disociována na anion SiF_6^{2-} .

Z málo rozpustných sloučenin fluoru jsou v hydrochemii a technologii vody nejdůležitější $\text{CaF}_2(\text{s})$ a $\text{MgF}_2(\text{s})$. V přírodních vodách s koncentrací fluoridů asi do 1 mg.l^{-1} nelze vylučování uvedených fluoridů očekávat. Ale na **stěnách potrubí s inkrustacemi $\text{CaCO}_3(\text{s})$** může za určitých podmínek docházet k **transformaci CaCO_3 na CaF_2** podle rovnice:



Tvorby málo rozpustného CaF_2 se někdy využívá pro **odstraňování fluoridů z průmyslových odpadních vod** s vysokým obsahem fluoridů srážením hydroxidem vápenatým.

Výskyt ve vodách

Koncentrace fluoridů v **podzemních a povrchových vodách** bývá obvykle malá a činí jen setiny až desetiny mg.l^{-1} . Výskyt fluoru závisí na geologickém podloží. Např. v oblasti Krušných hor se nacházejí ložiska kryolitu, která jsou příčinou vyšších koncentrací fluoridů v pitné vodě podzemního původu ($0,2 - 0,3 \text{ mg.l}^{-1}$). Naopak v oblasti Prachatic je obyvatelstvo zásobováno vodou s koncentrací fluoridů kolem $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$, výjimečně $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace fluoridů v pitné vodě v síti veřejných vodovodů v ČR byla $0,14 \text{ mg.l}^{-1}$, ve výjimečných případech lze najít i koncentrace přes 1 mg.l^{-1} .

Značné množství fluoru je také obsaženo v **prašném spadu** v oblastech zatížených exhalacemi ze **spalování fosilních paliv**.

Mimořádně bohaté na fluoridy jsou některé **minerální vody**. Například v plněných minerálních vodách v ČR se vyskytují často koncentrace fluoridů v jednotkách mg.l^{-1} (Mattoniho kyselka, Mlýnský pramen v Karlových Varech).

Vlastnosti a význam

Fluor patří mezi **esenciální prvky**. Doporučená **denní dávka fluoru** pro dospělého člověka je **1,5 až 4 mg**. Kromě pitné vody je fluor ve větším množství obsažen v některých potravinách (např. v čaji, mořských rybách, či některých druzích zeleniny). Zdá se však, že **hlavním zdrojem fluoru** pro člověka je **pitná voda**.

O tom, zda doplňovat příjem fluoru na doporučenou denní dávku, se vedou spory již několik desetiletí. Fluor má totiž zvláštní hygienický význam ze stomatologického hlediska, což bylo prokázáno v první polovině 20. století. **Nedostatek fluoridů** v pitné vodě (koncentrace asi **pod $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$**) se může projevit **nadměrnou kazivostí zubů**, zejména u dětí. Světová zdravotnická organizace doporučuje pro střední Evropu jako optimální koncentraci fluoridů v pitné vodě v rozmezí od $0,8$ až do $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. V ČR

se považuje za optimální koncentrace 1 mg.l^{-1} . Optimální koncentrace fluoridů v pitné vodě má kariesstatické a kariesprofylaktické² účinky. Resorbovaný fluor nebo fluoridy aplikované lokálně (zubní pasty) vedou k tvorbě acidorezistentního fluoroapatitu v zubní sklovině. Protože převládají pitné vody s malou koncentrací fluoridů, začaly se fluoridy do pitné vody přidávat uměle a zavedlo se tzv. **fluoridování** pitné vody, jako prevence tvorby zubního kazu³. Je nutno však dodat, že existují opačné názory, které naopak fluoridaci nedoporučují a upozorňují na možné **negativní vlivy fluoridů** (hovoří se např. o **potenciální karcinogenitě**, resp. o cirhóze jater). Větší koncentrace fluoridů (asi nad 2 mg.l^{-1}) mohou být příčinou chronického onemocnění, tzv. dentální fluorózy, nebo i změn v kostní dřeni. Do dnešní doby se vedou diskuse o přednostech a nedostatcích fluoridace pitné vody.

