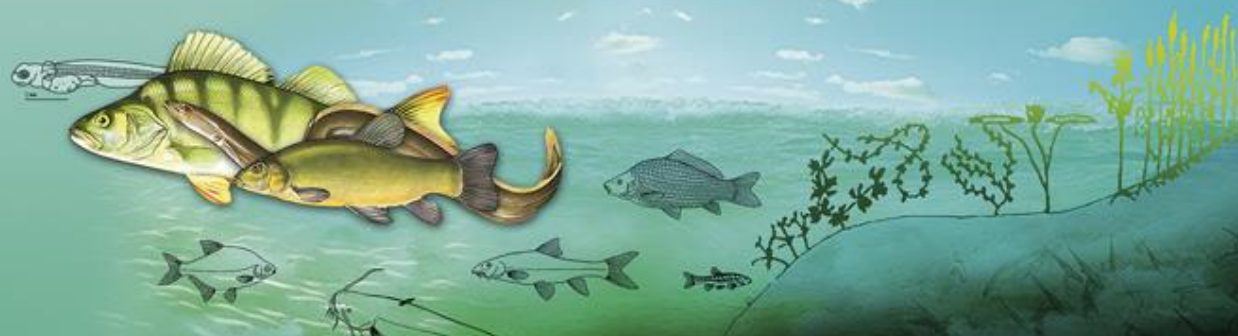




Fakulta rybářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

Kovy



Kovy

- **S výjimkou Na, K, Ca, Mg** v přirozených vodách pouze **ve stopovém množství**
- **Přirozeného původu** – ve stopových množstvích v závislosti na přírodním (geogenním) pozadí
- **Antropogenního původu** – OV z těžby rud, úpraven kovů, agrochemikálie, znečištěné atmosférické vody atd.

Výskyt kovů

- obsah kovů ve vodách je ovlivněn fyzikálně-chemickými a biochemickými procesy

$$c(M_{\text{celk}}) = c(M_{\text{rozp}}) + c(M_{\text{sraž}}) + c(M_{\text{ads}}) + c(M_{\text{biom}})$$

- V rozpuštěné formě** obvykle **nepřevládají jednoduché ionty**, ale **komplexy s anorganickými** (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) nebo **organickými ligandy** (humínové látky, aminokyseliny)
- V nerozpuštěné formě** – značná část kovů (až několik desítek %) je **vázána na suspendované látky** (jíly, sedimenty, čistírenské kaly), část je inkorporována v tělech organismů
- Pro hodnocení zátěže** vodního prostředí kovy **nutno analyzovat nejen vodnou fázi, ale také sedimenty a vodní organismy**

Rozdělení kovů z hlediska toxicity pro organismy

- **Esenciální kovy** – kovy, které mají důležité biologické funkce a jsou běžnou součástí biomasy (Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni, W, Se), **ale**, ve **vyšších koncentracích** jsou toxické
- **Toxické kovy a polokovy** – např. Hg, Cd, As, Pb, Se, Cr, Ni, Be, V, Ag, Zn
 - **Pozor!! toxické kovy $\neq$ těžké kovy !!!**
- **(Těžké kovy – měrná hmotnost $> 5000 \text{ kg.m}^{-3}$)**

Změny koncentrace kovů ve vodě

1) Imobilizační procesy (přechod z vodné fáze do tuhých fází)

- **Alkalizace** vody (srážení hydratovaných oxidů, uhličitánů, sulfidů)
- **Oxidace** (vyšší oxidační stupně kovů se snáze hydrolyzují)
- **Adsorpce** na tuhých fázích (nerozpuštěných látkách, sedimentech)
- **Inkorporace** do biomasy (zpravidla dominuje adsorpce nad aktivním transportem do buňky)

Změny koncentrace kovů ve vodě

2) Remobilizační procesy (uvolňování do vodné fáze)

- **Rozpouštění** málo rozpustných sloučenin kovů při poklesu pH
- **Redukce** (málo rozpustné sloučeniny kovů jsou v redukované formě zpravidla rozpustnější)
- **Komplexace** (komplexotvorné látky zabraňují vylučování málo rozpustných sloučenin)
- **Desorpce**
- **Uvolňování** z odumřelé biomasy

Vlastnosti kovů

- S výjimkou Na, K, Ca, Mg v přirozených vodách pouze stopové množství (podléhají hydrolýze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů a dále se vylučují jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy)
- Mají komplexotvorné vlastnosti (rozdílná rozpustnost, toxicita, rozdílná schopnost migrace v půdě, rozdílná odstranitelnost z vody)
- Podléhají biochemickým transformacím
- Katalyzují chemické reakce ve vodě

