

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

## Vybrané typy environmentálních polutantů

(01\_01)

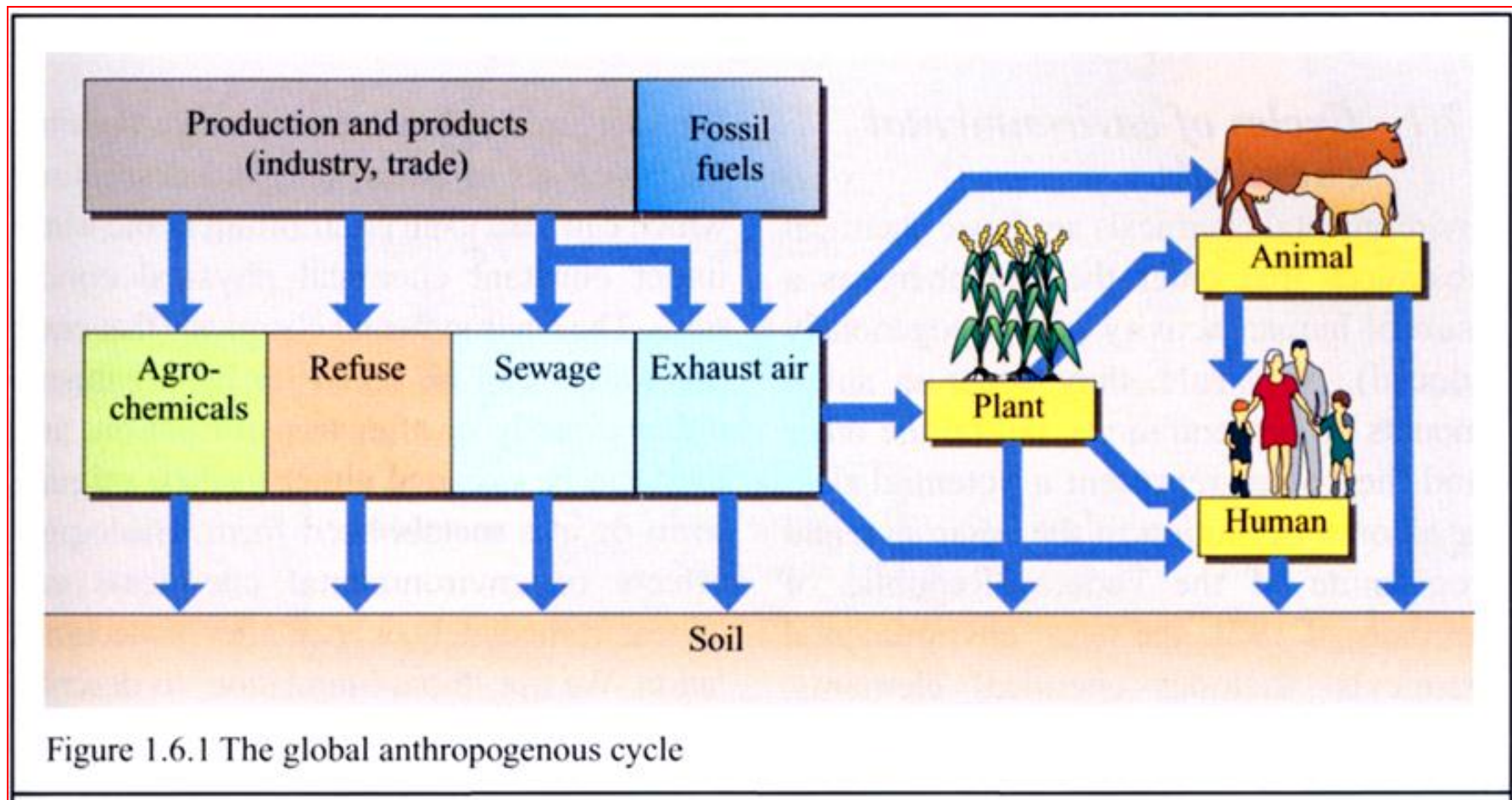
### Těžké kovy (HMs) – osud, vlastnosti

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>**

# Globální antropogenní cyklus



# Cyklus environmentálních chemikálií

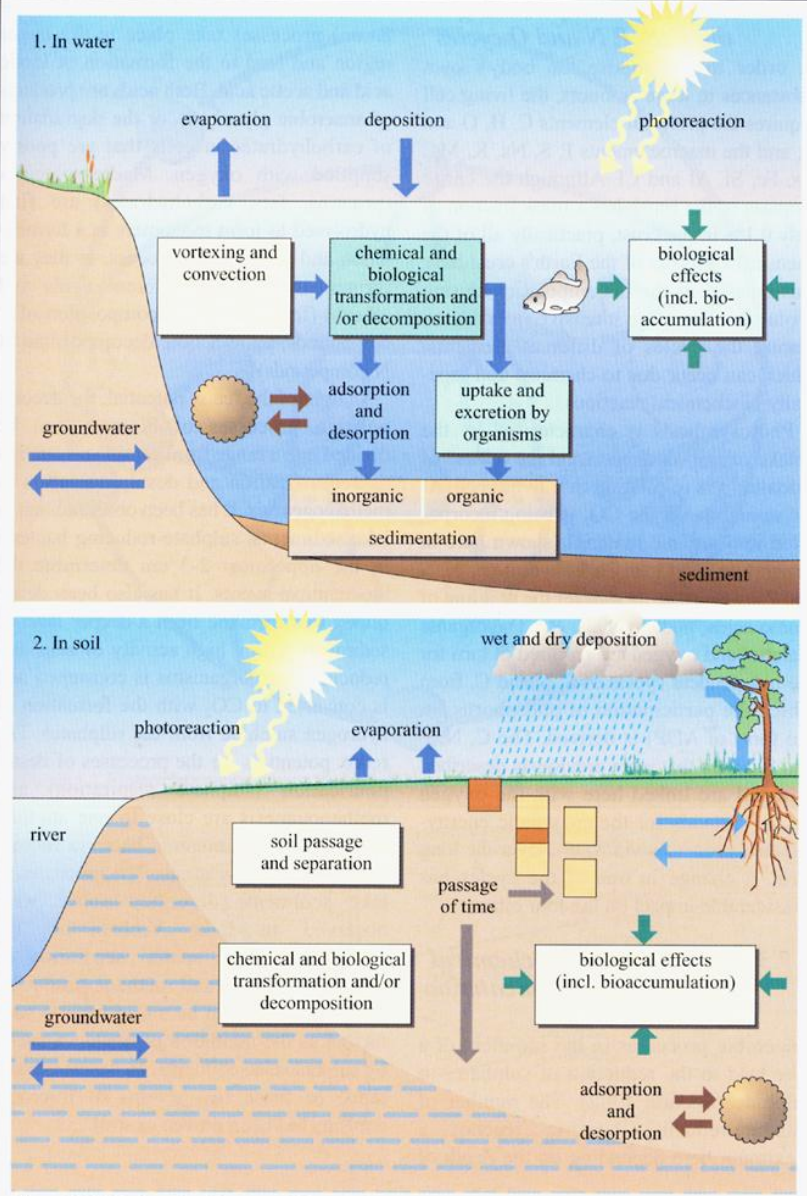


Figure 1.7.1 Cycles of environmental chemicals



# Osud polutantů v ekosystémech

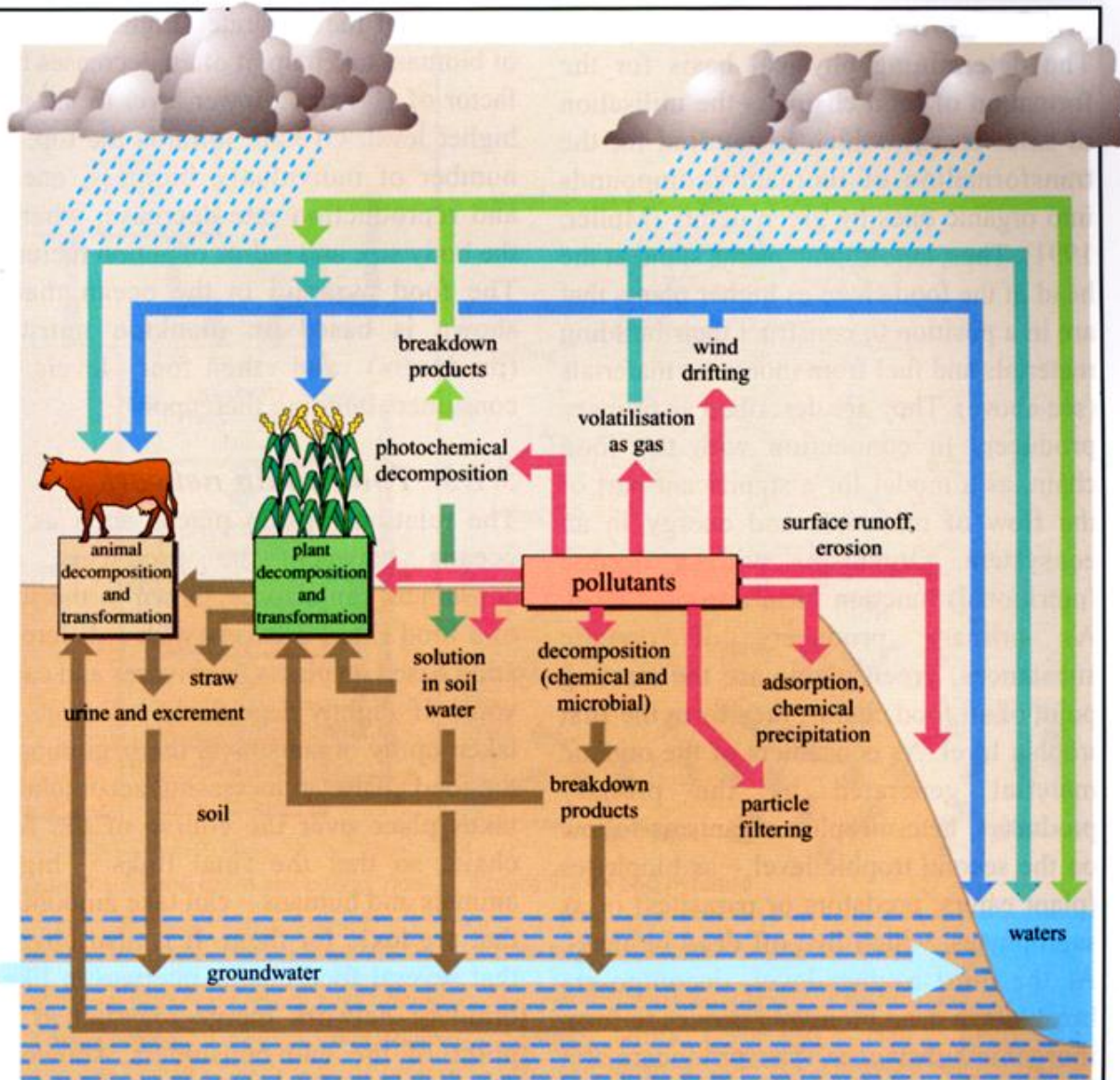
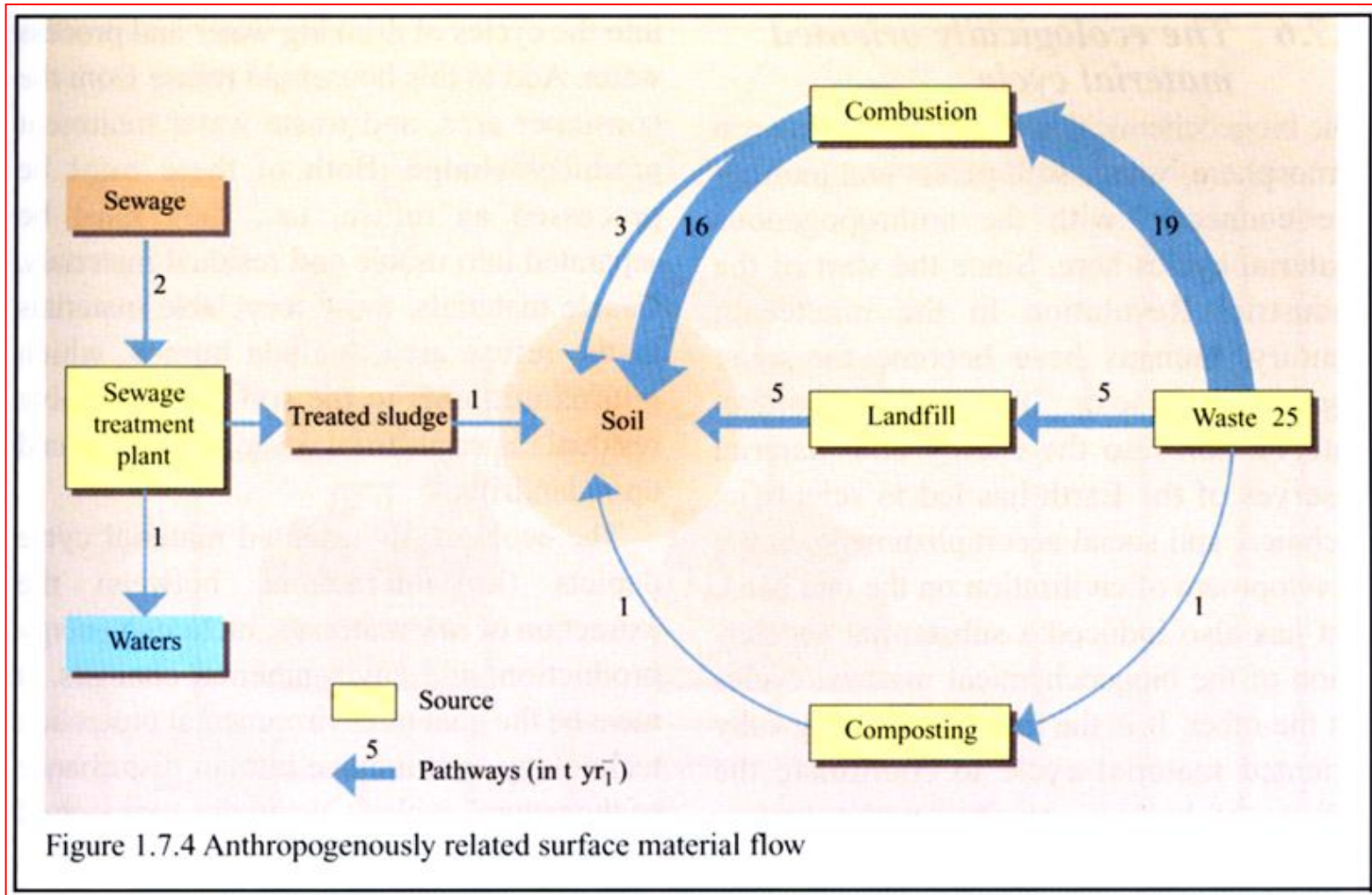