Na severní Moravě byl uskutečněn dlouhodobý fluoridový program pro dětskou populaci (7 až 14 let) a bylo prokázáno 40% snížení kazivosti zubů. V ČR nebyla hygienickými orgány fluoridace zakázána, avšak v současné době se neprovozuje, především z důvodů ekonomických a provozních.

Fluoridy mohou působit toxicky na různé vodní organismy. Jejich negativní vliv je větší ve vodách méně mineralizovaných. Biologická využitelnost fluoridů se snižuje s vyšší koncentrací vápníku a chloridů. Ryby a zooplankton jsou citlivější na fluoridy než fytoplankton a makrofyta. Obecně lze říci, že koncentrace fluoridů do $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ve vodách málo mineralizovaných nebudou působit škodlivě na vodní organismy, a ve vodách více mineralizovaných lze tuto koncentraci zvýšit dvakrát až třikrát.

Při vodárenské úpravě je nutné počítat s tím, že fluoridy se významně sorbují na hydratovaných oxidech Fe, Al, Mn aj. Účinnost je vyšší v kyselém prostředí. To znamená, že původní koncentrace fluoridů ve vodě se snižuje při koagulaci, odželezňování a odmanganování.

V požadavcích na jakost **pitné vody** jsou fluoridy limitovány nejvyšší mezní hodnotou $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Nejvyšší hodnota pro balenou kojeneckou a pramenitou vodu je $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve vodách pro závlahy a chov ryb nejsou fluoridy limitovány. Minerální vody s koncentrací fluoridů nad $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$ se nazývají fluoridové (fluorové).

² **Karies** = zubní kaz

³ Poprvé byla **fluoridace** uskutečněna v USA v letech 1940 až 1941 a pak zaváděna v řadě dalších zemí. Fluoridování vody doporučila v roce 1957 Světová zdravotnická organizace tam, kde množství fluoridů je z jiných zdrojů pod optimální úrovní (WHO, Technical Report No. 146, Ženeva 1958). V bývalé ČSR byla fluoridace zahájena v roce 1958 v Táboře. Později se pokusy s fluoridací vody prováděly také v Brně a v jiných lokalitách. V Praze se voda fluoridovala v letech 1975 až 1988. Spory o to, zda pitnou vodu fluoridovat, či nikoli, byly vedeny na přelomu 90. let v rámci čs. fluoridové komise, a to bez jednoznačných závěrů. Důvody pro zastavení fluoridace v některých zemích byly většinou buď politické nebo ekonomické. Škodlivost fluoridů nebyla jednoznačně prokázána. Na druhé straně se však uvádí, že k poklesu kazivosti dochází někdy i v místech, kde se voda nefluoriduje a ani se nepodávají fluoridové tabletky. Některé země ani fluoridaci nezahájily, anebo byla i zastavena. Naopak např. v USA je přes 100 milionů osob zásobováno fluoridovanou pitnou vodou. V této souvislosti je nezbytné se zmínit o běžném obsahu sloučenin fluoru v řadě zubních past, které jsou zdravotnickými orgány schvalovány, čímž je nepřímo dokládána nezávadnost sloučenin fluoru pro lidský organismus.

Za **přírodní pozadí** se v podzemních vodách považuje koncentrace fluoridů $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$. **Imisní standard** přípustného znečištění vody fluoridy je $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

Sloučeniny chloru

Základní druhy hornin a půd obsahují průměrně 10 mg až 500 mg chloridů v 1 kg. Jejich zvětráváním a vyluhováním přecházejí chloridy do vody. Větší koncentrace chloridů ve vodě pocházejí z ložisek kamenné soli (halitu) nebo z ložisek draselných solí (sylvinu KCl, karnalitu $\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, kainitu $\text{KCl.MgSO}_4.3\text{H}_2\text{O}$). Sloučeniny chloru mohou být rovněž vulkanického původu (HCl). Významným zdrojem chloridů v atmosférických vodách v přímořských oblastech může být mořská voda, jejíž kapky jsou strhávány větrem do ovzduší.

K **antropogenním zdrojům** chloridů patří splaškové vody (člověk vylučuje močí asi 9 g chloridů denně), obdobně lze nalézt vysoké koncentrace chloridů v zemědělských odpadech z živočišné výroby. Významným zdrojem chloridů je posyp vozovek v zimním období. Dalším antropogenním zdrojem chloridů jsou některé odpadní vody organického průmyslu, kde se používá chlorid sodný k vysolování produktů nebo kyselina chlorovodíková pro neutralizaci. Kyselina chlorovodíková se výjimečně používá také při moření některých kovů. Dalším antropogenním zdrojem sloučenin chloru je chlorace vody při jejím hygienickém zabezpečování.