Příklady biochemických transformací

- **Biologická methylace (biomethylace)**

- účast bakterií a fytoplanktonu – přeměna na alkylové sloučeniny (Hg, Sn, As, Se) – některé z nich jsou těkavé a z vodního prostředí se dostávají do atmosféry, rtuť ve formě methylrtuti přechází do potravního řetězce a převážně v této formě se kumuluje ve vodních organismech (vysoce toxická!)
- Onemocnění **Minamata** v Japonsku – vyvolané konzumací ryb s vysokým obsahem methylrtuti

- **Biologická oxidace**

- Fe^{2+} a Mn^{2+} železitými a manganovými bakteriemi – v těle bakterií se hromadí málo rozpustné hydratované oxidy Fe^{3+} a Mn^{4+} , a ty jsou následně vylučovány do vodního prostředí a usazují se nebo sorbují na pevné částice

Katalytické účinky kovů

- Některé kovy působí **katalyticky** na další reakce:
 - např. **nízké koncentrace Cu, Co, Ni aj.** – katalyzují chemickou oxidaci sulfidické síry nebo iontů Fe^{2+} , Mn^{2+} kyslíkem rozpuštěným ve vodě
 - **Cu** – působí katalyticky na chemickou redukci dusičnanů

Rozdělení kovů a polokovů podle jejich hygienické závadnosti

- **Toxické kovy a polokovy:** Hg, Cd, Pb, As, Se, V, Ni, Ag, Zn
- Vykazují **chronickou toxicitu:** Hg, Cd, Pb, As
- Mohou vyvolat akutní i chronická onemocnění: Pb - Lipsko, Hg - Japonsko, Cd - Japonsko
- **Karcinogenní a teratogenní účinky:** As, Cd, Cr⁶⁺, Ni, Be
- **Ovlivnění organoleptických (chuť a barva) vlastností vody:** Fe, Mn, Cu, Zn

Toxické kovy a jejich účinky

Hg, Cd, Pb, As, Se, V, Ni, Ag, Zn

- Inhibují růst organismů a enzymatickou činnost a nepříznivě tak ovlivňují samočisticí pochody ve vodách i na čistírnách OV
- U člověka a zvířat mohou být příčinou akutních i chronických onemocnění

Co ovlivňuje toxicitu kovů?

- **t, pH a celkové složení vody** – tj. faktory, které ovlivňují speciaci (formu výskytu) kovů
 - toxické zejména jednoduché ionty, méně toxické bývají komplexy
 - rozdílnost toxicity u rozdílných oxidačních stupňů
$$\text{Cr}^{6+} > \text{Cr}^{3+}, \text{As}^{3+} > \text{As}^{5+}$$
 - *Rozdílná toxicita jednotlivých forem výskytu kovů souvisí s rozdílnou rychlostí transportu do buněk*
- **Afinita** k vazbě s aminokyselinami, iminoskupinami a thiolovými skupinami (toxicky působí zejména prvky s velkou afinitou k těmto skupinám)

KOVY

– toxicita pro vodní organismy –

- sleduje se hlavně **měď** a **zinek** (toxičtější pro ryby než pro člověka), **pozor na měděné a zinkové potrubí, nádoby (!)**
- dále hliník, železo, nikl
- směsi kovů často synergické účinky
- **MĚĎ**: nejvyšší přípustná konc. 0,001 až 0,01 mg.l⁻¹, příznaky otravy – dýchací potíže, zahlenění
- **ZINEK**: letální konc. 0,01 až 0,1 mg.l⁻¹ (pro lososovité ryby), mimořádně citlivý je plůdek, příznaky otravy podobné jako u mědi

Synergismus x antagonismus

- účinky některých kovů ve směsi neodpovídají prostému součtu, ale jsou silnější x slabší
- **Synergismus** – *účinky se zesilují:*
 - *Ni+Zn, Hg+Cu, Cd+Zn*
- **Antagonismus** – *účinky se zeslabují:*
 - *Ca + některé toxické kovy*

Adsorpce a výměna kovů na tuhých fázích

- V hydrochemii a technologii vody – největší význam adsorpce na hydratovaných oxidech kovů a hydratovaných křemičitanech a hlinitokřemičitanech
- na odstraňování kovů z vodné fáze se podílí kromě srážecích procesů také jejich adsorpce (čiření vody)

Biosorpce a bioakumulace kovů

- **Biosorpce** = zachycování kovů neživou masou mikroorganismů na jejím povrchu
- **Bioakumulace** = zachycování kovů živými organismy
 - a) sorpcí na povrchu
 - b) inkorporací dovnitř buňky

Bioakumulace kovů

- Akumulační (koncentrační) koeficient – udává, kolikrát je obsah kovu v daném organismu větší než v okolní vodě
- Bakterie a řasy (a podobně makrofyta) produkují extracelulární a intracelulární polysacharidy – mají komplexační vlastnosti – vážou různé kovy (na povrchu i uvnitř buněk). Extracelulární polymery se významně podílejí na komplexačních schopnostech přírodních vod
 - Využití makrofyty k dočišťování vody od zbytkových koncentrací kovů
 - Hnědé řasy (chaluhy) produkují polyfenoly – mají rovněž komplexační vlastnosti

