

Organické látky ve vodách – část III

Fenoly a polyfenoly

Geneze a formy výskytu

Fenoly jsou aromatické **hydroxyderiváty**, ve kterých je **hydroxyskupina** připojena k **aromaticky vázanému uhlíku**. Ve vodách pocházejí většinou z **průmyslového znečištění**, avšak mohou být i **přírodního původu**. Fenolové sloučeniny se přirozeně vyskytují v orgánech rostlin a dřevin a skupinově se označují jako **rostlinné fenolové sloučeniny**. Jde většinou o **vysokomolekulární polyfenoly**, které vznikají buď biosyntetickými pochody v živých organismech, nebo naopak rozkladnými procesy při tlení rostlin, dřeva a kůry (např. huminové látky, kterým bude věnována zvláštní kapitola). Při biochemických transformacích těchto látek mohou přecházet do prostředí jednoduché fenoly.

Někdy se fenoly objevují v povrchových vodách znečištěných sulfidovými výluhy z výroby celulózy, neboť mohou vznikat při **anaerobním rozkladu těchto výluhů**.

Fenoly jsou i **původu živočišného**. Člověk vylučuje denně 40 až 80 mg různých fenolů, které jsou obsaženy v moči. **Antropogenním zdrojem** fenolů ve vodách jsou antioxidanty používané při výrobě polyethenu (polyethylenu PE), které se vyluhují do vody při jejím dlouhodobém styku s PE potrubím.

Dalším zdrojem fenolů mohou být některé **neiontové tensidy**. Od jejich výroby se upouští, protože nonylfenoly a oktylfenoly mají **estrogenní účinky**, a jsou proto zařazeny mezi **prioritní nebezpečné látky**. Patří mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod s imisní hodnotou 0,6 mg.l⁻¹ pro nonylfenoly a 0,01 mg.l⁻¹ pro oktylfenoly

Značné koncentrace fenolů se vyskytují v některých **průmyslových odpadních vodách**, např. z tepelného zpracování uhlí, petrochemie, organických syntéz aj. Jsou také součástí některých **dezinfekčních a konzervačních prostředků**.

Podle **počtu hydroxyskupin** v molekule se fenoly dělí na **jednosytné** a **vícesytné** (polyfenoly). Podle **velikosti molekuly** se rozlišují fenoly **nízkomolekulární** a **vysokomolekulární**, které mají v hydrochemii zvláštní význam. Obvykle se za vysokomolekulární považují polyfenoly s relativní molekulovou hmotností asi nad 1 000. Patří sem **rostlinné třísloviny** a **huminové látky**. Třísloviny se mohou dostat do povrchových vod s odpadními vodami ze **zpracování dřeva a kůže**. Jsou to aromatické sloučeniny obsahující několik fenolových skupin a mají vysokou relativní molekulovou hmotnost (řádově 10³). Ve vodě tvoří **koloidní roztoky** a snadno se oxidují za tvorby tmavě zbarvených sloučenin.

Z vodohospodářského a hygienického hlediska je významné odlišit jednosytné fenoly od vícesytných, protože **jednosytné fenoly** mohou způsobit **organoleptické závady při chloraci vody**.

Jednosytné fenoly lze odlišit od většiny vícesytných destilací s vodní párou – jedná se o **sumární stanovení fenolů těkajících s vodní párou**. Výsledky se vyjadřují jako fenol v hmotnostních koncentracích.

Výskyt ve vodách

Postupný odklon od tepelného zpracování uhlí a dostatečné čištění fenolových odpadních vod způsobily, že fenolům v přírodních i pitných vodách se přestala věnovat systematická pozornost, protože pominulo bezprostřední nebezpečí vzniku **chlorfenolového pachu** při úpravě vody pro pitné účely. V **povrchových vodách** ani v **pitné vodě** se fenoly **běžně nestanovují** s výjimkou velmi toxického **pentachlorfenolu**.

V období **rozvoje vodního květu** může koncentrace přirozeně se vyskytujících fenolů v povrchové vodě dosahovat i několika desetin mg.l^{-1} . Fenoly **živočišného původu** lze prokázat ve splaškových odpadních vodách v koncentracích až 1 mg.l^{-1} .

V **odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí** se vyskytují jednosytné i vícesytné fenoly v koncentracích až jednotek g.l^{-1} . Jejich zastoupení se liší podle způsobu zpracování uhlí. Protože v těchto odpadních vodách jsou fenoly často převládajícími organickými látkami, hovoří se někdy o **fenolových odpadních vodách**.