Figure 5.1.1 Pollutant pathways in ecosystems

# Antropogenní povrchový tok látek





# Cykly hmoty spojené s prostředím

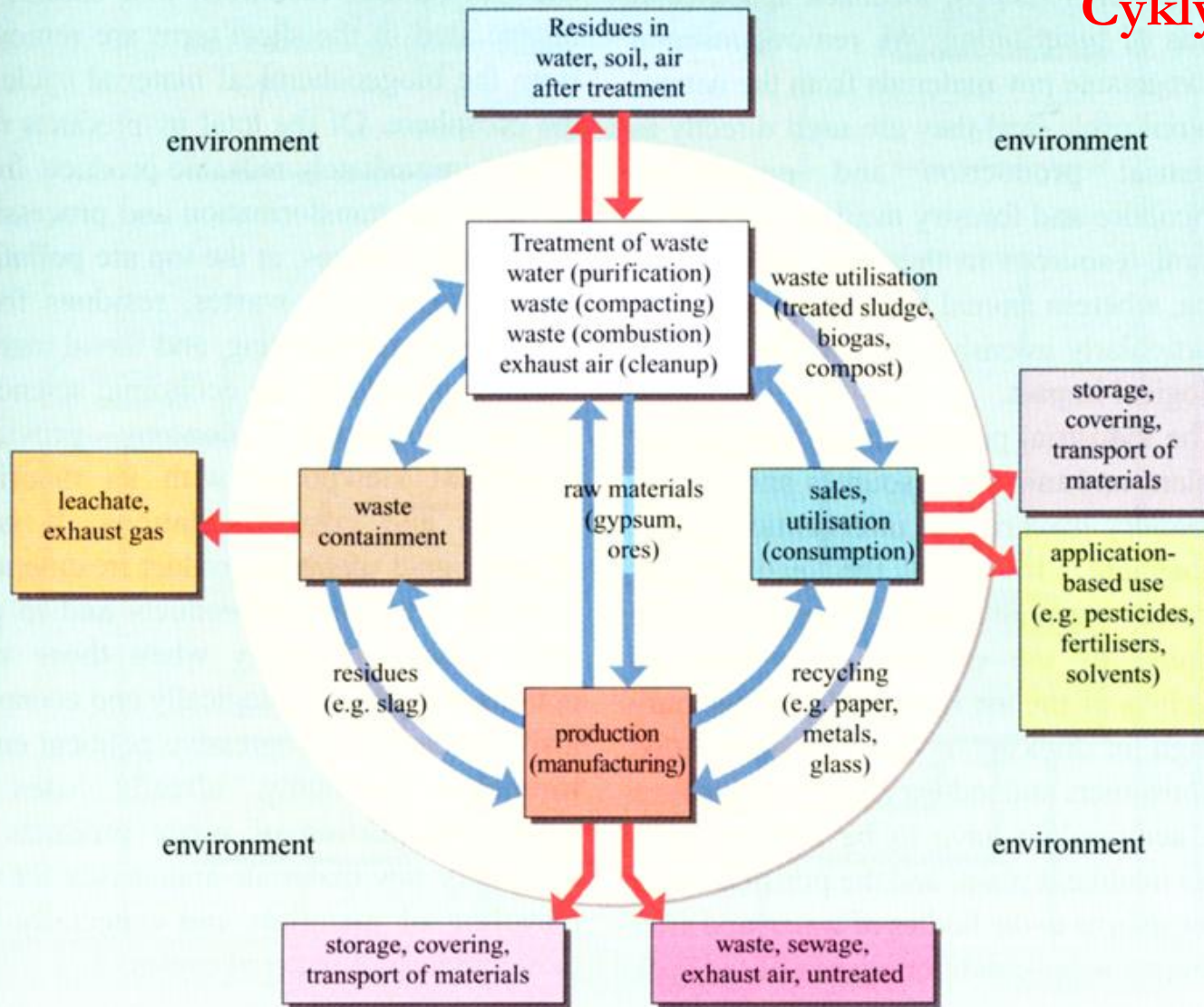
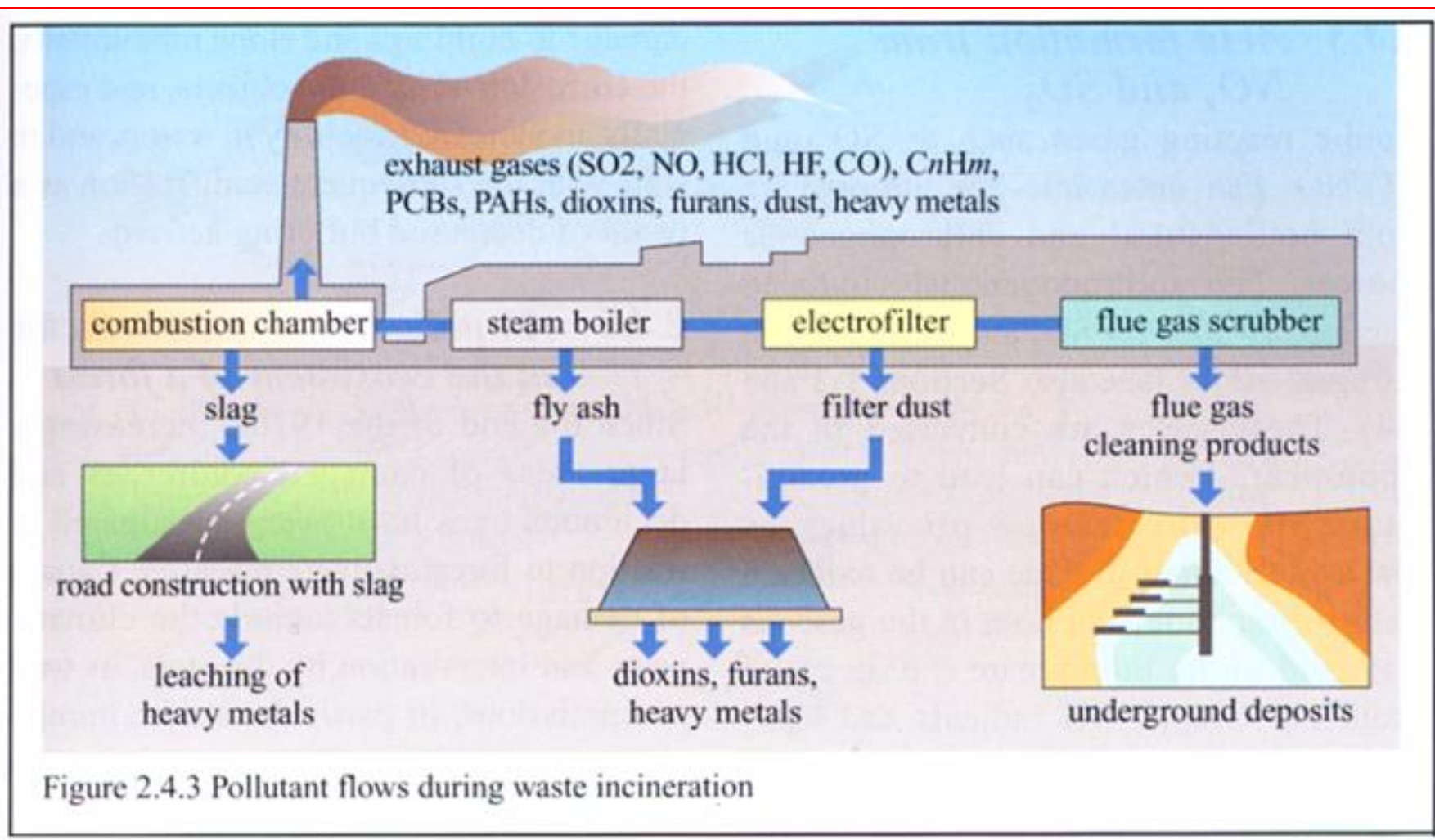


Figure 1.7.5 Material cycles with links to the environment

# Toky polutantů ze spalování odpadů



# Toxické (těžké) kovy

Jedna z nejrizikovějších skupin znečišťujících ovzduší i další složky prostředí vzhledem k jejich toxicitě, event. genotoxicitě

Periodická tabulka – 115 prvků

Výskyt v přírodě – 90, z nich kovů – 80

Polokovy, metaloidy – B, Si, Ge, As, Sb, Te

Nekovy – 11 – C, P, S, Se, Cl, Br, I...

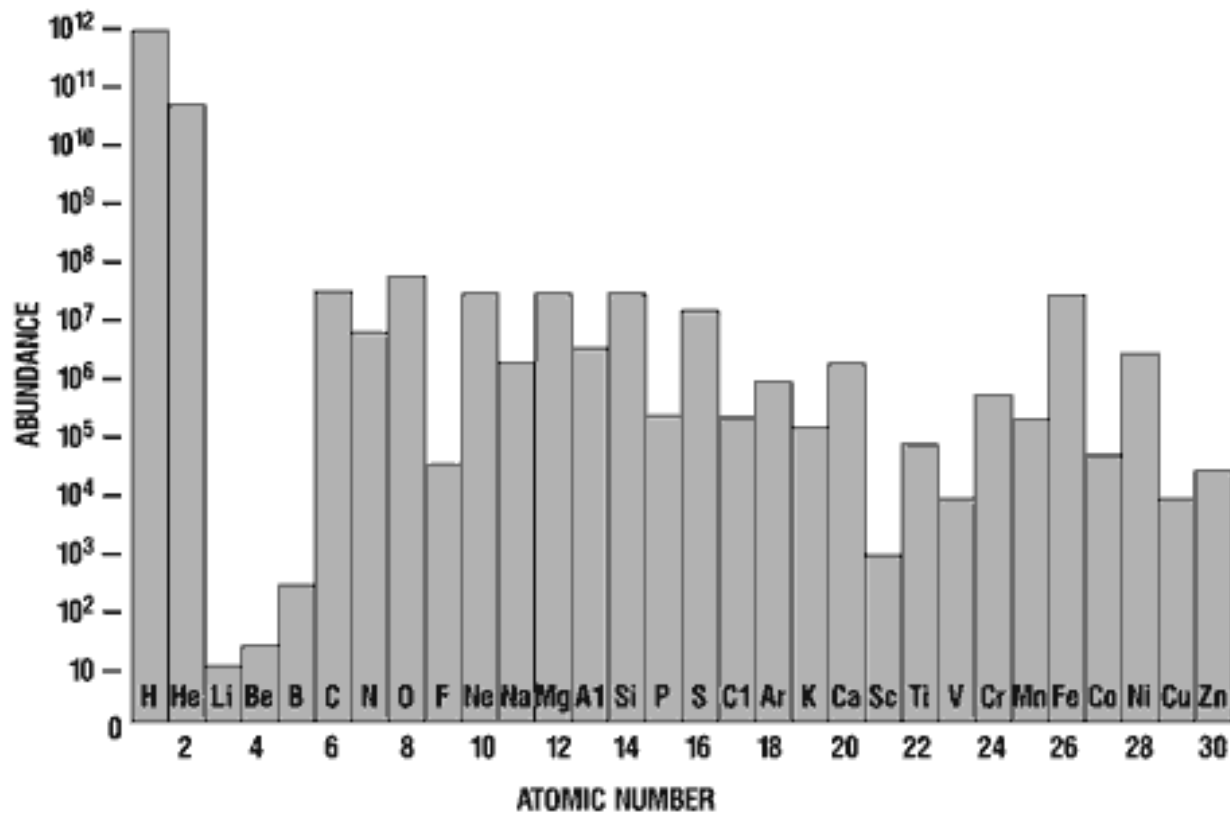
Vzácné plyny...