Podrobnější informace o vybraných kovech

Sodík a draslík

- Základní kationty přírodních a užitkových vod
- Geneze
 - v zemské kůře rozšířeny zhruba stejně (cca 2,5 hm. %), do vody se uvolňují při zvětrávání některých hlinitokřemičitanů, ze solných ložisek
 - antropogenní zdroj – průmyslové OV (vysolování, výroba draselných a sodných solí, draselných hnojiv), splaškové OV (člověk vyloučí denně 5 g Na a 2,2 g K), zimní údržba silnic (solení)

Výskyt sodíku a draslíku ve vodách

- **Podzemní a povrchové vody** – jednotky až desítky mg.l^{-1}
- **Atmosférické vody** – setiny až desetiny mg.l^{-1}
- **Minerální vody**
 - Na – řádově tisíce mg.l^{-1}
 - K – řádově stovky mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam

- Nejsou hygienicky významné, jejich koncentrace není v podzemních a povrchových vodách limitována
- V pitné vodě – max. 200 mg.l⁻¹ Na (100 mg.l⁻¹ Na kojenecká a stolní voda); vyšší koncentrace Na → nepříznivý vliv na zdravotní stav lidí se srdečními chorobami, hypertenzí a cirhózou jater
- Vysoké koncentrace sodíku při nízkých koncentracích Ca a Mg mohou vést k zasolování půdy

Vápník a hořčík

- Geneze

- V přírodě rozšířeny (v zemské kůře 0,035 hm % Ca a 0,020 hm % Mg)
- Přírodní zdroje – rozkladem hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých, vápence, dolomitu, magnezitu a sádrovce. V podzemních vodách jejich koncentrace závisí na množství CO_2 (vyšší konc. CO_2 zvyšují rozpustnost minerálů)
- Antropogenní zdroje – průmyslové OV (neutralizace vápnem, vápencem, dolomitem, magnezitem, při odkyselování vody)

Výskyt vápníku a hořčíku ve vodách

- V **málo a středně mineralizovaných vodách** – jako jednoduché ionty, ve více mineralizovaných vodách – iontové asociáty
- **Atmosférické vody** – do 1 mg.l⁻¹
- **Podzemní a povrchové vody** – desítky až stovky mg.l⁻¹
- **Pitná voda** cca 50 mg.l⁻¹
- Rozpouštění uhličitanu vápenatého – umožněno CO₂



„Tvrдост vody“

- *Neodpovídá svým významem správnému popisu vlastnosti vody, není v literatuře definována jednotně. Tento termín by měl z odborné literatury postupně zmizet. Z technologického hlediska se jedná o ionty, které se nepříznivě projevují v provozních vodách („tvrdost vody“ určovaly všechny látky, které srážely mýdlo – tedy včetně železa a manganu)*
- V současné době se spíše uvádějí koncentrace konkrétních iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-})

Σ (Ca+Mg) „TVRDOST VODY“

- Σ (Ca+Mg) – koncentrace vápníku a hořčíku v mmol.l^{-1}
- staré nesprávné pojmy: tvrdost vody (celková, přechodná, stálá)
- staré jednotky:
 - 1) německý stupeň ($^{\circ}\text{N}$, dGH, dH - deutsche Gesamtharte): $1^{\circ}\text{N} = 10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaO} = 17,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$
 - 2) francouzský stupeň ($^{\circ}\text{F}$): $1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$
 - 3) anglický stupeň ($^{\circ}\text{Clark}$): $1^{\circ}\text{Clark} = 14,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$
 - 4) americký stupeň (ppm): $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$

Vlastnosti vápníku a hořčíku

- Z hygienického hlediska méně významné
- Vody s velkým obsahem vápníku a hořčíku nevhodné pro přípravu potravin a nápojů, především kávy a čaje
- Pro pitné vody doporučeno: min 30 mg.l⁻¹ Ca²⁺
min 10 mg.l⁻¹ Mg²⁺
- Vody s mimořádně vysokou koncentrací Mg²⁺ a síranů – laxativní účinky
- Vyšší koncentrace Mg²⁺ jsou příčinnou hořké chuti vody
- Vyšší koncentrace vápníku snižují toxicitu některých toxických kovů

Technologické požadavky

- Mimořádné požadavky na koncentraci Ca^{2+} a Mg^{2+} pro napájecí vody pro parní kotle (podle rozmezí pracovního tlaku páry atd. v rozmezí 1 – 200 $\mu\text{mol.l}^{-1}$)

Hliník

Geneze

- **V přírodě** rozšířen ve formě hlinitokřemičitanů (živců, slíd), kamencových břidlic, bauxitu
- **Antropogenní zdroje**
 - OV z výroby papíru, kůže, barviv
 - Do vody přichází též jako koagulační činidlo
 - Vlivem kyselých srážek přechází z půd do vodné fáze