Vlastnosti a význam

Z hydrochemického hlediska je významná **kyselost fenolů**. Fenolová skupina má kyslejší povahu než skupina alkoholická, avšak méně kyselou než skupina karboxylová.

Polyfenoly mají výrazné **komplexotvorné** (komplexační) **vlastnosti**. S ionty kovů ve vyšších oxidačních stupních se tvoří barevné komplexy obsahující 1 až 3 fenolové ligandy v molekule. Tvorba těchto komplexů může značně ovlivnit **rozpustnost kovů** ve vodách obsahujících látky fenolového charakteru (např. huminové látky, třísloviny).

Fenoly jsou poměrně **dobře rozpustné ve vodě** s výjimkou vysokomolekulárních polyfenolů. **Nízkomolekulární fenoly** jsou ve vodách nestabilní a podléhají snadno **biochemické** i **chemické** oxidaci. **Obtížněji biologicky rozložitelné** jsou pouze **polyfenoly**, **polychlorfenoly** a **polyaminofenoly**.

Vysokomolekulární polyfenoly jsou barevné látky, které udělují vodě žluté až hnědé zbarvení. Na rozdíl od jednoduchých fenolů jsou značně **chemicky** a **biochemicky rezistentní**. Mohou být přírodního původu, ale vznikají i při biologickém čištění fenolových odpadních vod a jsou příčinou zbarvení odtoků z biologického stupně čištění těchto odpadních vod.

Z **vodohospodářského hlediska** jsou velmi důležité reakce probíhající při **chloraci vody**. Při chloraci se mohou tvořit intenzivně páchnoucí **chlorfenoly**, které mohou organolepticky zcela znehodnotit pitnou vodu. **Prahová koncentrace pachu fenolů** závisí na druhu chlorovaného fenolu, koncentraci chloru, teplotě, hodnotě pH a reakční době. Proto nelze stanovit univerzálně platnou

nejvyšší přípustnou koncentraci fenolů ve vodě. Orientační hodnoty se pohybují v rozmezí asi od 0,1 do 5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Stejně jako s chlorem reagují fenoly také s **bromem**. Bromidy přítomné ve vodách jsou při chloraci oxidovány na kyselinu bromnou, která může reagovat s přítomnými fenoly za vzniku různých **bromfenolů** nebo **bromchlorfenolů**. Další halogenace vede k tvorbě různých **THM** (trihalogenmethanů), halogenoctových kyselin aj. **Bromfenoly** jsou většinou **organolepticky závadnější** než chlorfenoly. Mají velmi nízké prahové koncentrace pachu, obvykle nižší než odpovídající chlorfenoly.

Při chloraci vody obsahující fenoly příznivě působí **formy amoniakálního dusíku**, který váže chlor za vzniku **chloraminů**. Reakce mezi amoniakálním dusíkem a chlorem je rychlejší než chlorace fenolu na chlorfenoly, proto nelze za přítomnosti nadbytku amoniakálního dusíku ve vodě na počátku chlorace očekávat produkci chlorfenolů. Při hygienickém zabezpečování vody **oxidem chloričitým** se fenoly rozkládají a chlorfenoly nevznikají.

V požadavcích na **jakost pitné vody** není sumární stanovení jednosytných fenolů uvedeno, a to ani pro balené kojenecké a pramenité vody. Pro **surovou vodu používanou po úpravě jako voda pitná** se přípustná hodnota pro jednosytné fenoly pohybuje v rozmezí do 0,001 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až do 0,1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ podle kategorie surové vody.

Ve **vodě vhodné pro závlahu** nemá překročit koncentrace fenolů těkajících s vodní párou hodnotu 0,2 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Fenoly patří mezi imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod. Jsou uvedeny hodnoty pro 2,4-dichlorfenol (10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a fenoly jednosytné (5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.).

Fenoly nejsou příliš toxické pro vodní organismy. Letální koncentrace pro ryby se pohybují v řádu jednotek až desítek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro nižší živočichy jsou asi o jeden řád vyšší. Požadavek ale je, aby fenolem nebyla ovlivněna chuť rybího masa.

Pro **průmyslové odpadní vody** vypouštěné do kanalizace **nejsou** hodnoty přípustné míry znečištění fenoly uvedeny. Pro průmyslové odpadní vody z **tepelného zpracování uhlí** vypouštěné do vod povrchových platí pro **jednosytné fenoly** přípustná hodnota 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Humínové látky

Geneze a formy výskytu

Rozkladnými a syntetickými pochody se z odumřelé rostlinné hmoty v půdě tvoří **humus**, tmavě zbarvená amorfní organická složka půdy. Humifikuje se zhruba polovina primární organické hmoty, zbytek se mineralizuje.