Dominantní kov v zemské kůře – Al



# Toxické (těžké) kovy

## Relative Abundances of the Elements in the Universe



# Toxické (těžké) kovy

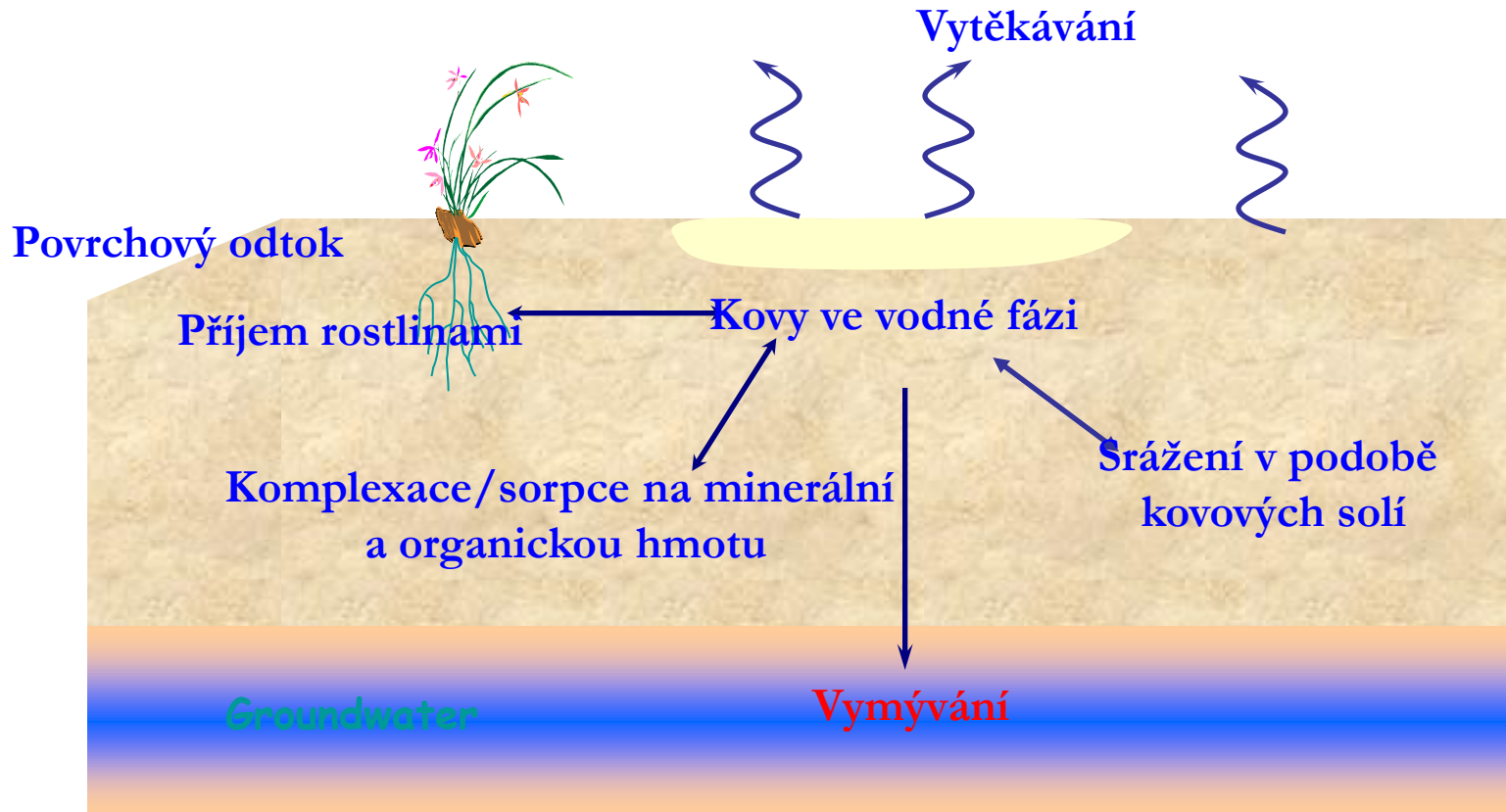
## Esenciální kovy:

- ↪ Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo a W
- ↪ Toxické účinky se projevují při vyšších koncentracích

## Toxické kovy:

- ↪ Neznámé biologické funkce
- ↪ Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Al, As

# Kovy v prostředí





# Toxické (těžké) kovy

Pojem **těžké kovy** není zcela ustálený, neboť běžně používané hmotnostní kritérium (měrná hustota  $> 5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) neplatí pro kovy jako je hliník nebo selen.

Vhodnější je označení **toxické kovy**.

Málo řešenou problematikou je v případě kovů otázka **speciací a organokovových sloučenin**.

Například pokud jde o organokovové sloučeniny, informace o stavu kontaminace prostředí jsou v ČR jen kusé, většinou omezené jen na tetraalkylolovnaté sloučeniny v souvislosti s používáním organických sloučenin olova jako antidetonátorů v dopravě ev. na některé sloučeniny používané jako pesticidy.

# Toxické (těžké) kovy

Těžké kovy nemohou být z prostředí odstraněny, ovlivněna může být pouze ta část environmentálního množství vázaná na antropogenní aktivity.

Kovy tedy ve srovnání se skupinou persistentních organických polutantů schopných bioakumulace, můžeme podobně označit za **za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem.**

# Toxické (těžké) kovy

Existují různé škály nebezpečnosti kovů, většinou jako nejnebezpečnější environmentální kontaminant se uvádí rtuť:

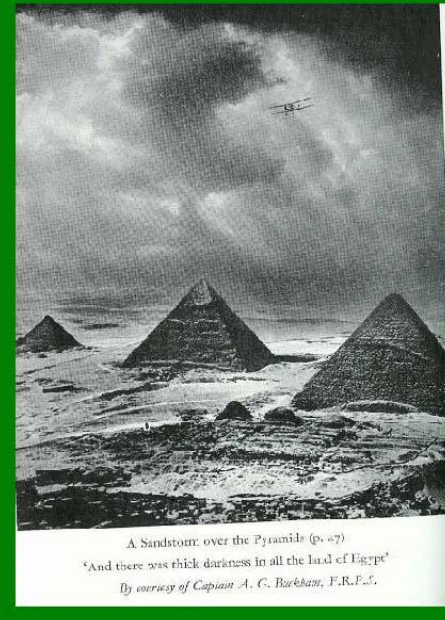
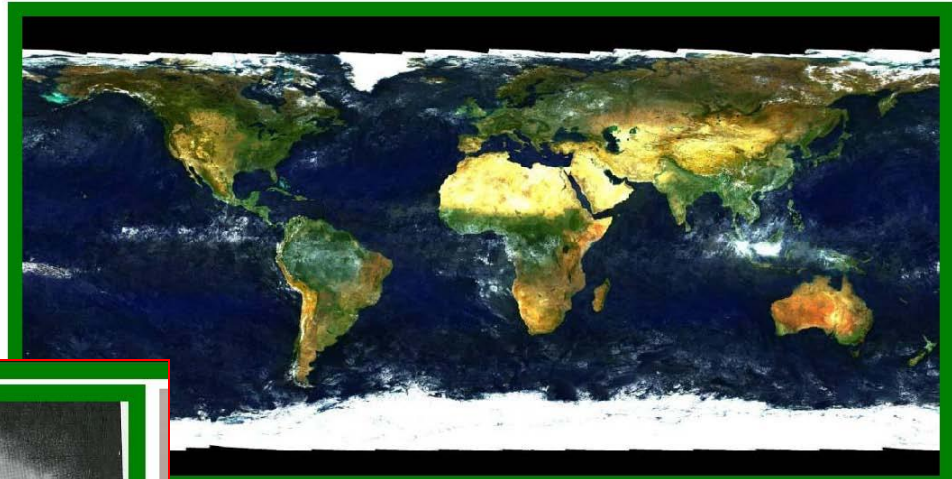
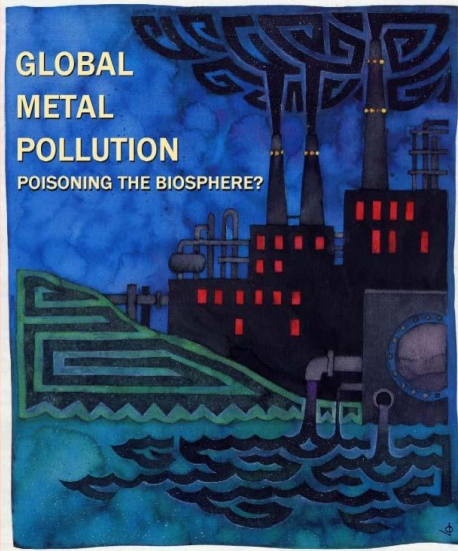
Hg >> Cr ~ V > Tl > Mo >> Cu > Co > Cd > Ni >> Pb >> Zn



# Zdroje kovů

- ↪ Těžba
- ↪ Metalurgie
- ↪ Splachy z městských aglomerací (koroze, různé produkty – Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg...)
- ↪ Textilní barviva
- ↪ Výtoky ze skládek
- ↪ Zemědělské splachy (půdy, hnojiva, pesticidy – Hg, As, Ni, Cu, Zn, Cd..)

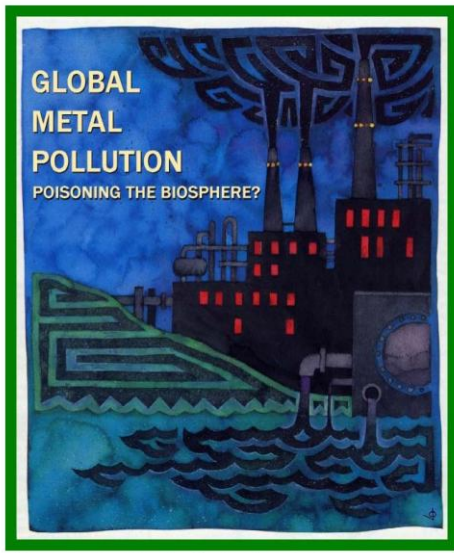
# Přírodní archiv historie kontaminace prostředí (kovy, prach) - rašeliniště