Formy výskytu hliníku ve vodě

- V rozpuštěné formě **v kyselých vodách** převažuje hexaaquahlinitý kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- Při hodnotách **pH < 4,5** převažují **jednoduché ionty Al^{3+}**
- **V neutrálním pH** – hydroxohlinitany, dihydroxohlinitany, trihydroxohlinitany
- **V alkalických vodách** – aniontové hydroxokomplexy
- Hydrolýzou vznikají polynukleární hydroxohlinitany, kladně nebo záporně nabitě

Např. $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]^{2-}$ $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$

- Z polynukleárních komplexů → $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (tuhá fáze) – adsorpční činidla – využití v technologii vody k odstraňování fluoridů z přírodních i odpadních vod

Výskyt hliníku ve vodě

- **Forma**
 - rozpuštěná
 - suspendovaná v koloidní formě
- **Podzemní vody** vč. minerálních – do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ (přirozené pozadí)
- **Minerální vody** – výjimečně přes 1 mg.l^{-1}
- **Pitné vody** upravované čiřením – při správném provozu setiny mg.l^{-1} , při zimním provozu (nízké teploty) i desetiny mg.l^{-1}
- **Povrchové vody** – v acidifikovaných vodách (s vyšším obsahem huminových látek) i $> 1 \text{ mg.l}^{-1}$, vysoké koncentrace také v kyselých vodách (pH cca 3) v okolí nalezišť sulfidických rud – desítky mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam hliníku

- Potenciální neurotoxické účinky (souvislost se vznikem demence Parkinsonova typu, Alzheimerovy choroby – ale dosud nebylo jednoznačně prokázáno)
 - Člověk přijme v potravě cca 20 mg Al za den, z toho ve vodě cca 5 %, rovněž užívání antacid na bázi sloučenin hliníku přivede do těla až 3 g Al za den
- Přípustná koncentrace Al v pitné vodě – $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$, ve stolní a kojenecké vodě $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$
- Konc. Al v podz. vodě nad $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ se posuzuje jako znečištění s možným ohrožením zdraví člověka, nad $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ významné riziko pro člověka a složky životního prostředí

Toxicita hliníku

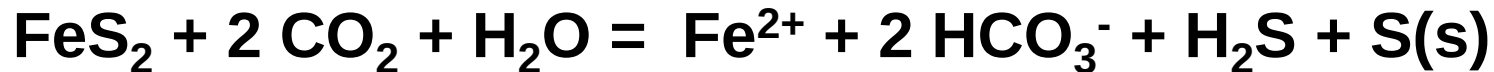
- **Toxicita závisí na formě výskytu** – více toxické jednoduché ionty – závislost na kvalitě vody (málo mineralizované vody a nízký obsah organických látek zvyšují podíl výskytu jednoduchých iontů Al a tím i jeho toxicitu)
- **Toxický pro ryby** – nebezpečí hlavně v kyselých vodách
 - poškození vodních organismů od $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, voda pro chov ryb – max. $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$
- **Fytotoxicita** („kořenový jed“!) – voda pro závlahy – max. 20 mg.l^{-1}

Železo

Geneze

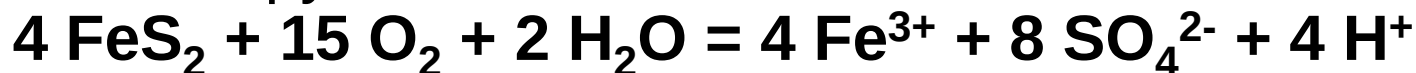
- Obsaženo v pyritu FeS_2 , magnetovci Fe_3O_4 , krevelu Fe_2O_3 (rozpuštění napomáhá přítomnost CO_2 a huminových látek – komplexace)

Rozklad pyritu v anoxických podmínkách:



- Mimořádně vysoké koncentrace – ve vodách s obsahem kys. sírové (vznik – oxidací sulfidických rud – chemické i biochemické procesy za přítomnosti chemolitotrofních mikrobů *Thiobacillus* nebo *Ferrobacillus*)

Oxidace pyritu:



- **Antropogenní zdroje:** OV z mořiren, válcoven, korozní procesy ve vodovodním potrubí

Formy výskytu železa ve vodách

- Závislost na hodnotě pH, oxických podmínkách a výskytu komplexotvorných látek
- Fe^{2+} v bezkyslíkatém prostředí podzemních vod, povrchových vodách u dna nádrží a jezer
- Fe^{3+} ve vodách obsahujících kyslík – rozpustnost dána rozpustností oxidu železitého (červená sraženina $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
- Rozpustnost železa ovlivňuje přítomnost křemičitanů (přidávají se k zamezení vylučování hydratovaných oxidů Fe a Mn), dále přítomnost organických komplexotvorných látek