Odlišuje se **půdní humus** a **vodní humus**, které se svým složením poněkud liší.

Vodní humus vzniká **rozkladem planktonu a vodních rostlin**. Kromě rozkladných procesů probíhají i syntetické reakce, polymerace a kondenzace. Vodní humus je méně stabilizován než půdní humus a jeho složení závisí také na jeho původu (tekoucí nebo stojaté vody).

Půdní humus vzniká pomalým dlouhodobým procesem zvaným humifikace za pomoci půdních organismů, jako jsou bakterie, plísňe, žížaly apod. z tzv. primární organické hmoty, tedy ze zbytků odumřelých živočichů a rostlin.

Humus se hromadí v půdě, rašelinistích a dnových sedimentech, odkud **rozpustné podíly humusu** přecházejí do povrchových vod. **Huminové látky** tvoří obvykle více než 60 % rozpuštěného organického uhlíku (**DOC**) povrchových vod a jsou známy i případy, že je to i více než 90 %. V půdách může být obsaženo až 10 % huminových látek. Nejvíce humusu obsahuje rašelina (40 – 55 %). Při humifikačních pochodech vznikají zpočátku ve vodě částečně rozpustné **huminové látky (huminové a fulvinové kyseliny)** a nakonec **nerozpustné** černě zbarvené **huminy**, které již nemají vodohospodářský význam.

Látky **huminového charakteru však** mohou být i **antropogenního původu**. Vznikají např. při biologickém čištění fenolových a splaškových odpadních vod, kde spolu s hydrofilními kyselinami v rozpuštěných organických látkách dominují.

Huminové látky se dělí **podle rozpustnosti v ethanolu** na:

- a) **huminové kyseliny**, které jsou tmavohnědé barvy
- b) **fulvinové kyseliny (fulvokyseliny)**, které jsou žluté až žlutohnědé.

Hranice mezi těmito dvěma skupinami je značně variabilní a lze je dělit na další frakce podle chemických a fyzikálně chemických vlastností. **Fulvokyseliny** jsou ve vodě rozpustné **v celém rozsahu hodnot pH**, avšak **huminové kyseliny** se rozpouštějí teprve **při hodnotách pH asi nad 2**, v silněji kyselém prostředí se srážejí.

Huminové látky patří mezi vysokomolekulární, převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru, které jsou hnědožlutě, tmavě hnědě až šedočerně zbarvené. Patří do skupiny polyfenolů a aromatických polykarboxylových kyselin. Huminové látky obsažené ve vodách mívají relativní molekulovou hmotnost v rozmezí asi od stovek do tisíců. Huminové látky obsahují v průměru asi 50 % organického uhlíku, následuje kyslík, vodík a dusík.

Od **huminových látek přírodního původu** je nutné odlišovat **neodbouratelné organické barevné látky (NOBL)** na bázi polyfenolových kondenzátů, které vznikají při biologickém čištění fenolových odpadních vod.

Výskyt ve vodách

Huminové látky jsou přítomné téměř ve všech přírodních vodách. V přírodních vodách jižních Čech, Jeseníků, Krušných hor a Českomoravské vysočiny často tvoří **hlavní podíl organických látek**,

protože se jedná o oblasti s výskytem rozsáhlých rašelinišť. Z huminových látek zpravidla převládají fulvinové kyseliny. Ve vodách z rašelinišť na Šumavě kolísá koncentrace huminových látek v širokém rozmezí, asi do 120 mg.l^{-1} (DOC asi do 60 mg.l^{-1}), obvykle bývá řádu desítek mg.l^{-1} . V některých stojatých vodách jižních Čech a Českomoravské vrchoviny lze výjimečně zjistit koncentrace až 300 mg.l^{-1} .

Pro vody z rašelinišť je charakteristická **nízká hodnota pH** (obvykle 4,6 až 5,3, ale může klesnout až pod 4), **nízká celková mineralizace**, **vyšší hodnota CHSK** a často i relativně **vyšší koncentrace železa a hliníku, event. i manganu**. Kovy mohou převládat v **organické komplexní formě**, a proto ani v provzdušněné vodě se nemusí vylučovat jako hydratované oxidy.

V přírodních a užitkových vodách tvoří huminové látky jen část DOC, v **nezbarvených přírodních vodách** tvoří jen 40 až 45 % DOC. Ve zbarvených přírodních vodách připadá na huminové látky obvykle 60 % až 80 % DOC.