Dust Storm, Egypt

Asian Dust Episode

# Přírodní zdroje prachu a kovů



Hawai



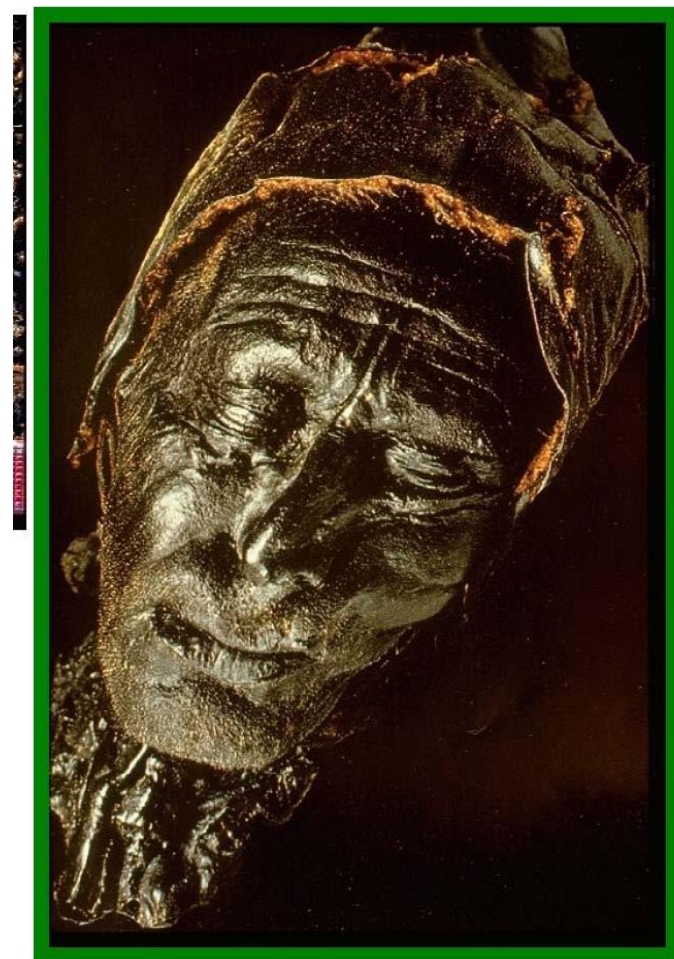
Etna



Vesuv



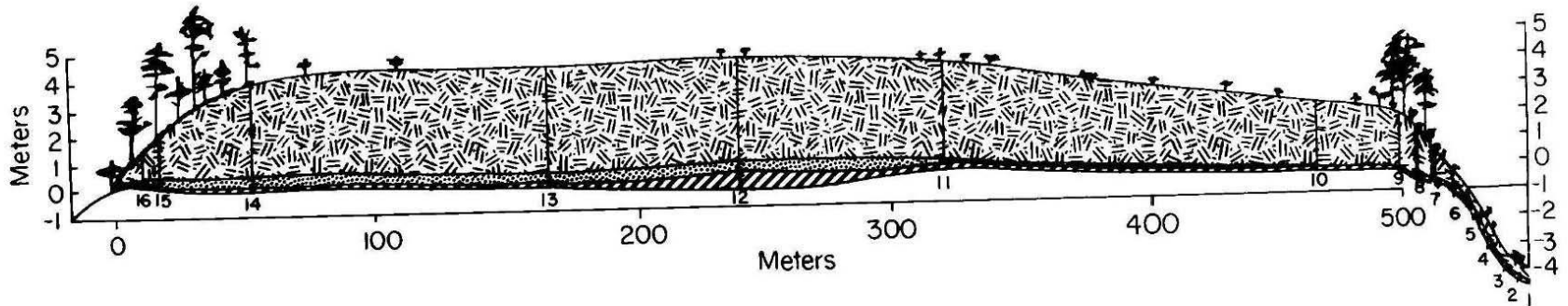
# Co je to rašelina ???



Rašelina – částečně rozložená organická hmota nalezená v bezvodých waterlogged prostředích (zejména fosilní rostlinné hmoty)

# Rašelinové močály

“ombrotrophic” = nourished by the air

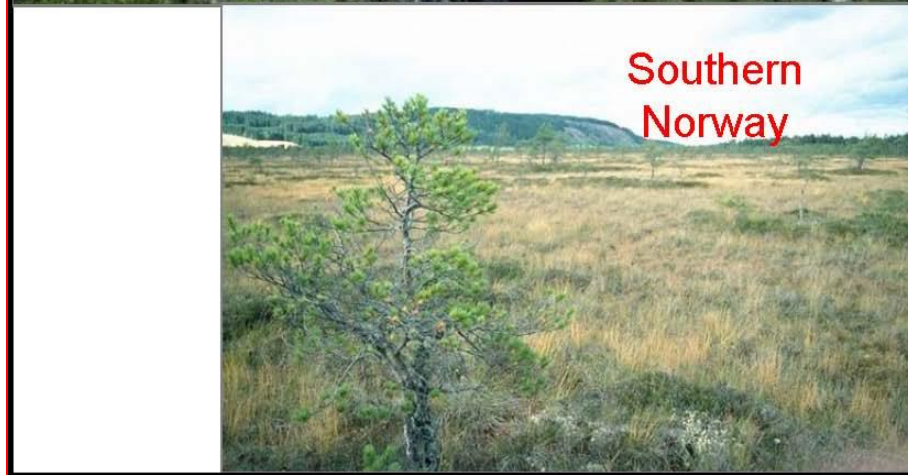


Rašelinové močály – povrchové vrstvy uložené nad úrovní okolní půdy

Kovy pocházejí výlučně z atmosféry



# Rašelinové močály

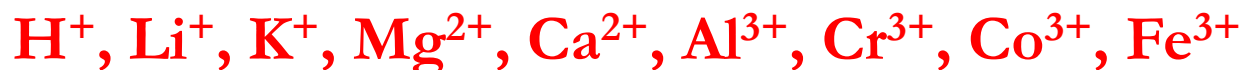


# Rašelínové močály



# Klasifikace kovů na základě reaktivity nebo vazebných vlastností

1. **TŘÍDA – A kovy** (tvrdé Lewisovy kyseliny, tvrdé akceptory – formy kovů přijímající elektronový pár)



Vazebné preference:



Silné komplexy (N, O, F), relativně slabé elektrostatické vazby, změny entropie dominují nad enthalpií v energii reakcí.

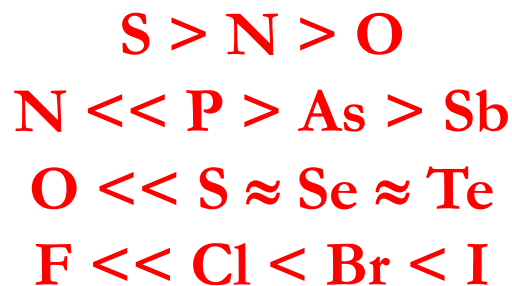


# Klasifikace kovů na základě reaktivity nebo vazebných vlastností

## 2. TŘÍDA – B kovy (měkké Lewisovy kyseliny, měkké akceptory):



### Vazebné preference:



Silné kovalentní vazby, změny entalpie dominují v energetické bilanci reakce.

# Klasifikace kovů na základě reaktivity nebo vazebných vlastností

## 3. TŘÍDA – hranice mezi třídou A a B



Tvrdé kovy ovlivňují jiné tvrdé kovy a měkké ovlivňují měkké.

# Formy výskytu kovů v prostředí

- ↪ Volné kovy
- ↪ Jednoduché komplexy s anorganickými ligandy (vodní prostředí)
- ↪ Cheláty s vícevazebnými organickými ligandy (přírodními, antropogenními)
- ↪ Sorbované na tuhé povrchy

# Kritéria pro potenciálně nebezpečné kovy

- ↪ Toxicita ve vyšších koncentracích
- ↪ Neesenciální pro životní procesy
- ↪ Biomethylace
- ↪ Bioakumulace s věkem
- ↪ Biochemická aktivita
- ↪ Environmentálně stabilní, nedegradabilní
- ↪ Environmentálně mobilní v biogeochemických cyklech
- ↪ Široké rozmezí toxicity s věkem nebo genotypy
- ↪ Netvoří stabilní inertní sloučeniny
- ↪ Velký nárůst v prostředí během posledních 100 - 300 let

# Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

## CHEMICKÉ LÁTKY

Anorganické

Organické (sloučeniny C)

Kovy, metaloidy, kovové  
sloučeniny

Organické sloučeniny  
Organokovové sloučeniny



# Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

**Kovy** – prvky, jež mají tendenci předávat elektrony z vnějších orbitů jiných prvkům za vzniku stabilních elektronových konfigurací (elektrická vodivost).

**Kovy** – prvky v periodické soustavě nalevo od linie B – At, jiné vazby než u organických látek.

Vzorce:

Anorganické:

Kov – M

Kovové ionty –  $Mn^+$

Kovové sloučeniny –  $M_xA_y$  (A = anion)

Organické:

sloučeniny:  $C_xH_yZ_a$

(Z = X, O, A, P..)

# Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

**Kovy** – převážně iontové sloučeniny, vysoce polární vazby, vyšší koordinační číslo a vyšší variabilita oxidačních stavů než u OL.

Rozdíly v chemických vlastnostech AL a OL vedou k rozdílům v jejich chování v prostředí především pokud jde o biodegradaci/persistenci a bioakumulaci/ bioobohacování.

Kovy i řada OL mohou být persistentní.

**Ale: kovy** – mohou v prostředí měnit oxidační stav, ale ne svou podstatu - jsou nedegradabilní.

# Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

**Některé OL – obtížně rozložitelné (persistentní OL) – rychlost jejich degradace (abiotické nebo biotické) vyjádřená poločasem života může být nízká, ale může po určité době za daných podmínek vést k postupnému odbourávání látky.**

**Poločas života nejde aplikovat u kovů – jsou persistentní, ale nedegradabilní (výjimka – radionuklidy).**

# Srovnání biodostupnosti

**Organické látky** – biodostupnost limitována sorpcí, velikosti molekuly (prostupnost); komplexy OL nebo OL sorbované nemohou procházet přes membrány a tedy nedojde k bioakumulaci a toxickým vlivům.

Vznik komplexů nebo sorpce OL závisí na hydrofóbitě, lipofilitě a velikosti molekuly a na přítomnosti/ nepřítomnosti reaktivních funkčních skupin.

# Srovnání biodostupnosti

Příjem OL je možné predikovat z hodnot  $K_{OW}$  (simuluje distribuci lipofilních OL v tukových (lipidických) tkáních organismů – není použitelný pro hodnocení bioakumulace a/nebo bioobohacování kovů, jež se kumulují jinými mechanismy.

**Kovy** - jsou ovlivňovány polárními nebo iontovými vlastnostmi a jejich příjem je řízen jejich chemickou formou (speciací) a vlastnostmi okolního prostředí.



# Faktory ovlivňující formu výskytu kovů ve vodném roztoku

## Fyzikálně-chemické podmínky:

Všeobecné: iontová síla, T, pH, Eh

## Specifické podmínky vazby ligandu:

- ↪ koncentrace a povaha anorganických ligandů – alkalita ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ),  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  (anoxické vody),  $\text{CN}^-$  (průmyslové odpadní vody),
- ↪ koncentrace a povaha organických chelatačních činidel – DOC, huminové látky, přírodní organické kyseliny, peptidy, polyaminokyseliny,
- ↪ koncentrace a povaha suspendovaných sedimentů s povrchovými místy vhodnými pro vazbu kovů

# Faktory ovlivňující formu výskytu kovů ve vodném roztoku

## Čas:

- ↪ roztoky nemusí být v termodynamické rovnováze
- ↪ výměnné reakce ligandů mohou být velmi pomalé, rychlost závisí na pH, tvrdosti, povaze ligandu, vodní výměnné rychlosti kovů
- ↪ redox reakce mohou být také pomalé – některé závisí na pH (oxidace  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )
- ↪ může docházet k fotoindukovaným redoxním reakcím udržujícím nerovnovážné podmínky.

# Faktory ovlivňující formu výskytu kovů ve vodném roztoku

**Kovy** – jsou - na rozdíl od řady synteticky připravených OL – přírodního původu, mnohé jsou esenciální pro živé organismy – 27 prvků (Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mo, Se, Sn, Zn).

**Deficience** může způsobovat vážné poruchy až smrt – většina organismů je potřebuje k životu, růstu, reprodukci.

**Esenciální optimum** – často velmi úzké, nízké koncentrace.

# Faktory ovlivňující formu výskytu kovů ve vodném roztoku

## Kovy:

- ↪ známé jako esenciální,
- ↪ s metabolickými vlivy, ale nejsou nepostradatelné,
- ↪ široce přítomné v živých organismech, ale jako nahodilé kontaminanty.

Řada z nich je **esenciální** v nízkých koncentracích, ale **toxické** ve vyšších.

Problémy však mohou být také s **deficiencí – esencialita** – optimální podmínky pro život.

# Osud a toxicita kovů v prostředí

**Toxicita** – závisí na osudu v prostředí.

**Osud kovů v prostředí** závisí na vlastnostech kovů nebo jejich sloučenin a na vlastnostech okolního prostředí – biogeochemické cykly kovů.

**Toxicita** – závisí na biodostupnosti – množství látky absorbované organismem – potenciálně toxické nebo nezbytné pro přežití.