Výskyt železa ve vodách

- **Formy výskytu železa v hlubokých nádržích a jezerech**
 - **vertikální stratifikace** (v období letní a zimní stagnace) **u dna (hypolimniu)** anoxické podmínky → Fe v rozp. i nerozp. formě (hlavně Fe^{2+}) v koncentracích až desítky mg.l^{-1}

x

u hladiny (v epilimniu) – setiny mg.l^{-1}
 - **jarní a podzimní cirkulace** (promíchání jednotl. vrstev vody) → oxidace na Fe^{3+} , hydrolýza, sedimentace nerozpustných forem, u dna za anoxických podmínek opět redukce

Výskyt železa ve vodách

- **Povrchové vody** – setiny až desetiny mg.l^{-1}
- **Vody z oblastí rašelinišť** – až 1 mg.l^{-1}
- **Podzemní vody** – bez kyslíku Fe^{2+} v desítkách mg.l^{-1}
- **Důlní vody** – až 300 mg.l^{-1}
- **Vody ložisek kamencových břidlic a sulfidových rud** i $> 1000 \text{ mg.l}^{-1}$

Vlastnosti a význam železa

- Způsobuje technické závady; **zbarvuje** papír, textilie, keramické materiály, potraviny – **žlutě až hnědě**
- Negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (od 0,5 mg.l⁻¹)
- Přítomnost Fe je příčinou nadměrného rozvoje železitých bakterií – ucpávání vodovodního potrubí, zápach při jejich odumírání, obohacování vody organickými látkami (potencionální substrát pro další mnohdy nežádoucí mikroorganismy)
- Mezní hodnota pro pitnou, stolní a kojeneckou vodu – 0,3 mg.l⁻¹

Vlastnosti a význam železa

Fe z hlediska chovu ryb

- Fe^{2+} na alkalicky reagujících žábrách oxiduje a hydrolyzuje – vznik nerozpustných sloučenin Fe^{3+} (+ rozvoj železitých bakterií) – zmenšení respirační plochy žaber – poškození a úhyn ryb
- Nejvyšší přípustné koncentrace
 - Pro chov kaprovitých ryb – do $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$
 - Pro chov lososovitých ryb – do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$

Fe z hlediska technologických požadavků

- Pro zásobování průmyslu (např. vlnářský průmysl, vody pro bělení) – do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$

Mangan

Geneze

- Obvykle doprovází železné rudy
- Manganové rudy: burel MnO_2 , braunit Mn_2O_3 , hausmanit Mn_3O_4
- Do vod přechází též z půd a sedimentů
- **Antropogenní zdroje**
 - OV ze zpracování rud, metalurgických závodů,
 - Z chemických provozů, kde se využívá oxidace manganistanem draselným

Formy výskytu manganu

- V nerozpuštěné formě – ox. stupeň II, III a IV
- V redukčních podmínkách – nejstabilnější Mn^{II} , v oxických podmínkách nestabilní
- Manganu bývá ve vodě méně než železa
- Koncentrace ve vodách obvykle nepřekračuje 1 mg.l^{-1}
- Kyselé vody z okolí rudných nalezišť – až 40 mg.l^{-1}
- V hlubokých nádržích – stratifikace obdobná jako u Fe

Vlastnosti a význam manganu

- Nezbytný pro rostliny a živočichy
- Významně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (již od koncentraci $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ – více než železo)
- Podporuje rozvoj manganových bakterií – zarůstání vodovodního potrubí
- Mezní hodnota pro pitnou a stolní vodu – $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$

Měď

Geneze

- Výskyt ve formě sulfidů CuFeS_2 , chalkosin (Cu_2S), hydroxid-uhličitany (malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)
- **Antropogenní zdroje**
 - OV z povrchové úpravy kovů
 - aplikace algicidních preparátů
 - rozpouštění měděného potrubí
 - atmosférické depozice

Formy výskytu mědi

- Snadná komplexace – výskyt ve vodě ve formě hydroxokomplexů $[\text{CuOH}]^+$ $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, dále uhličitanové komplexy, velmi stabilní komplexy s organickými ligandy (humínové látky)

Výskyt ve vodách

- Prosté podzemní a povrchové vody – jednotky až desítky $\mu\text{g.l}^{-1}$
- Pitné vody – jednotky $\mu\text{g.l}^{-1}$
- Agresivní voda stagnující v měděném potrubí – i přes 1 mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam mědi

- Esenciální prvek pro lidský organismus (denně je přijímána s potravou v množství 2 – 5 mg)
- Ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (svíravá chuť)
- Podezření na embryotoxické účinky (mezní hodnota pro kojeneckou a stolní vodu – 0,2 mg.l⁻¹)
- Značně toxická pro vodní organismy (v závislosti na kvalitě vody) – toxicky působí hlavně jednoduchý kation – v případě málo mineralizovaných vod pro chov ryb doporučeny koncentrace < 0,01 mg.l⁻¹, pro lososovité ryby < 5 µg.l⁻¹
- Toxicky působí na sinice a řasy – CuSO₄·5H₂O používán jako algicidní přípravek