Nejnižší koncentrace huminových látek se nacházejí v **podzemních vodách**, kde se jejich koncentrace pohybují do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, v **povrchových vodách** jejich koncentrace dosahují řádově jednotek mg.l^{-1} .

V **pitných vodách** ČR se pohybovaly koncentrace huminových látek asi od $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ do 4 mg.l^{-1} a průměrná hodnota byla $0,57 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vlastnosti

Obtížně definované složení huminových látek je důvodem, proč je vhodné vztahovat jejich vlastnosti nikoli na hmotnostní jednotku, ale na hmotnost či látkové množství organického uhlíku v nich obsaženého. Huminové látky obsahují asi 50 % organického uhlíku, i když se mění jejich relativní molekulová hmotnost a poměrné zastoupení funkčních skupin. Proto se doporučuje vyjadřovat koncentraci huminových látek ve vodách jako **DOC** v mg.l^{-1} .

Fulvinové kyseliny a huminové kyseliny jsou příčinou **kyselosti rašelinných vod**. Hodnoty pH roztoků huminových kyselin se v závislosti na jejich koncentracích pohybují kolem 3,5. Fulvinové kyseliny jsou kyseléjší než huminové kyseliny a jejich roztoky mohou vykazovat ještě nižší hodnoty pH. Huminové látky jsou **chemicky dobře oxidovatelné**.

Huminové látky jsou však z **biochemického hlediska velmi rezistentní**, a proto jejich biologický rozklad není hodnotou BSK₅ (BOD₅) postižitelný. Po delší době inkubace lze sice prokázat určitou spotřebu kyslíku, ta je ale pravděpodobně způsobena buď různými příměsemi, nebo částečným rozkladem postranních alifatických řetězců. **Huminové látky v podstatě nepodléhají samočištění v povrchových vodách a díky tomu neovlivňují ani jejich kyslíkový režim.**

Huminové látky **podléhají pozvolnému fotochemickému rozkladu**, při kterém se tvoří **nízkomolekulární alifatické kyseliny**, a ty již podléhají **pomalému biologickému rozkladu**. **Fotodegradaci** podléhají zejména látky s převažujícími aromatickými strukturami. Je pochopitelné, že

fotochemický rozklad závisí do značné míry na klimatických podmínkách a na cirkulaci vody v nádrži či jezeře.

Přítomnost huminových látek ve vodách se projevuje jejich žlutým až žlutohnědým zbarvením. Vzhledem k původu jde o přírodní barvu vod. Barva se značně mění s hodnotou pH vody v důsledku změny disociačního stupně karboxylových skupin.

Huminové látky jsou příčinou tvorby **trihalogenmethanů** při úpravě pitné vody chlorací. Z 2,5 mg huminových látek může vzniknout až 30 µg trichlormethanu.

Huminové látky mají **komplexační vlastnosti**, které mohou být příčinou **větších koncentrací kovů** v huminových vodách. Uvádí se, že při koncentraci fulvinových kyselin 100 mg.l^{-1} se může udržet ve vodě v rozpuštěné formě asi 8 mg.l^{-1} železa a asi 4 mg.l^{-1} hliníku. To jsou koncentrace až o **2 řády vyšší**, než odpovídá jejich rozpustnosti ve vodě bez huminových látek. Podle jiných údajů může 1 mg organického uhlíku v huminových látkách vázat kovy (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Hg, Pd) v látkovém množství 1 až 5 µmol.l^{-1} . Pro vápník je komplexační kapacita podstatně nižší, průměrně asi $0,68 \text{ µmol.l}^{-1}$. Proto v huminových vodách dochází ke snazší remobilizaci kovů z půd a sedimentů. Např. v rašelinných vodách může být až 75 % celkového železa a hliníku vázáno v komplexní formě s huminovými látkami.

Komplexace kovů huminovými látkami **snižuje jejich toxicitu, usnadňuje jejich migraci** v prostředí a ovlivňuje jejich využitelnost různými organismy.

Další významnou vlastností huminových látek je jejich **sorpční schopnost**. Zejména s jílovými materiály a s různými složkami půdy tvoří huminové látky **sorpční půdní komplexy**, které vykazují sorpční schopnost pro anorganické i organické látky. Tyto komplexy jsou velmi stabilní. A pokud jsou huminové látky součástí říčních sedimentů, vykazují tyto sedimenty značnou sorpční a komplexační schopnost pro kovy i organické látky (např. PAU, PCB aj.), které se zde hromadí. Proto se často **sorpční schopnost sedimentů** nevztahuje na hmotnost sedimentu, ale na **hmotnost organického uhlíku** v něm obsaženého.