**Biodostupnost a toxicita** závisí na formě výskytu (speciaci) kovu – jiné jsou pro ion, sloučeninu nebo komplexy.



# Speciace těžkých kovů v přírodních vodách

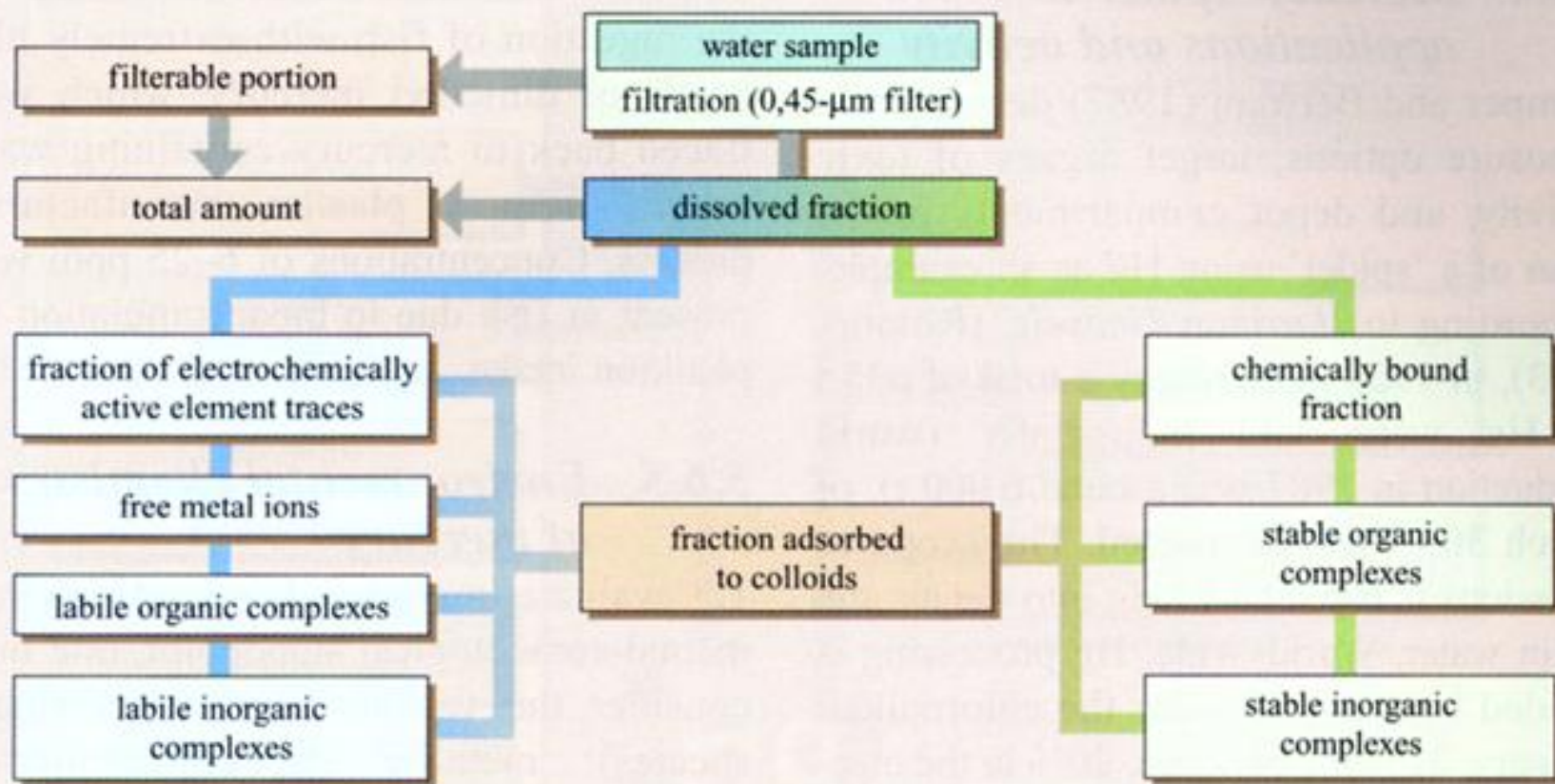
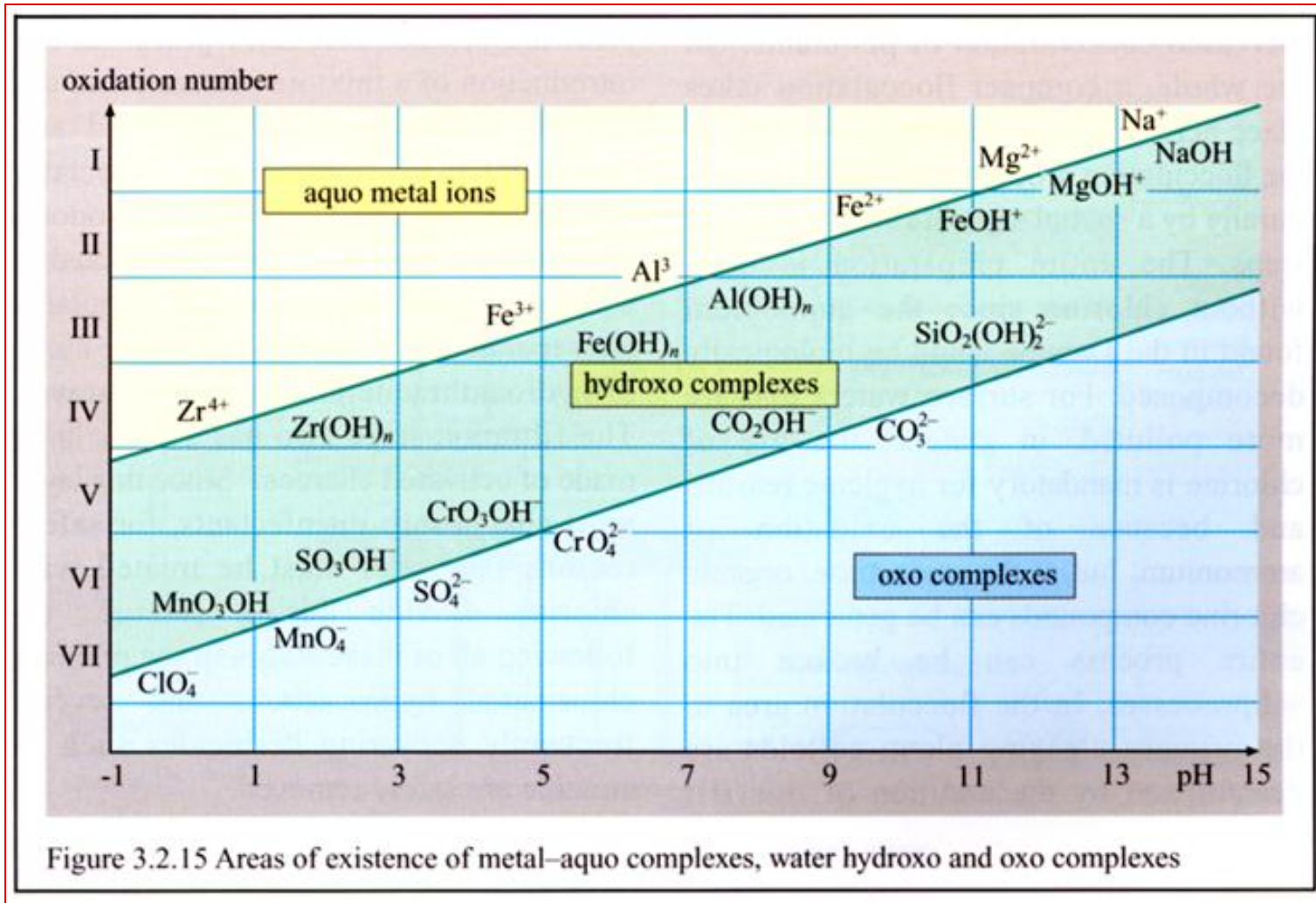


Figure 5.6.1 Heavy metal species in natural bodies of water

# Oblast existence aqua komplexů kovů, hydroxo- a oxo komplexů



# Speciace Cr v odpadních vodách z koželužen

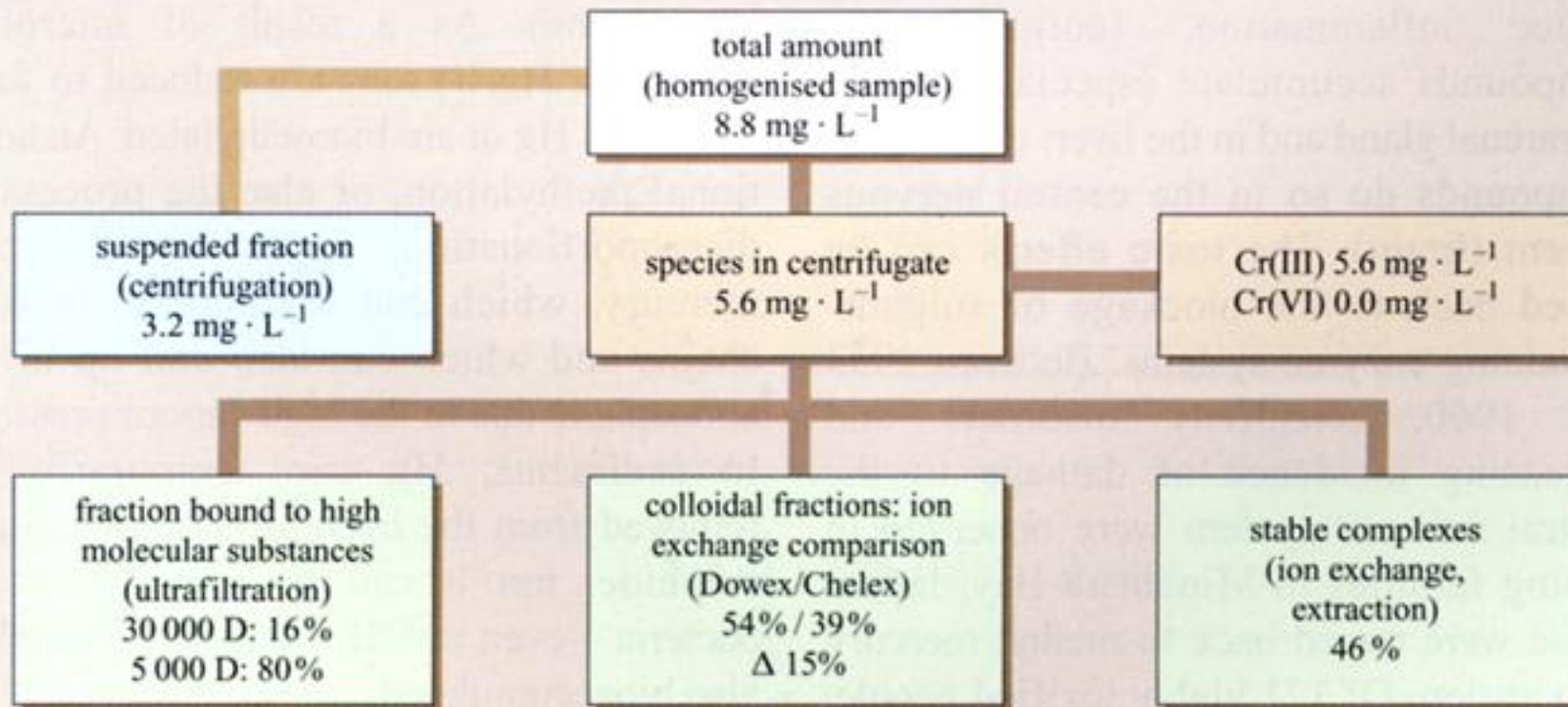


Figure 5.6.3 Chromium species in tannery waste water

# Parametry ovlivňující biodostupnost kovů (W, S, SED)

- ↪ pH
- ↪ Eh (redox potenciál)
- ↪ Tvrdost
- ↪ Alkalita
- ↪ Iontová síla
- ↪ Obsah organického uhlíku
- ↪ T
- ↪ Anorganické ligandy (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>..)
- ↪ Anorganické oxidy Fe, Mn, Al, Si (pouze v sedimentech)
- ↪ Sulfidy
- ↪ Organická komplexotvorná činidla (humínové látky, organický uhlík..)
- ↪ Koncentrace jiných kovových iontů
- ↪ Methylační činidla
- ↪ Výměnná kationtová kapacita

# Osud kovů ve vodním prostředí

**Tvrdość a alkalita vod** – s růstem tvrdosti roste toxicita; hlavní prvky (Ca, Mg a další podobné) – ovlivňují ekotoxicitu a biodostupnost kompeticí kovových kationtů na vazebných místech na žábrech a aniontů ve vodě - to vede k redistribuci v koncentracích kovových solí nebo ke změnám poměrů rozpuštěné ku nerozpuštěné fázi za vzniku nerozpustných solí.

Nárůst ekotoxicity v závislosti na tvrdosti – Cd, Cr, Cu, Zn.

Tvrdość často koreluje s alkalitou a iontovou silou, nepřímý vliv – změny tlumivé kapacity a tvorby komplexů.



# Osud kovů ve vodním prostředí

**Iontová síla** – vysoká iontová síla (mořská voda) – ovlivnění příjmu iontových forem kovů nebo ovlivňují termodynamickou rovnováhu změnou poměrů kovových forem v roztoku.

**pH a redox potenciál (Eh)** - hlavní vliv na chemickou a fyzikální formu výskytu kovů a jejich sloučenin ve vodním prostředí – řídí rozpustnost a koncentrace hlavních forem kovů.

# Osud kovů ve vodním prostředí

**Nárůst acidity** vede k nárůstu koncentrací volných iontů ve vodách – závisí to na soupeření mezi ionty kovů a protony o negativně nabitá místa částic.