Zinek

Geneze

- **Přírodní zdroje**

- rudy sfalerit (ZnS), smithsonit (ZnCO_3)
- běžná součást hornin a půd – v jílech cca 100 mg.kg^{-1} Zn, požadová hodnota v půdách cca 80 mg.l^{-1} Zn

- **Antropogenní zdroje**

- atmosférický spad (spalování fosilních paliv)
- zpracování zinkových rud, z mořírén mosazi, zpracování tuků, povrchové úpravy kovů, nádoby ze zinku (vědra, plechy okapy)
- deponované čistírenské kaly

Formy výskytu zinku

- Jednoduchý ion Zn^{2+} , hydroxokomplexy, karbonatokomplexy, chlorokomplexy, fosfatokomplexy,
- V OV ze zpracování kovů – kyanokomplexy, aminokomplexy

Výskyt ve vodách

- Prosté podzemní a povrchové vody – 5 - 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$
- Průměrné pozad'ové hodnoty až do 150 $\mu\text{g.l}^{-1}$
- Ve vodě stagnující v zinkových nádobách až 5 mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam zinku

- Esenciální stopový prvek pro lidi, zvířata i rostliny – doporučený denní příjem pro dospělé 10 – 20 mg (jeho deficit může být zdrojem různých zdravotních potíží)
- Koncentrace 30 mg.l⁻¹ se považuje za prahovou hranici toxicity pro lidi
- V koncentracích 5 – 10 mg.l⁻¹ se projevuje svíravou chutí vody

X

- **Toxický pro ryby!!** (zvláště pro **lososovité!**) – koncentrace Zn ve vodě by neměla přesahovat **1 µg.l⁻¹!!**

Kadmium

Geneze

- Cd doprovází Zn v rudách (při zpracování rud přechází do OV a do atmosféry)
- **Antropogenní zdroje**
 - fosforečnanová hnojiva (mohou obsahovat až $170 \mu\text{g.kg}^{-1}$), čistírenské kaly (v sušině až $1\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$)
 - OV z galvanického pokovování, výroby baterií
 - Součást některých pigmentů a slouží jako stabilizátor některých termoplastů PVC

Formy výskytu kadmia

- Obdobné jako u zinku

Výskyt ve vodách

- Doprovází Zn, ale v menších koncentracích
- V podzemních vodách – do $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ přirozené pozadí

Vlastnosti a význam kadmia

- **Není esenciálním prvkem pro organismy**, patří mezi **nebezpečné jedy** (v pořadí podle toxicity 2. místo – za rtutí)
- Značně se kumuluje v biomase, dlouhou dobu přetrvává v organismu – netvoří alkylderiváty – detoxikace je pomalá
- Zesiluje toxické účinky jiných kovů (např. Zn a Cd – synergismus)

Vlastnosti a význam kadmia

- Onemocnění vyvolané kadmiem **itai itai** – popsáno v Japonsku (Cd se ukládá v kůře nadledvinek, způsobuje dekalcifikaci kostí, poškozování ledvin, zpomaluje růst a dochází k bolestivému zkracování), předpokládají se i karcinogenní účinky při jeho vdechování
- Vysoce toxický pro vodní organismy (již v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$)
- Mezní hodnota pro pitnou vodu – $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, ve stolní a kojenecké vodě $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$

video: <https://www.youtube.com/watch?v=bQ8dbx8CXM4> (od 3:20)

Rtut'

Geneze

- hlavní ruda – rumělka (HgS) – doprovází další sulfidické rudy
- **Antropogenní zdroje**
 - atmosférické vody kontaminované spalováním fosilních paliv
 - OV z organických výrob (sloučeniny Hg využívány jako katalyzátory)
 - z rudných úpraven, některé pesticidy
 - sedimenty, které jsou ve styku s kontaminovanou vodou

Formy výskytu rtuti

- Elementární rtuť, Hg^{2+} , hydroxokomplexy, chlorokomplexy, alkylmerkurislučeniny, především methylderiváty (methylmerkurichlorid – CH_3HgCl), dimethylruť $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$
- V tuhé fázi – HgS (srážení v sedimentech imobilizace Hg v anaerobních podmínkách)

Výskyt ve vodách

- Přirozené pozadí $1 \mu\text{g.l}^{-1}$

Vlastnosti a význam rtuti

- Ve vodách podléhá **chemickým** i **biochemickým** změnám (oxidace, redukce, transformace z organicky na anorganicky vázanou a opačně)
- **Methylace** (probíhá též u **As, Se, Sn**, ale **ne u Cd!**) – probíhá zejména v sedimentech za anaerobních podmínek
- **Demethylační reakce** – rozklad alkylderivátů Hg na anorganické sloučeniny – rychlá sorpce v biomase a sedimentech, vazba do komplexních sloučenin → koncentrace methylderivátů ve vodě – o řád nižší než celkové rtuti