Formy výskytu

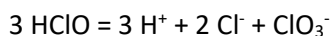
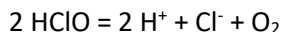
Z forem výskytu chloru ve vodách přicházejí v úvahu **chloridy** Cl^- , **chlornany** ClO_3^- , **kyselina chlorná** HClO , **molekulový chlor** Cl_2 , **chloraminy** (NH_2Cl , NHCl_2 a NCl_3), **chloritany** ClO_2^- , **chlореčnany** ClO_3^- , **oxid chloričitý** ClO_2 a **organické chlorderiváty**.

Nejrozšířenější formou výskytu chloru ve vodách jsou **chloridy**. Jsou přítomné převážně jako jednoduchý ion Cl^- , protože mají jen slabé komplexační schopnosti. Teprve při vyšších koncentracích chloridů vytvářejí některé kovy chlorokomplexy, které pak potlačují přítomnost volného iontu Cl^- . Jde např. o chlorortuťnatany v odpadních vodách z elektrolyzy chloridu sodného nebo o chlorokomplexy zlata a stříbra v mořské vodě.

Molekulový chlor se ve vodě rozpouští na chlorovou vodu. Při 10°C se rozpustí v destilované vodě asi 10 g chloru v 1 litru. Rozpustnost chloru závisí na hodnotě pH: se vzrůstající hodnotou pH se rozpustnost zvyšuje v důsledku přeměny na chlornany.

Hydrolyza chloru na kyselinu chlornou a chlorovodíkovou probíhá velmi rychle a rovnováha se ustaluje během několika sekund. Ve zředěných roztocích je množství nehydrolyzovaného chloru obvykle velmi malé. Pouze v silně kyselém prostředí a při vysoké koncentraci chloridů ve vodě je třeba počítat s neúplnou hydrolyzou.

Kyselina chlorná a chlornany podléhají ve vodném roztoku samovolnému rozkladu v závislosti na teplotě, hodnotě pH, přítomnosti stopových prvků a zejména na slunečním světle podle rovnic:



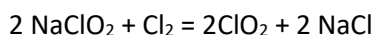
Chlorečnany jsou prokazatelné v zásobních roztocích chlornanů. Proto je nutné uchovávat roztoky chloru ve tmě. **Fotochemický rozklad** je jednou z příčin úbytku chloru z vody v otevřených bazénech (kromě úbytku způsobené chlorací a oxidací organických látek).

Za přítomnosti amoniakálního dusíku se při chloraci vody tvoří oxidací **chloraminy** (monochloramin – NH_2Cl , dichloramin – NHCl_2 a trichloramin – NCl_3). Reakční produkty závisí na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu, na počátečním poměru mezi amoniakálním dusíkem a chlorem a na reakční době. Jedná se o oxidaci amoniakálního dusíku N^{III} na vyšší oxidační stupně. Při zvyšujícím se látkovém poměru mezi chlorem a amoniakem se postupně tvoří chloraminy, za určitých podmínek převážně molekulový dusík, a za přebytku chloru a v alkalickém prostředí může probíhat oxidace až na dusičnany.

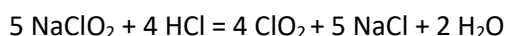
Trichloramin se může tvořit také **chlorací močoviny**, která je obsažena ve značné koncentraci ve vodách bazénů. Trichloramin je plyn, který je příčinou pachových potíží v atmosféře bazénů, kde se používá k desinfekci vody chlor. Vyznačuje se nepříjemným „chlorovým“ zápachem, prahová koncentrace pachu je jen asi $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$. V závislosti na míchání vody těká trichloramin zvolna do vzduchu. Je podstatně těkavější než ostatní chloraminy a HClO . Vzhledem k tomu, že dráždivé účinky trichloraminu jsou srovnatelné s chlorem, doporučuje se pro vnitřní ovzduší bazénových hal pro trichloramin maximální hodnota $0,05 \text{ mg.m}^{-3}$ (měřeno 20 cm nad hladinou vody v bazénu).