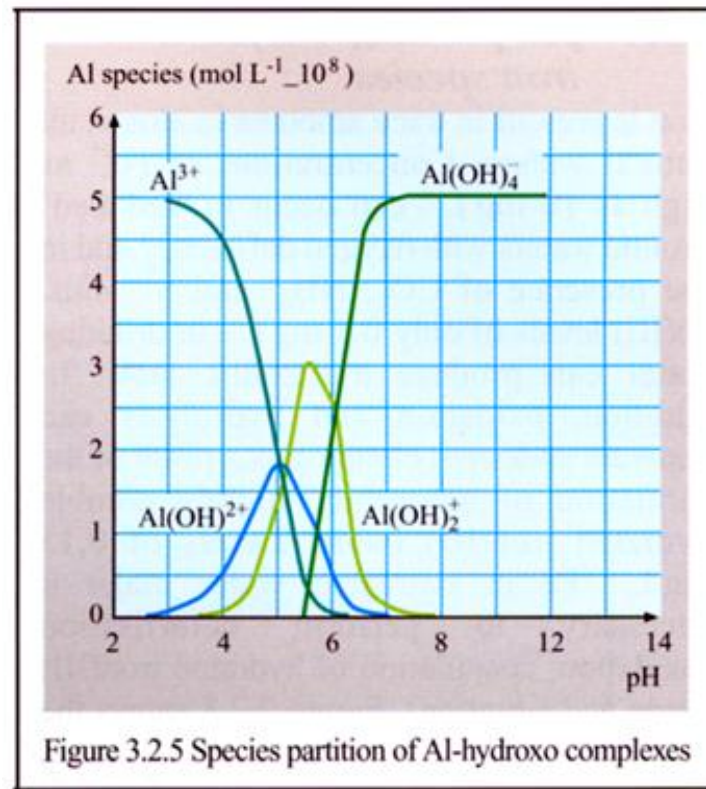
**Za kyselých podmínek** mají kovy tendenci k výskytu v podobě kovových iontů, jež většinou mají významnější toxicitu.

**Acidifikace** ovlivňuje formu výskytu kovu a biologickou citlivost buněčného povrchu.

V některých případech byl pozorován nárůst toxicity i v alkalických podmínkách (Ni, Zn..).

# Osud kovů ve vodním prostředí

Relativní a absolutní koncentrace různých kationtů a aniontů určují jaká forma kovu se vyskytuje ve vodách – vztah mezi pH a formou výskytu Al.



# Osud kovů ve vodním prostředí

**Ligandy** – hlavní ovlivnění biodostupnosti – anionty nebo molekuly, jež vedou ke vzniku koordinačních sloučenin nebo komplexů s kovy.

Největší význam – organické ligandy – karboxylové nebo fenolické funkční skupiny – sterické vlivy.

Anorganické – nejdůležitější -  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ , méně  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_3^{2-}$ ,  $NH_3$ , v anoxických vodách také  $HS^-$  a  $S^{2-}$ .

**Nejdostupnější** – akva ionty.

# Osud kovů ve vodním prostředí

**Rozpusťné ligandy** mohou modifikovat transport kovů přes membrány několika mechanismy zahrnující soupeření o povrchová ligandová místa, změnu rozpustnosti v tucích, srážení komplexů a tím modifikace biologických procesů – osmoregulace, respirace, vylučování.

**Suspendované částice a organický uhlík** – koncentrace, velikost a obsah OC hrají hlavní roli v tom, kolik rozpuštěného kovu bude vázáno na tuhý materiál a určuje biodostupnost vodními organismy.

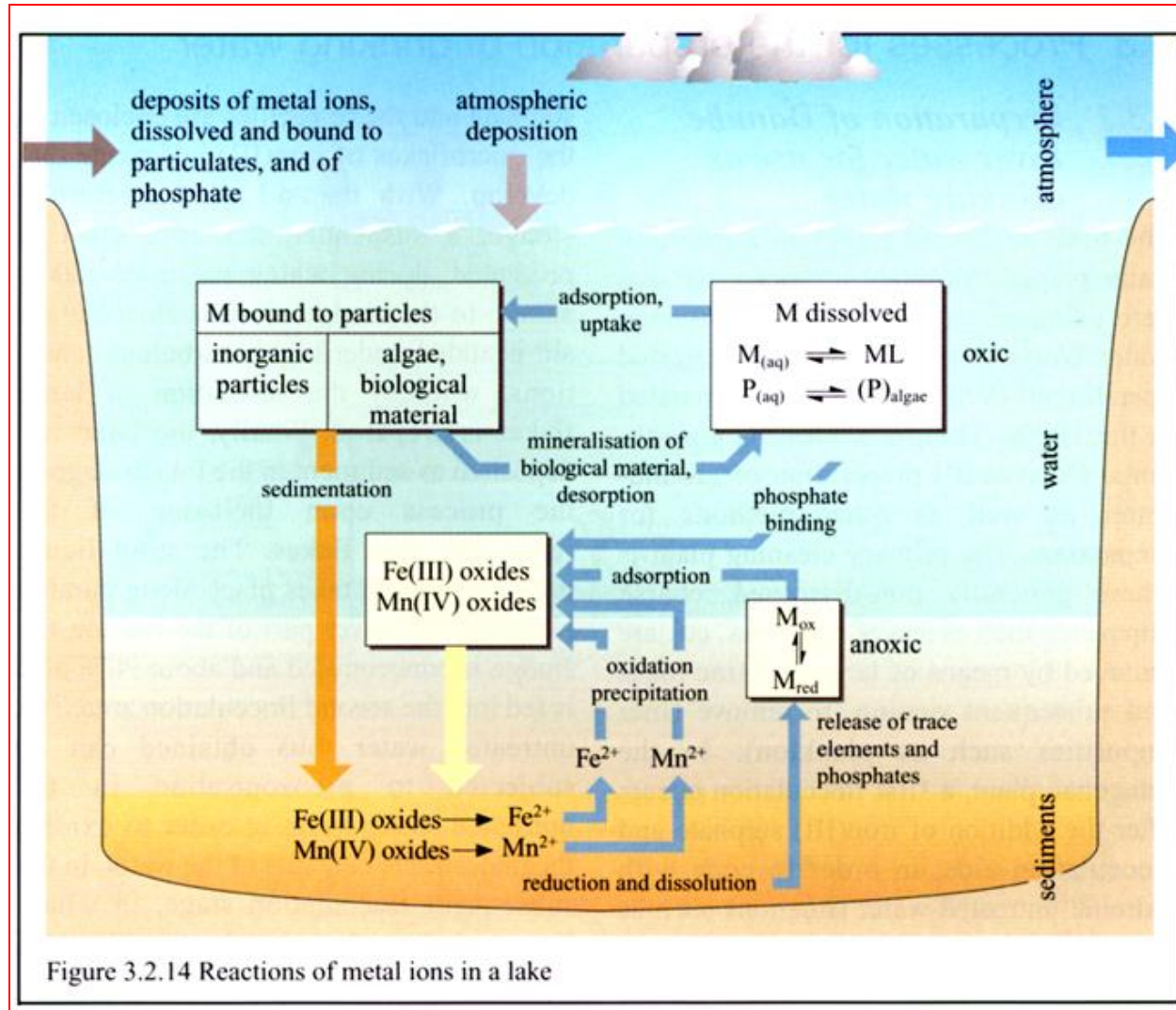


# Osud kovů ve vodním prostředí

**Methylace** – přeměna anorganických forem na organokovové lipofilní sloučeniny; probíhá a anaerobních i aerobních podmínkách – As –  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  – vzniká v redukčních podmínkách,  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  v oxidačních.

Podobně Hg, Cd.

# Reakce kovových iontů v jezeře



# Emisní a transportní procesy stopových kovů v řekách

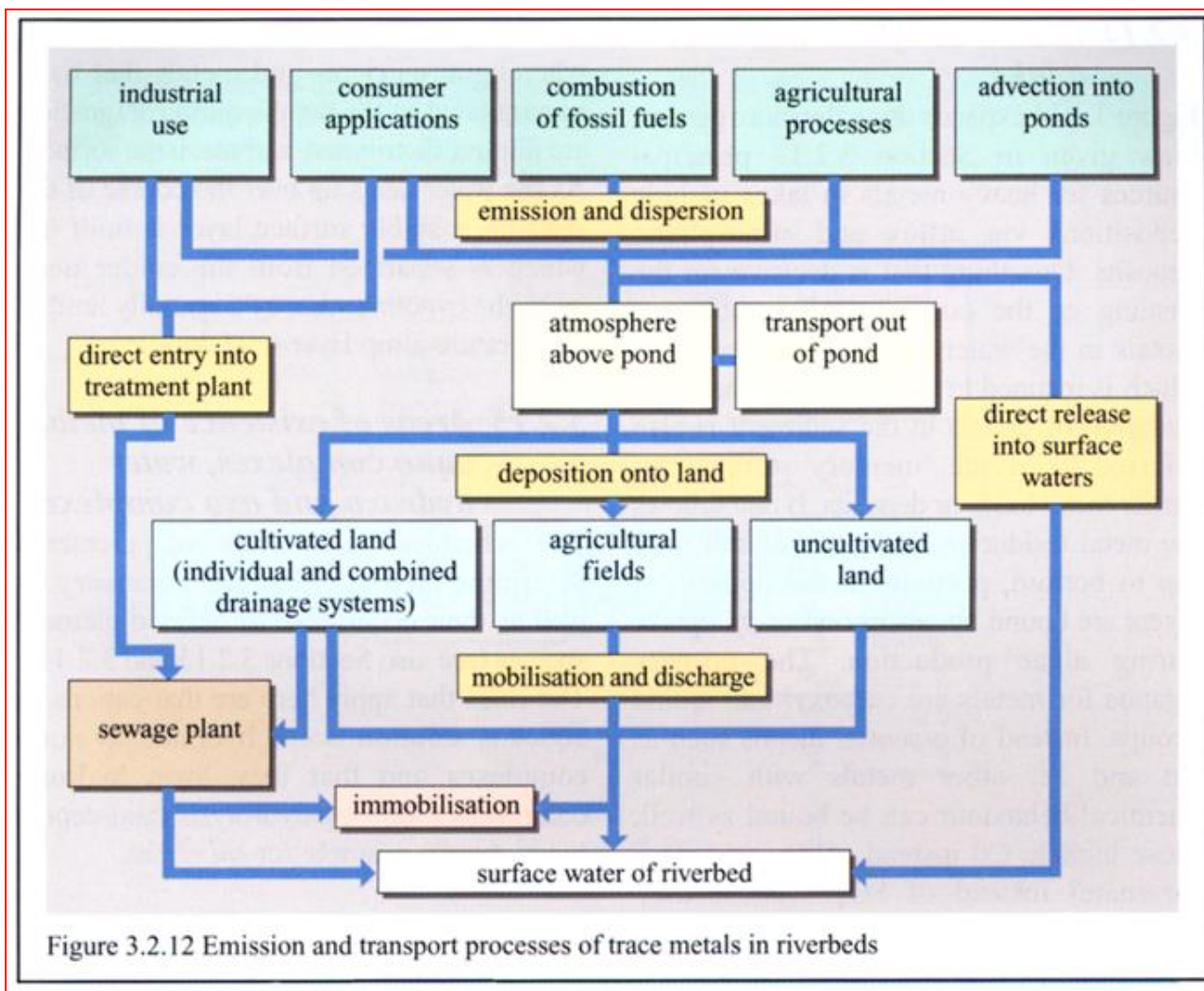


Figure 3.2.12 Emission and transport processes of trace metals in riverbeds

# Koroze ve vodném prostředí

**Vodní koroze kovů** je elektrochemická reakce, která zahrnuje typ **přenosu elektronu**, který je charakteristický pro elektrochemický článek.

Pro korozi kovů to zahrnuje **oxidační reakci** (často při rozpouštění kovu nebo vzniku oxidu) a **redukční reakci** (redukci protonu nebo kyslíku).

**Korozní procesy** mohou být popsány jako **dvě separátní reakce**, probíhající na dvou oddělených místech stejného povrchu kovu.

Dvě reakce jsou spojeny za **vzniku elektrochemického článku**.

# Koroze ve vodném prostředí

**Oxidační (anodická) reakce** probíhá na místě nazývaném **anoda**.

Později je to místo (elektroda) elektrochemického článku, kde je oxidace základní probíhající reakcí.

Elektrony (e) putují od anody:



**Redukce (katodická) reakce** probíhá na místě nazývaném **katoda**.

Později se toto místo stává elektrodou elektrochemického článku, kde je základní reakcí redukce.

Elektrony putují směrem ke katodě.



# Koroze ve vodném prostředí

Katoda spotřebovává elektrony uvolňované anodou.

Vzhledem k tomu, že koroze zahrnuje pohyb elektronů, může být tento proces vyjádřen pomocí elektrochemického proudu – **korozního proudu,  $i_{kor}$** .