Vlastnosti a význam Hg

- Do lidského organismu se Hg dostává s potravou, kumuluje se v játrech, ledvinách a mozku, schopnost kumulace má především organicky vázaná rtuť. Při otravě dochází k vážným poruchám CNS (nemoc **Minamata** – Japonsko)
- Hg má jeden z nejvyšších akumulčních koeficientů – u některých organismů dosahuje hodnot až $10^5 - 10^6$ (v zátoce Minamata – ve vodě $0,1 - 1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ – v rybím mase nalezeno cca 50 mg.kg^{-1})
- Mezní hodnota pro pitnou vodu $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, pro kojeneckou a stolní vodu $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$

video: <https://www.youtube.com/watch?v=ihFkyPv1jtU>

„Bláznivý kloboučník“ („as mad as hatter“)



Olovo

Geneze

- Nejrozšířenější rudou – galenit (PbS) – ten nepodléhá chemické a biochemické oxidaci, a proto se Pb málo hromadí ve vodách
- **Antropogenní zdroje**
 - dříve – výfukové plyny motorových vozidel (tetraethylolovo)
 - olověné vodovodní potrubí – v dnešní době již bezvýznamný zdroj
 - OV ze zpracování rud, barevné metalurgie, z výroby akumulátorů a ze sklářského průmyslu (součást glazur)

Formy výskytu ve vodách

- Jednoduchý ion Pb^{2+} (v kyselé oblasti), karbonatokomplex $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$ – v neutrální a slabě alkalické oblasti, hydroxokomplexy – v alkalické oblasti
- V přírodních vodách výskyt Pb limitován hlavně rozpustností $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$

Výskyt olova ve vodách

- Podzemní vody – přirozené pozadí – $20 \mu\text{g.l}^{-1}$
- V pitných vodách – povrchového původu průměrně $9 \mu\text{g.l}^{-1}$, podzemního původu – $15 \mu\text{g.l}^{-1}$
- OV z oprav akumulátorů – jednotky až stovky mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam olova

- Vysoký akumulační koeficient (cca 10^5) – významně se hromadí v sedimentech a kalcích i v biomase mikroorganismů
- Toxicita spočívá ve schopnosti Pb tvořit silnou vazbu s thiolovými skupinami ($-SH$), které jsou součástí některých enzymů → inhibice tvorby hemoglobinu, negativní vliv na červené krvinky a na nervový systém (chronické otravy olovem ze závadné pitné vody prokázány v Lipsku, Teplicích)
- Mezní hodnota pro pitnou vodu $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$
- Kojenecká a stolní voda – $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$

Arsen

Geneze

- Arsenopyrit (FeAsS), auripigment (As_2O_3) v malých množstvích doprovází téměř všechny sulfidické rudy. Zvětráváním a vyluhováním se dostává do podzemních i povrchových vod. As doprovází fosfor → obsažen i ve fosfátových pracích prostředcích (cca až $13 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ As}$)
- **Antropogenní zdroje**
 - spalování fosilních paliv, elektrárenské popílký
 - důlní vody, hutní a rudný průmysl
 - koželužny, aplikace insekticidů a herbicidů

Formy výskytu arsenu ve vodách

- V oxidačním stupni III a V, též organicky vázaný
- Oxidace As^{3+} na As^{5+} velmi pomalá
- Tvorba methylderivátů (methylarsinů)

Výskyt ve vodách

- Běžná součást povrchových i podzemních vod – jednotky až desítky $\mu\text{g.l}^{-1}$ přirozené pozadí do $5 \mu\text{g.l}^{-1}$
- Minerální vody – (Karlovy Vary) – $150 \mu\text{g.l}^{-1}$
- OV z velkoprádlen $100 \mu\text{g.l}^{-1}$, v důlních vodách i $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$

Vlastnosti a význam arsenu

- Značná schopnost kumulace v sedimentech, v rybách se příliš nehromadí
- As se sorbuje na hydratovaných oxidech Fe a Al
- As – značně jedovatý (sloučeniny As^{3+} více toxické než As^{5+}) – vyšší koncentrace As ve vodě → chronická onemocnění, As patří mezi inhibitory biochemických oxidací, prokázány i karcinogenní účinky (prokazuje se ve vlasech)
- Mezní hodnota v pité vodě – $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, ve stolní a kojenecké vodě – $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$
- V Asii, zejména Bangladéši, velký problém s vysokými koncentracemi As v podzemí vodě

video: <https://www.youtube.com/watch?v=clwHIKIR-aU>

Chrom

Geneze

- Minerál – chromit (FeCr_2O_4)
- **Antropogenní zdroje**
 - OV z metalurgického průmyslu, povrchové úpravy kovů
 - Kožedělného průmyslu textilního průmyslu,
 - Inhibitory koroze, vody z hydraulické dopravy popílků