Tvorby chloraminů lze využít při **odstranění amoniakálního dusíku z vody**. Potřebná dávka chloru se obvykle stanovuje experimentálně a pohybuje se přibližně v rozmezí hmotnostního poměru $\text{N-NH}_4 : \text{Cl}_2$ od 5 : 1 do 10 : 1.

Další možnou formou výskytu chloru je **oxid chloričitý** (ClO_2), který nachází uplatnění v technologii vody jako desinfekční činidlo. Pro účely úpravy vody se připravuje buď reakcí chloritanů s chlorem, kterou lze při zjednodušeném pojetí znázornit takto:



Nebo reakcí chloritanu s kyselinou chlorovodíkovou:



Roztoky oxidu chloričitého ve vodě jsou poměrně stálé. Teprve v silně alkalickém prostředí se oxid chloričitý rozkládá za vzniku chloritanů a chlorečnanů. Oxid chloričitý je silným oxidačním činidlem v kyselém i zásaditém prostředí, přičemž se redukuje přes chloritany až na chloridy.

Na rozdíl od chloru působí oxid chloričitý **oxidačně** a **nikoli chloračně**. Netvoří se proto ve vodách trihalogenmethany a jiné chlorované organické látky (včetně páchnoucích chlorfenolů) a nereaguje s amonnými sloučeninami.

Chloritany vznikají při aplikaci oxidu chloričitého. V pitné vodě v síti veřejných vodovodů v ČR byla nalezena průměrná koncentrace chloritanů $40 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vzhledem ke své toxicitě jsou chloritany limitovány v pitné vodě mezní hodnotou $390 \mu\text{g.l}^{-1}$. Chloritany (podobně jako dusitany) způsobují methemoglobinemii.

Chlorečnany mohou v nízkých koncentracích vznikat ve vodě při fotolýze kyseliny chlorné, nebo při aplikaci oxidu chloričitého. Chlorečnany lze prokázat v některých detergentech až ve stovkách mg.kg^{-1} . Jsou obsaženy v roztocích chlornanu sodného (až v jednotkách procent) a jsou tak vnášeny do vody při jejím hygienickém zabezpečení. Například v bazénových vodách lze najít i koncentrace vyšší než 10 mg.l^{-1} . V přírodních vodách byly prokázány koncentrace v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Praktický význam chlorečnanů ve vodách je malý, nepatří mezi ukazatele jakosti žádného z druhů vod.

Chloristanům ClO_4^- byla dosud věnována jen menší pozornost. V přírodě doprovázejí vyšší koncentrace dusičnanů (např. chilský ledek). Chloristan amonný se používá jako oxidační činidlo v raketových palivech. V přírodních vodách se nacházejí obvykle v desetínách až jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V nízkých koncentracích, obvykle pod $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, byly prokázány i v atmosférických vodách. V podzemních vodách se chloristany nacházejí v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$ a byla prokázána korelace mezi koncentrací chloristanů a jodičnanů. K lokálnímu zvýšení koncentrace chloristanů v povrchových vodách může dojít v období oslav spojených s ohňostroji, kdy koncentrace chloristanů vzrostla z původních jednotek $\mu\text{g.l}^{-1}$ až na $80 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vyšší koncentrace chloristanů lze najít v povrchových vodách, které jsou znečištěny odpadními vodami z jejich výroby.

Chloristany negativně ovlivňují produkci hormonů a některé metabolické procesy. Proto se doporučuje mezní koncentrace chloristanů v pitné vodě asi $25 \mu\text{g.l}^{-1}$, avšak je tendence tuto hodnotu snížit. Chloristany podléhají biochemické redukci až na chloridy. Chemická redukce probíhá např. i elementárním železem.

Výskyt ve vodách

Chloridy patří spolu s hydrogenuhličitaný, sírany a dusičnany mezi **základní anionty** vyskytující se v přírodních vodách. Z hlediska kvantitativního zastoupení aniontů se v přírodních vodách vyskytují obvykle na třetím až čtvrtém místě. Vzhledem k velmi dobré rozpustnosti chloridů jejich koncentrace ve vodách se vzrůstající celkovou mineralizací obvykle vzrůstá na úkor síranů a hydrogenuhličitanů a mohou se stát i dominujícím iontem (**chloridové vody**).