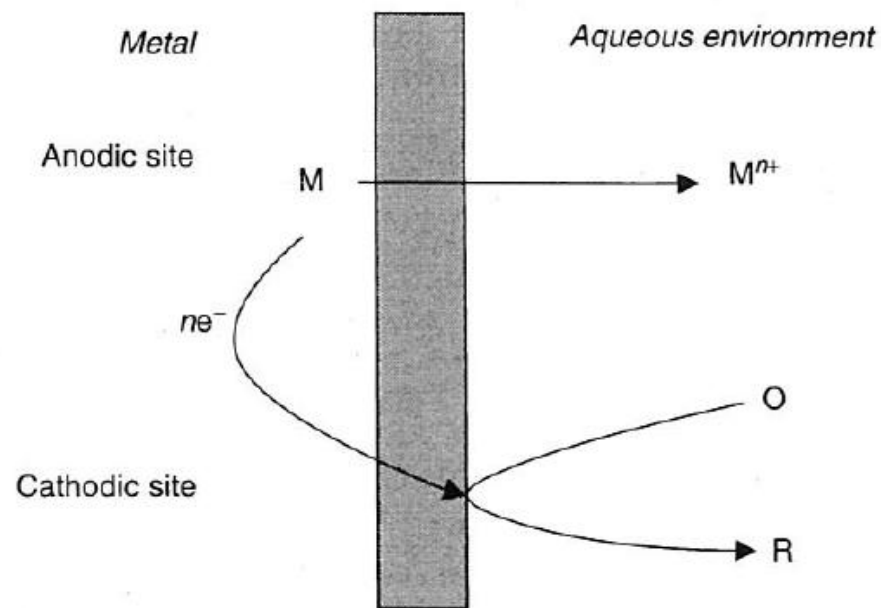
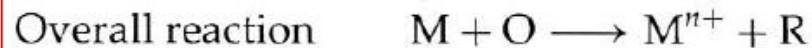
Celkový proud tekoucí ve směru katodické reakce ( $\sum i_k$ ) musí být roven, až na opačné znaménko, celkovému proudu tekoucímu anodickou reakcí ( $-\sum i_a$ )

$$I_{kor} = - \sum I_a = \sum I_k$$



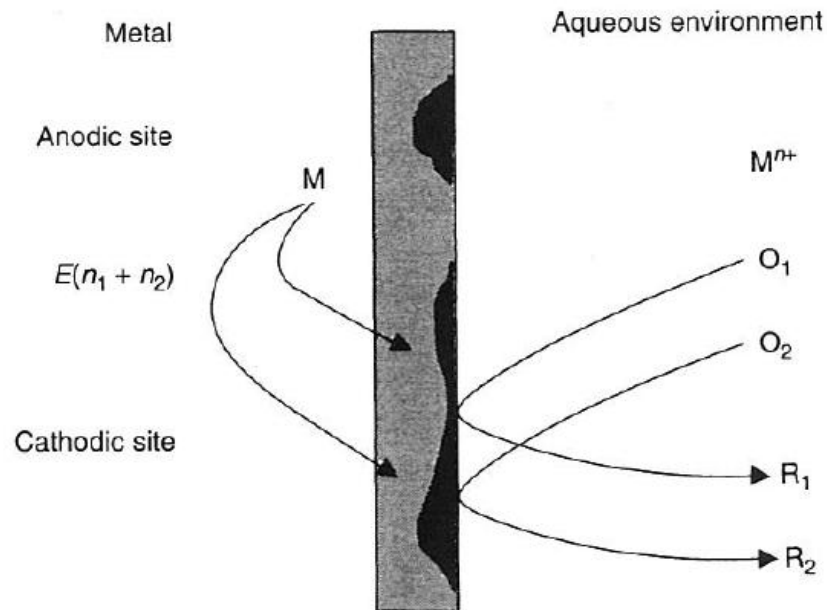
# Koroze ve vodném prostředí

The overall reaction for these two processes, shown schematically in Figure 5.12, may be represented as follows:



**Figure 5.12** The corrosion process  $M + O \longrightarrow M^{n+} + R$

# Koroze ve vodném prostředí

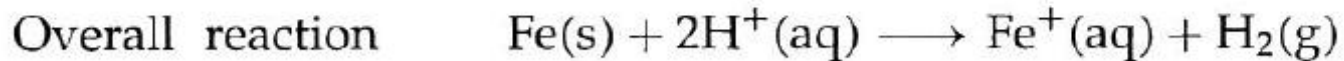
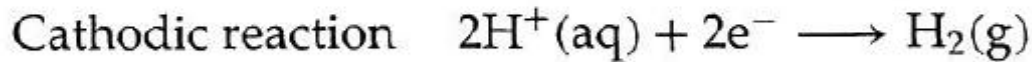
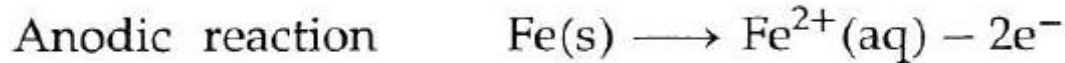


**Figure 5.13** Corrosion process involving two cathodic reactions

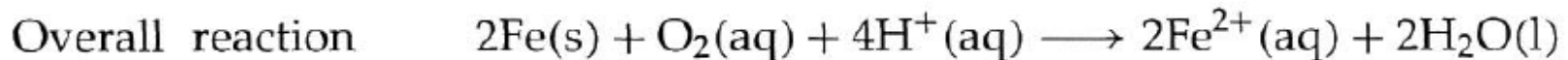
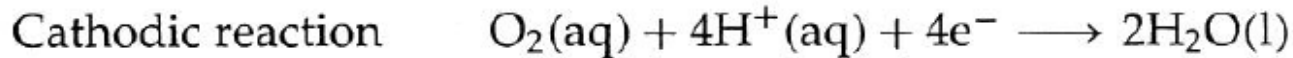
The corrosion of a metal by anodic oxidation may be supported by several simultaneous cathodic reactions, as illustrated in Figure 5.13. The area of the anodic and cathodic sites ( $A_a$  and  $A_c$ , respectively) may be very different providing that the anodic and cathodic currents are equal. Examples 5.4 and 5.5 illustrate the corrosion of iron in two different aqueous environments.

# Koroze ve vodném prostředí

The corrosion of iron in acid solution may be written as two separate reactions:



The corrosion of iron in a solution containing dissolved oxygen may be written as follows:



# Cykly a reakce kovů ve vodním tělese

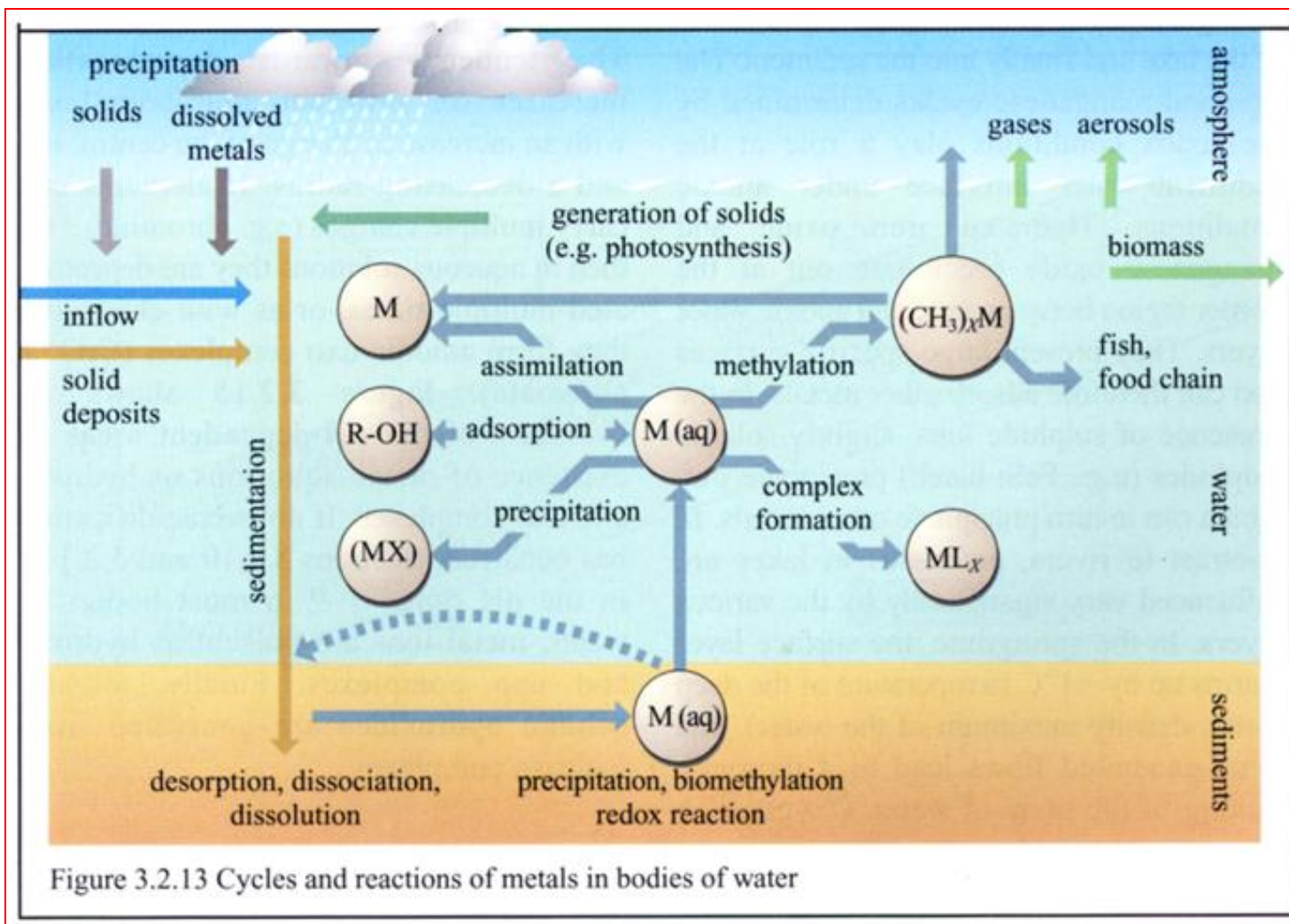


Figure 3.2.13 Cycles and reactions of metals in bodies of water

# Interakce na rozhraní voda/sediment – důležitá vrstva ovlivňující významně osud kovů ve vodním prostředí

Suspendované sedimenty sedimentují na dno a při průchodu vodním tělesem jsou kovy sorbovány a sedimentují na dně.

Hlubší vrstvy sedimentů jsou většinou anaerobní, což je výsledkem mikrobiálního rozkladu organické hmoty.

Za anaerobních podmínek jsou některé kovy jako Mn nebo Fe redukovány za vzniku rozpustnějších forem.

Tím dochází k mobilizaci kovů, což způsobuje migraci do vodního tělesa, na mezifázovém rozhraní sediment voda dochází k oxidaci v pórové vodě a fixaci v aerobní povrchové vrstvě sedimentů.

# Interakce na rozhraní voda/sediment – důležitá vrstva ovlivňující významně osud kovů ve vodním prostředí

Podobným procesům podléhají i další kovy, jež byly spolusráženy s Mn nebo Fe.

Pokud existují anaerobní podmínky i nad mezifázovým rozhráním, kovy se mohou dostat do vodního tělesa a mohou být přijímány vodními organismy.

**Víření sedimentů živými organismy (bioturbation)** rovněž ovlivňuje biodostupnost kovů – narušuje rozhraní sediment-voda a zvyšuje biodostupnost bentickými organismy.



# Osud kovů v terestrickém prostředí

## Výskyt kovů v půdách – několik různých forem:

- ↪ jako část půdních matečných hornin a nebo sekundárně vzniklých minerálů
- ↪ vysráženy spolu s dalšími látkami v půdě
- ↪ sorbovány na výměnných místech (oxidy nebo hydroxidy kovů, jílové minerály a organická hmota – sloužící jako iontoměniče)
- ↪ rozpuštěné v půdním roztoku nebo zakomplexovány s anorganickými či organickými ligandy
- ↪ jako součást mikroorganismů, rostlin nebo živočichů

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Pohyblivost, aktivita a biodostupnost je ovlivňována řadou faktorů:**

- ↪ pH
- ↪ oxidace/redukce
- ↪ kationtová výměnná kapacita tuhé fáze
- ↪ soupeření s jinými kovovými ionty
- ↪ typ půdy (velikostní distribuce částic)

# Dostupnost kovů v půdách

Existují ve dvou hlavních formách:

## Biodostupná:

- ↪ rozpustná
- ↪ nesorbovaná
- ↪ mobilní

## Ne-biodostupná:

- ◆ vysrážená
- ◆ zakomplexovaná
- ◆ sorbovaná
- ◆ nemobilní

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Nabité povrchy půd** – zdroj a původ náboje na povrchu půdních částic – důležité pro pochopení osudu a následné biodostupnosti a toxicity půd obsahujících kovy a jejich sloučeniny.

Půdní částice (< 2 mm) většinou elektricky nabitě – působením iontů v půdním roztoku.