Formy výskytu chromu

- Cr^{III} , Cr^{VI}
- Cr^{III} – v rozpuštěné formě – jednoduchý ion (může převažovat jen v silněji kyselém prostředí při $\text{pH} < 3,5$, při $\text{pH} 6 - 8$ – hydroxokomplexy Cr^{3+})
- Cr^{III} – značná komplexační schopnost – jako ligandy se uplatňují sírany, fluoridy, amoniak, kyanidy aj.
- Cr^{VI} - převážně CrO_4^{2-} , HCrO_4^- dobře rozpustná forma, při odstraňování z vody se musí redukovat na Cr^{III}

Výskyt ve vodách

- Obvykle do $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (tj. i mezní hodnota pro pitnou vodu)
- Přírodní pozadí v podzemních vodách – $1-3 \mu\text{g.l}^{-1}$
- Průmyslové OV – jednotky až desítky mg.l^{-1}

Vlastnosti a význam chromu

- Cr^{III} se sorbuje na hydratovaných oxidech Fe, Al, Mn – zejména v alkalickém prostředí
- Cr^{VI} – adsorpce méně významná (proto snáze migruje v horninovém prostředí)
- Cr patří mezi esenciální mikroprvky, podílí se na regulaci hladiny glukózy v krvi a na syntéze nukleových kyselin
- Ve vyšších koncentracích je toxický (pro živočichy, rostliny a bakterie), zejména Cr^{VI} (účinky genotoxické, karcinogenní), pro ryby toxičtější Cr^{III}
- Negativně ovlivňuje chuť a barvu vody

Vlastnosti a význam chromu

- Nejvyšší přípustná hodnota pro pitnou vodu – 0,05 mg.l⁻¹, pro kojeneckou a stolní vodu 0,025 mg.l⁻¹
- Doporučená koncentrace pro chov ryb < 0,05 mg.l⁻¹ Cr^{VI}

Otázky

1. Které kovy se běžně vyskytují ve vyšších koncentracích ve vodách?
2. Které formy kovů se vyskytují v rozpuštěné formě?
3. Jak se posuzuje zatížení vodního prostředí kovy?
4. Vysvětlete pojem „esenciální kovy“ a vyjmenujte alespoň 7 z nich.
5. Které procesy vyvolávají změny koncentrací kovů rozpuštěných ve vodě (vyjmenujte a vysvětlete)?
6. Uveďte alespoň 3 příklady remobilizačních procesů a 3 příklady imobilizačních procesů.
7. Rozdělte kovy podle možných účinků na organismus a uveďte příklady.
8. Které faktory ovlivňují toxicitu kovů?

Otázky – pokračování

9. Vysvětlete pojem synergismus a antagonismus v souvislosti s toxicitou kovů.
10. Vysvětlete pojem akumulární (koncentrační) koeficient.
11. Uveďte význam alkalických kovů a kovů alkalických zemin ve vodě.
12. Uveďte přírodní a antropogenní zdroje vápníku a hořčíku ve vodách.
13. Napište rovnici rozpouštění uhličitanu vápenatého ve vodě.
14. Z jakého důvodu je „tvrdost“ vody nesprávný pojem?
15. Jakým vhodnějším způsobem se v současné době vyjadřuje (kterými parametry kvality vody)?
16. Význam vápníku a hořčíku ve vodách.
17. K čemu se používají sloučeniny hliníku ve vodohospodářské praxi?

Otázky – pokračování

18. Vysvětlete pojem fytotoxicita.
19. Jak ovlivňuje přítomnost organických látek ve vodě rozpustnost kovů a jejich toxicitu pro vodní organizmy?
20. Co vzniká rozkladem pyritu ve vodě v anoxických podmínkách?
21. V jakých podmínkách se ve vodě vyskytuje železo v rozpuštěné formě (Fe^{2+})?
22. Proč jsou vody z rašelinišť bohaté na železo?
23. Z jakého důvodu je limitován obsah železa ve vodě?
24. Jak působí železo na ryby?
25. Přírodní a antropogenní zdroje mědi ve vodě.

Otázky – pokračování

- 26. Význam mědi ve vodě.
- 27. Přírodní a antropogenní zdroje zinku ve vodě, jaká je nejvyšší přípustná koncentrace zinku pro ryby?
- 28. Který kov vyvolal onemocnění minamata?
- 29. Jaký je mechanismus toxického působení olova na organismus?
- 30. Z jakého důvodu je limitován obsah manganu v pitné vodě?
- 31. Toxicita zinku pro ryby.
- 32. Jaké jsou účinky kadmia na organismus?
- 33. Jaký je význam a toxicita chromu?