V **povrchových a prostých podzemních vodách** dosahuje koncentrace chloridů obvykle jednotek až desítek mg.l^{-1} (setiny až desetiny mmol.l^{-1}), avšak v minerálních i několika tisíc mg.l^{-1} .

Průměrná koncentrace chloridů v **pitných vodách** povrchového původu byla cca 10 mg.l^{-1} a v pitných vodách podzemního původu cca od 24 mg.l^{-1} a v **pitné vodě v síti veřejných vodovodů** ČR byla průměrná koncentrace chloridů $18,6 \text{ mg.l}^{-1}$ s maximem 153 mg.l^{-1} . V **mořské vodě** je průměrná koncentrace chloridů asi 19 g.l^{-1} a ve vodě **Mrtvého moře** přesahují koncentrace chloridů i 100 g.l^{-1} .

Vlastnosti a význam

Ve vodách jsou chloridy **chemicky i biochemicky stabilní**. Netvoří málo rozpustné sloučeniny ani minerály (velmi málo rozpustné jsou pouze AgCl a Hg_2Cl_2). Na tuhých fázích se chloridy adsorbují jen v malé míře, takže se při infiltraci vody zadržují v půdě jen nepatrně. Díky chemické i biochemické stabilitě se chlorid sodný využívá jako stopovač při průzkumu podzemních vod nebo průmyslové kanalizace.

Chloridy jsou **hygienicky nezávadné**, avšak při vyšších koncentracích ovlivňují **chuť vody**. Prahová koncentrace chuti závisí na přítomných kationtech. Jako orientační hodnota koncentrace, při které ještě nedochází k negativnímu ovlivnění chuti, se uvádí hodnota cca 200 mg.l^{-1} . Pro **pitnou vodu** platí v ČR mezní hodnota 100 mg.l^{-1} . Pokud je koncentrace chloridů ovlivněna geologickým podložím, lze připustit v pitné vodě až 250 mg.l^{-1} . Pro **balenou kojeneckou a pramenitou** vodu se uvádí mezní hodnota 100 mg.l^{-1} .

Imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro chloridy 250 mg.l^{-1} , pro vody užívané pro vodárenské účely jen 50 mg.l^{-1} . Ve vodě vhodné pro závlahu by neměla koncentrace chloridů přestoupit hodnotu 300 mg.l^{-1} . V podzemních vodách lze považovat koncentrace do 25 mg.l^{-1} za přírodní pozadí.

Chloridy patří mezi velmi **silně agresivní sloučeniny**. Mohou být příčinou jak plošné, tak i bodové koroze kovů (pitting).

Jak již bylo zmíněno, **aktivní chlor** se v technologii vody používá k hygienickému zabezpečení pitné vody a při čištění některých průmyslových odpadních vod (**chlorování**). Chlor ve vodě má jednak **chlorační** a jednak **oxidační účinky**. Chlorační účinky má zejména elementární chlor. Kyselina chlorná a chlornany, které převažují v alkalickém prostředí, mají především účinky oxidační.

Při chloraci reagují vznikající vodíkové ionty s hydrogenuhličitany za vzniku volného CO_2 . Tak se snižuje tlumivá kapacita vody, což se může nepříznivě projevit při opakované chloraci např. plaveckých bazénů. Současně se porušuje i vápenato-uhličitanová rovnováha.

Chlor reaguje s řadou organických látek ve vodách. Má chlorační a oxidační účinky. Vzniká obvykle směs sloučenin, v závislosti na koncentraci chloru, hodnotě pH a reakční době. **Chlorací organických látek vznikají obvykle toxicitější, biologicky stabilnější a organolepticky závadnější sloučeniny**. Např. s fenoly vznikají pachově závadné **chlorfenoly**. Při styku chloru s některými

organickými látkami (např. huminovými látkami) probíhá tzv. **haloformová reakce** za vzniku různých **trihalogenmethanů**, které jsou **hygienicky závadné**.