Huminové látky, stejně jako jiné organické látky s vyšší relativní molekulovou hmotností mají schopnost sorbovat se na aktivním uhlí. Tím však snižují jeho sorpční kapacitu pro jiné organické látky, což **nepříznivě ovlivňuje účinnost aplikace aktivního uhlí** např. pro odstranění pesticidů z vody. K odstranění tohoto negativního vlivu byla pro předúpravu vody navržena např. membránová filtrace nebo ozonizace, při které dochází ke zmenšení molekul huminových látek a ke zvýšení jejich polarity, což zmenšuje jejich sorpční schopnost ve prospěch ostatních organických látek.

Huminové látky mají **povrchově aktivní charakter**, protože jejich makromolekula obsahuje jak hydrofilní, tak hydrofobní část (má amfipatický charakter). Povrchově aktivní vlastnosti nejsou ale příliš výrazné. Za určitých okolností však mohou být příčinou **pěnění** na turbulentních místech toku (odtoky z rašelinišť, potoky v horách), i když se nejedná o trvalý jev. Zdá se, že ke snížení povrchového napětí

dochází teprve za vyšších koncentrací hliníku, kdy se mění konformace huminových látek a rozložení hydrofilních a hydrofobních skupin.

Huminové látky mohou také ovlivnit bioakumulaci organických látek v různých vodních organismech.

Význam

Negativní vlivy huminových látek na jakost vody a její úpravu lze shrnout do následujících bodů:

- a) Zvyšují intenzitu barvy vody
- b) Zvyšují kyselost vody
- c) Jsou biochemicky stabilní
- d) Vážou do komplexů kovy
- e) Tvoří trihalogenmethany při chloraci vody
- f) Nízkomolekulární fulvinové kyseliny se obtížně odstraňují koagulací
- g) Kompetitivně se adsorbují na aktivním uhlí
- h) Mohou způsobit pění na turbulentních místech toku

Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou huminové látky v pitných, užitkových a provozních vodách **nežádoucí**. Vadí zejména v těch odvětvích průmyslu, kde mohou **znehodnocovat barvu výrobků** jejich zbarvením, např. v **textilním** a **papírenském** průmyslu. Ze **zdravotního hlediska** jsou samy o sobě **nezávadné** (neprojevují se ani akutní, ani chronickou toxicitou). Při úpravě na vodu pitnou však vadí tím, že nízkomolekulární huminové látky (fulvinové kyseliny) nejsou zcela odstranitelné koagulací a při chloraci vody jsou **prekurzorem zdravotně závadných trihalogenmethanů**.

V požadavcích na jakost pitné vody nejsou huminové látky uvedeny. V požadavcích na jakost balené kojenecké vody je uvedena u huminových látek mezní hodnota $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Huminové látky patří mezi ukazatele jakosti surové vody určené po úpravě na vodu pitnou. Mezní hodnota se pohybuje od 2 mg.l^{-1} do 8 mg.l^{-1} podle kategorie surové vody. V požadavcích na jakost vody pro některá průmyslová odvětví (např. výroba a zpracování bavlny, vlny, hedvábí, lnu a papíru) nejsou sice huminové látky uvedeny samy o sobě jako ukazatel znečištění, ale jsou zahrnuty **v požadavku na barvu vody**. Zanedbatelné nejsou ani **agresivní vlastnosti** huminových vod pro kovy a stavebniny (malty a beton), které jsou způsobeny nejenom kyselou reakcí, ale i jejich komplexačními schopnostmi. V případě malty a betonu jde o výluhovou agresivitu způsobenou zvyšováním rozpustnosti CaCO_3 a CaO .

Z **technologického hlediska** spočívá problém huminových látek při úpravě vody v tom, že koagulací jsou odstraňovány především vysokomolekulární huminové kyseliny, ale pro nízkomolekulární fulvinové kyseliny je účinnost podstatně menší a některé jejich frakce nelze odstranit vůbec (většinou jde o fulvinové kyseliny s relativní molekulovou hmotností asi pod 500). Největšího

efektu se dosahuje při úpravě huminových vod čiřením¹ spíše v kyselé oblasti, asi od hodnoty pH 4 do pH 6.

¹ Čiření je souhrn procesů, kterými se z vody odstraňují především koloidní částice (velikost 1 μm) látek anorganického a organického původu. Hlavním procesem je koagulace, tj. shlukování koloidních částic do vloček, které lze z vody odstranit usazováním nebo filtrací. Tyto separační procesy jsou součástí čiření, při němž se uplatňuje i sorpce vysokomolekulárních látek na vytvořených agregátech.