K náboji přispívají i a minerální a huminové složky.

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Jílové minerály** – náhrada iontů v krystalické mřížce ( $\text{Si}^{4+}$  -  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{Li}^{+}$ ), vliv protonů, neúplné obsazení povrchu.

**Interakce s funkčními skupinami huminových kyselin.**

**Organo-minerální koloidní komplexy** hrají významnou roli při ovlivnění koncentrace iontů v půdním roztoku.

**Retence kovů v půdách** závisí na stupni acidity nebo alkality půdy, jejím mineralogickém složení a obsahu půdní organické hmoty.

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Půdní pH** – významný faktor, i když méně než ve vodním prostředí vzhledem k heterogenitě půd, relativně malému množství půdní vody přítomné v půdním prostředí a adsorpci protonů na povrch půdních částic (silnější vazba k negativně nabitým místům povrchu půdních částic, vytěsňování jiných kovů).

Hodnota pH půd závisí také na redox potenciálu.

**V redukčních podmínkách roste pH, v oxidačních klesá.**



# Osud kovů v terestrickém prostředí

Půda má několik mechanismů tlumení pH včetně hydroxyhlinitanových iontů, CO<sub>2</sub>, uhličitanů a kationtových výměnných reakcí.

Hodnota pH půd silně lokálně kolísá.

Kovy jsou pohyblivější v kyselých podmínkách, bazické podmínky (přídavek vápence) snižují pohyblivost a biodostupnost.

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Oxidy Fe, Mn, Al** – spolusorbují jiné kationty (Cr, Cu, Ni, Zn) i anionty ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) z roztoku.

Sorpce je ovlivněna hodnotou pH – ovlivňuje formu výskytu oxidů, redukční podmínky – rozpouštění oxidů a uvolňování sorbovaných kovů.

**Oxidace a redukce v půdách** – redoxní reakce v půdách – většinou pomalé, mohou být katalyzovány půdními mikroorganismy.

# Osud kovů v terestrickém prostředí

V anaerobních podmínkách (nasycení vodou) – převládají anaerobní mikroorganismy a dochází k redukci kovů (Mn, Cr, Fe, Cu).

Vliv Eh a pH na speciaci Fe a Mn v půdách – klesající hodnoty Eh a pH – zvýšení rozpustnosti Fe i Mn (Mn více).

V redukčních podmínkách,  $\text{SO}_4^{2-}$  ionty jsou redukovány na sulfidy a to vede ke vzniku sraženin ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ).

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Kationtová výměna** – pokud kationt netvoří kovalentní vazbu s povrchem, dochází pouze ke slabé asociaci mezi adsorbovaným iontem a částicí půdy – může dojít ke snadné výměně za jiný – nespecifická adsorpce, kationtová výměna.

**Kationtová výměnná kapacita (CEC)** – celková suma vyměnitelných kationtů – vyjadřuje se jako meq/100 g vyměněných kationtů na 1 kg půdy.

Nejvýznamnější – jílové minerály, oxidy, organická hmota.

CEC svrchní vrstvy s vyšším obsahem OM je mnohem více ovlivněno pH než u spodních jílových vrstev,

Existuje selektivita sorpce kationtů na povrchu, např. u monovalentních kationtů je:



# Chování polutantů v půdách

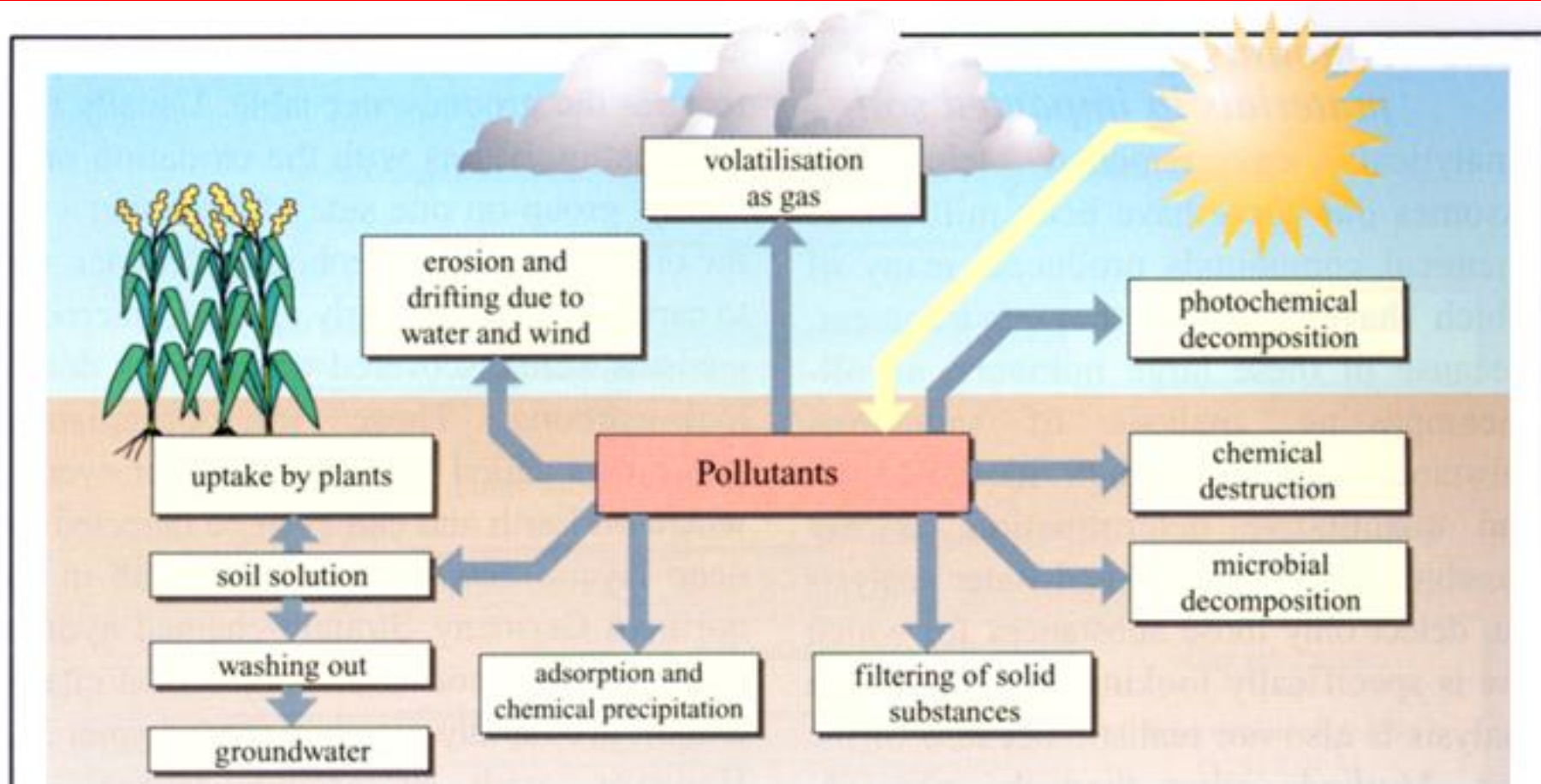
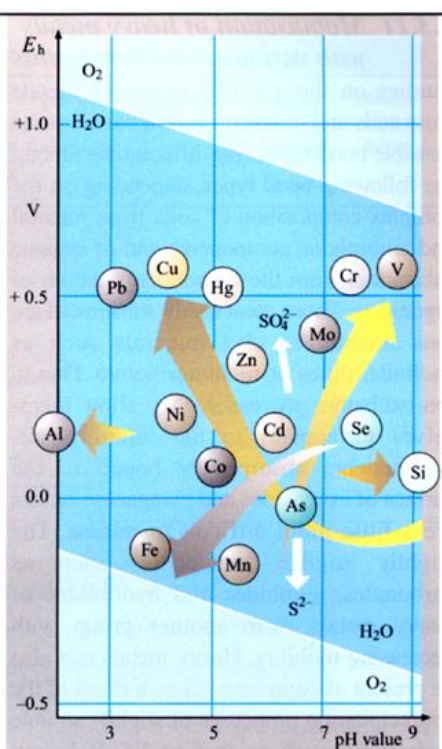
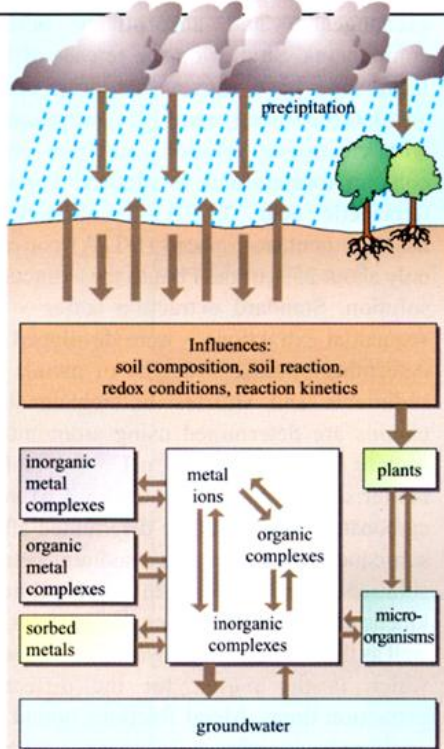


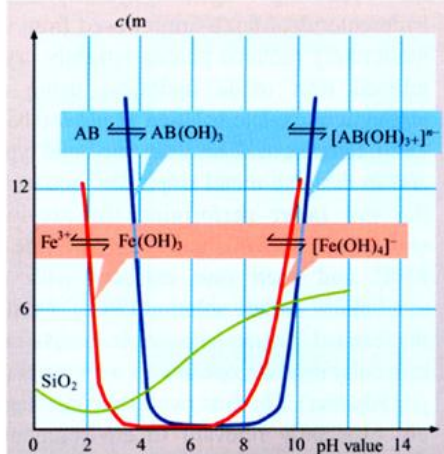
Figure 4.4.2 Behaviour of pollutants in the soil

# Chování těžkých kovů v půdách

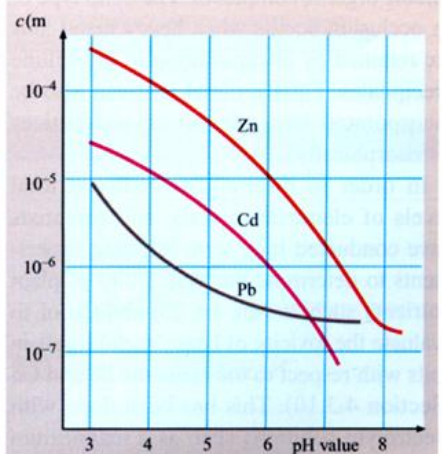


1. Influencing parameters and heavy metal reactions

2. Relative mobility of elements under different pH and redox conditions (after Förstner)



3. pH-dependent solubility of Si, Al and Fe



4. Solubility of Zn, Cd and Pb as a function of pH

Figure 4.3.10 Behaviour of heavy metals in the soil



# Uvolňování těžkých kovů různými extrakčními činidly

Extraction agent	Type of binding						
	ion exchange	surface adsorption	precipitate (carbonates, sulphides or hydroxides)	Coprecipitate (amorphous hydroxides)	organic complexes	occlusion (crystalline hydroxides)	mineral crystal lattice
electrolytes	MgCl <sub>2</sub>						
acetic acid (buffer)	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa						
acetic acid (reducing)	CH <sub>3</sub> COOH + NH <sub>2</sub> OH						
oxalic acid (buffer)	(COOH) <sub>2</sub> + (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						
diluted mineral acid	HNO <sub>3</sub>						
digestion: acid mixture + HF	HCl + HNO <sub>3</sub> + HF						
aqua regia	HCl +						
alkaline fusion (extracts + acid)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>						
basic solution				NaOH			
complex formers	EDTA, DTPA						
complex formers	citric acid (hot)						

Figure 4.3.11 Mobilisation of heavy metals with various extraction agents

# Osud kovů v terestrickém prostředí

**Tolerance vyšších rostlin** – některé druhy vyšších rostlin jsou schopny tolerovat zvýšený příjem kovů bez negativních účinků (Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, Co, Cd, As, Se) – fialka, vřes, některé byliny, traviny.

**Tolerance** – normální vlastnost – genetické modifikace – tolerance vůči novým faktorům.

**Stupeň tolerance** je funkcí formy výskytu kovu a biodostupnosti a je ovlivňován půdními parametry jako jsou pH, redox potenciál, obsah půdní organické hmoty, půdní typ (distribuce půdních částic), přítomností Fe a Mn a biodostupností kationtů Ca a Mg, jež se snaží obsadit příjmová místa na kořenech.

Přítomnost některého kovu může zvyšovat toleranci vůči jiným (Zn – Ni).

Pokud rostliny tuto toleranci nevykazují, nenacházejí se na půdách s vysokým obsahem kovů s fytotoxickými účinky.