Na rozdíl od chloru má **oxid chloričitý** pouze účinky oxidační, čehož se někdy využívá při úpravě vody. Např. ve vodě se netvoří chlorfenoly ani trihalogenmethany. Naopak u některých organických látek může při oxidaci dojít k destrukci původní molekuly. **Oxid chloričitý má pravděpodobně lepší baktericidní účinky než chlor.**

V hydrochemii a technologii vody se setkáme s pojmem **celkový aktivní chlor**. Pod tímto pojmem se rozumějí všechny formy chloru, které oxidují jodidy v kyselém prostředí na jod (jedná se o molekulový chlor, chlornany, chloraminy, oxid chloričitý). Dále se rozlišuje **volný (aktivní) chlor**, což je molekulární chlor, chlornany, oxid chloričitý a **vázaný (aktivní chlor)**, kam patří chloraminy.

Pro hygienické zabezpečení pitné vody je nezbytná tzv. **zbytková koncentrace volného chloru** ve vodě. Avšak při vyšších koncentracích chloru ovlivňuje aktivní chlor pach a chuť vody v závislosti na hodnotě pH. Prahová koncentrace chuti a pachu se zmenšuje se snižující se hodnotou pH. Prahová koncentrace chuti je u chloru poněkud vyšší než prahová koncentrace pachu. Mezní hodnota volného aktivního chloru po úpravě **pitné vody** je $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$. **Balená kojenecká a pramenitá voda** může být zabezpečována pouze **ultrafialovým zářením** podle zvláštního předpisu, nikoli chlorací.

Poměrně přísné jsou rovněž požadavky na koncentraci aktivního chloru ve vodě pro **chov ryb**. Obecně se předpokládá, že aktivní chlor při koncentraci $0,04$ až $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ je při dlouhodobém působení **toxický pro většinu druhů ryb**. **Přípustný imisní standard** celkového chloru pro **vody lososové a kaprové** je $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$ (jako HClO), totéž platí i pro přípustné znečištění povrchových vod (vztahuje se pro $\text{pH} = 6$).

Sloučeniny bromu

Sloučeniny bromu obvykle doprovázejí sloučeniny chloru, a to většinou ve formě bromidů. V atmosférických vodách mohou být buď **přírodního původu** (v **přímořských oblastech**), nebo pocházejí z **průmyslových exhalací (antropogenní původ)**. Bohatým zdrojem bromidů je **mořská voda**, **fosilní minerální vody** a **ropné vody**. Dalším přírodním zdrojem mohou být odumírající **fotolitotrofní organismy** (řasy), které uvolňují do prostředí různé organické bromderiváty. **Antropogenním zdrojem** mohou být některé **odpadní vody** chemického a farmaceutického průmyslu. Bromidy jsou obsaženy v dešťových vodách pocházejících ze **splachu ulic**, které byly v zimě ošetřovány chloridem sodným. To se týká i odpadních vod z výroby chloru elektrolýzou chloridu sodného. Bromidy jsou také součástí chlornanu sodného používaného k desinfekci vody.

Formy výskytu a výskyt ve vodách

Brom se vyskytuje ve vodách téměř výhradně jako jednoduchý **bromidový ion** Br^- . Při úpravě vody **ozonací** mohou vznikat **bromičnany** BrO_3^- a přechodně **bromnany** BrO^- . Bromidy se ve vodách běžně nestanovují, a proto údajů o jejich koncentracích je poměrně málo. Bylo prokázáno, že v eutrofizovaných povrchových vodách mohou v letním období vznikat biologickou činností fotolitotrofních organismů organické sloučeniny bromu, které jsou extracelulárně uvolňovány do vodního prostředí a pak prokazovány jako AOB_r (adsorbovatelné organicky vázané bromidy).

Výskyt ve vodách

Průměrné koncentrace bromidů v povrchových vodách v evropských zemích se pohybují kolem $100 \mu\text{g.l}^{-1}$, jen výjimečně přesahují 1 mg.l^{-1} . To se týká i povrchových vod v USA a většiny minerálních vod. V podzemních a povrchových vodách ČR se koncentrace bromidů pohybují v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V minerálních vodách jsou běžné koncentrace v desítkách až stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Podle očekávání jsou vyšší koncentrace chloridů doprovázeny vyššími koncentracemi bromidů, proto vyšší koncentrace bromidů obsahují pouze minerální vody chloridového typu. V mořské vodě se nachází koncentrace bromidů asi 65 mg.l^{-1} , mimořádně vysoká koncentrace bromidů je ve vodě Mrtvého moře, až $4,7 \text{ g.l}^{-1}$.

Další formou bromu, které je věnováno stále více pozornosti, jsou bromičnany, které doprovázejí roztoky chlornanu používané při hygienickém zabezpečování vody (jejich obsah by neměl překročit 10 mg na 1 kg chlornanu).

V poslední době je věnována pozornost vzniku organických bromderivátů v eutrofizovaných povrchových vodách. Bylo zjištěno, že producentem jsou některé řasy, které uvolňují AOB_r extracelulárně do prostředí při svém odumírání.

V městských odpadních vodách a v odpadních vodách z nemocnic byly nalezeny koncentrace AOB_r v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Vlastnosti a význam

Elementární brom Br_2 se někdy používá pro kontinuální desinfekci v bazénech v dávkách asi od $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$, tento způsob však vyžaduje důslednou kontrolu provozu.

V koncentracích, ve kterých se bromidy vyskytují ve vodách, nemají hygienický ani technický význam. Pouze při hygienickém zabezpečování pitné vody ozonizací mohou vznikat hygienicky závadnější **bromičnany** BrO_3^- . Oxidace probíhá pravděpodobně přes bromnany. Vznik a kinetika procesu závisí na koncentraci bromidů, na teplotě, hodnotě pH, neutralizační kapacitě a koncentraci amoniakálního dusíku a organických látek. Škodlivost bromičnanů se dává do souvislosti s jejich **potenciální karcinogenitou**, na kterou bylo upozorněno v devadesátých letech minulého století v USA.

Po ozonizaci přírodních vod lze podle podmínek nalézt ve vodě koncentrace bromičnanů v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V pitné vodě veřejných vodovodů ČR byla nalezena průměrná koncentrace bromičnanů $2,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ s maximální hodnotou $15 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Při hygienickém zabezpečení pitné vody obsahující huminové látky a bromidy chlorací byla prokázána řada trihalogenmethanů (THM) obsahujících vázaný brom, např. CHCl_2Br a CHBr_3 . Význam sloučenin bromu přichází v úvahu zejména při desinfekci vody v bazénech plněných mořskou vodou, kdy se při chloraci tvoří zejména tribrommethan a dibromoctová kyselina. Jejich koncentrace mohou převyšovat požadavky na jakost pitné vody.

Koncentrace bromidů ve vodách není limitována. Pro bromičnany se v požadavcích na jakost pitné vody v ČR uvádí nejvyšší mezní hodnota $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro balenou kojeneckou a pramenitou vodu platí nejvyšší mezní hodnota $3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Bromičnany se stanovují pouze v případě úpravy vody ozonizací.

Sloučeniny jodu

Sloučeniny jodu doprovázejí sloučeniny chloru, zpravidla jako **jodidy**. V atmosférických vodách mohou být buď přírodního původu (v **přímořských oblastech**), nebo pocházejí z **průmyslových exhalací**. Sloučeniny jodu mohou být obsaženy v některých odpadních vodách **chemického** a **farmaceutického** průmyslu. Sloučeniny jodu jsou součástí mořské vody, fosilních minerálních vod a ropných vod. Ve formě jodičnanů je jod přítomen v chilském ledku (NaNO_3). Dále je přítomen ve vodných výluzích některých vysokopecních strusek. Organicky vázaný jod může pocházet z rentgenových diagnostik. Značný obsah jodu je v mléce.

Formy výskytu a výskyt ve vodách

Ve vodách je jod přítomen zcela převážně jako jednoduchý **jodidový ion** I^- . Pouze ve výjimečných případech přichází v úvahu **jodičnany** IO_3^- a **molekulový jod** I_2 a podle okolností také nedisociovaná **kyselina jodná** HIO . Ve výjimečných případech mohou v průmyslových odpadech existovat i některé **komplexy kovů**. V odpadních vodách z nemocnic lze prokázat **organicky vázaný jod** jako **AOI** (adsorbovaný organicky vázaný jod), který pochází z kontrastních látek používaných při rentgenových vyšetřeních.

Elementární jod se rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny jodné HIO , případně až jodnanů IO^- . Avšak, vzhledem k tomu, že HIO je z halogenvodíkových kyselin nejslabší, je rovnováha posunuta ve prospěch kyseliny jodné a elementárního jodu, takže výskyt jodnanů ve větších koncentracích je ve vodách nepravděpodobný. Kromě toho jsou jodnany a kyselina jodná velmi nestálé, dochází k disproportionaci na jodičnany a jodidy. Za přítomnosti jodidů může při vyšších koncentracích vznikat ve vodném roztoku jodu trijodový anion I_3^- .

Výskyt ve vodách

Koncentrace jodidů ve vodách je zpravidla menší než koncentrace bromidů. Jejich koncentrace v **povrchových vodách** ČR obvykle nepřekračuje hodnotu $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. V **mořské vodě** se vyskytují jodidy v koncentraci asi $60 \mu\text{g.l}^{-1}$. V **pitných vodách** ČR nepřekračuje průměrná koncentrace jodidů hodnotu $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ a často ani nedosahuje meze stanovitelnosti analytické metody. V **minerálních vodách**, které nepatří mezi chloridové, se nacházejí koncentrace jodidů v desítkách až stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Existují i vody uměle obohacené jodidy, např. Oasa a Horský pramen ($80 \mu\text{g.l}^{-1}$). Výjimkou jsou fosilní a ropné vody chloridového typu, které obsahují jodidy v koncentracích až desítky mg.l^{-1} jodidů. Mimořádně bohaté na jodidy i bromidy jsou také minerální vody z Lázní Darkov a ropné vody v okolí Hodonína (desítky mg.l^{-1}). V těchto případech jde však již o **přírodní léčivé minerální vody**, které **nejsou určeny k pravidelné konzumaci**.

Vlastnosti a význam

Sloučeniny jodu jsou ve vodách značně nestálé a mohou podléhat oxidačně-redukčním přeměnám. V oxickém prostředí přírodních a užitkových vod a při úpravě vody chlorací nebo ozonizací může docházet podle podmínek k oxidaci jodidů na molekulový elementární jod, kyselinu jodnou až jodičnany.

Oxidace může být jak chemická, tak pravděpodobně i biochemická. Oxidace byla prokázána u jodobromové minerální vody z ropné oblasti Hodonín. Ta obsahovala $4670 \mu\text{g.l}^{-1}$ chloridů, 37mg.l^{-1} bromidů a 42mg.l^{-1} jodidů. Během oxidace byly zjišťovány koncentrace elementárního jodu a jodičnanů řádově v jednotkách mg.l^{-1} .

Oxidovat jodidy na jod jsou schopné některé bakterie, např. *Pseudomonas iodooxidans*. Jelikož prahová koncentrace pachu je u molekulového jodu jen o málo vyšší než u sulfanu, lze vznik molekulového jodu ve vodě indikovat i čichovou zkouškou.

Jod patří mezi esenciální prvky. Je důležitý pro rozvoj mozku, rozmnožovacích a dalších orgánů a je nezbytný pro správnou činnost štítné žlázy. Nedostatek jodu je příčinou její hypertrofie (strumy). Jelikož ČR patří mezi oblasti s deficitem jodu v prostředí, přidávají se jodidy od padesátých let ke kuchyňské soli (asi 100mg KI na 1kg NaCl). Hlavním zdrojem jodu je potrava, především mořské ryby. Větší množství jodidů obsahuje již dříve zmíněná Hanácká kyselka a Horský pramen. Z hlediska jodového deficitu patří do rizikové skupiny především těhotné a kojící ženy a děti.

Koncentrace sloučenin jodu v pitné, balené kojenecké a pramenité vodě a povrchových vodách není limitována. Při úpravě vody chlorací nebo ozonizací se mohou za přítomnosti jodidů a organických látek tvořit organolepticky závadné trihalogenmethany obsahující v molekule jeden nebo více atomů jodu. Prahová koncentrace trijodmethanu je v rozmezí od $0,03$ do $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$. Hlavním reaktantem je pravděpodobně kyselina jodná HIO .

Uvádí se, že doporučená dávka jodu je 150 μg na osobu a den. Z důvodů obecného jodového deficitu v některých potravinách (např. v mléce) se přistoupilo v některých případech k jodování krmných směsí.