

Chemie životního prostředí III

Hydrosféra

(03)

Chemické složení vod – anorganické látky ve vodách

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

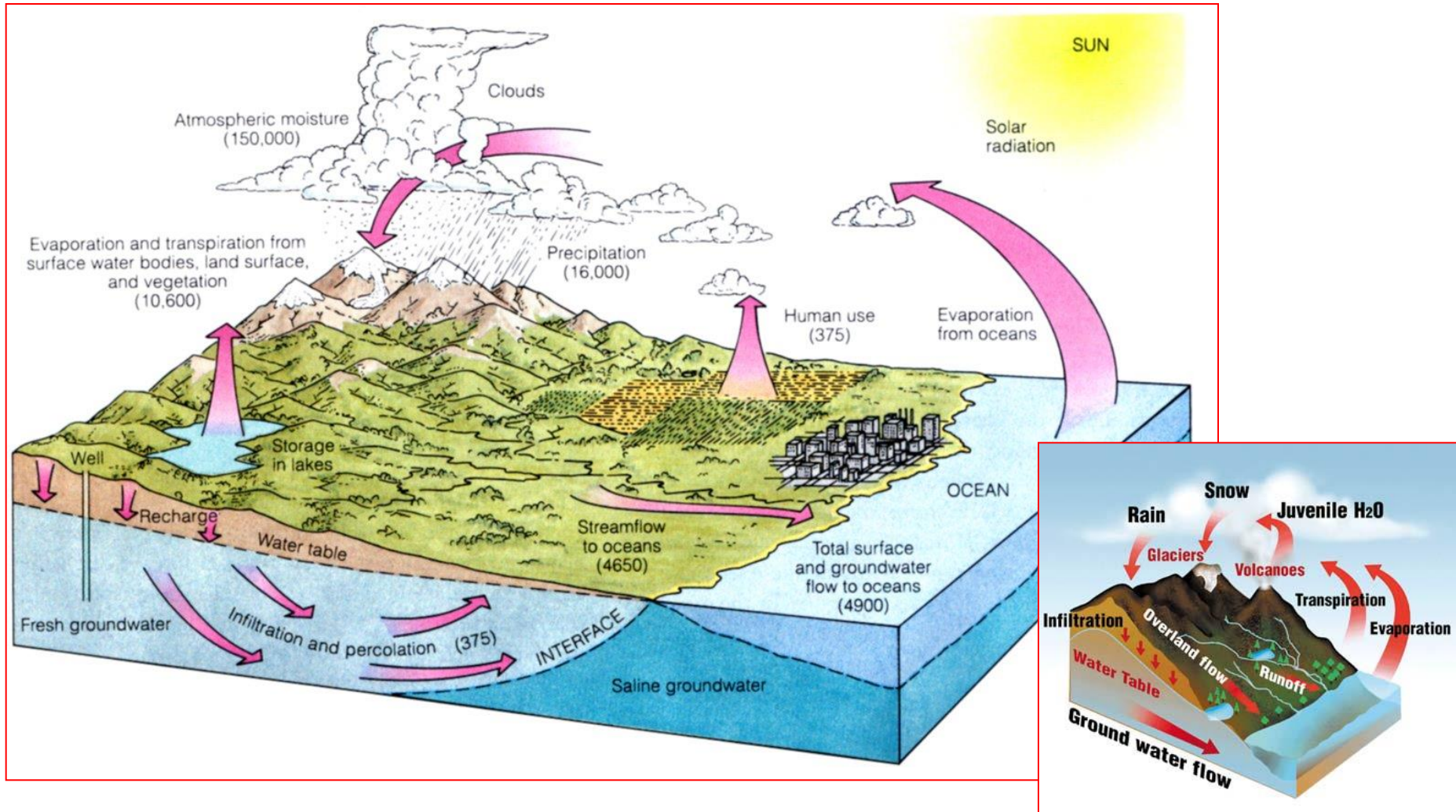


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

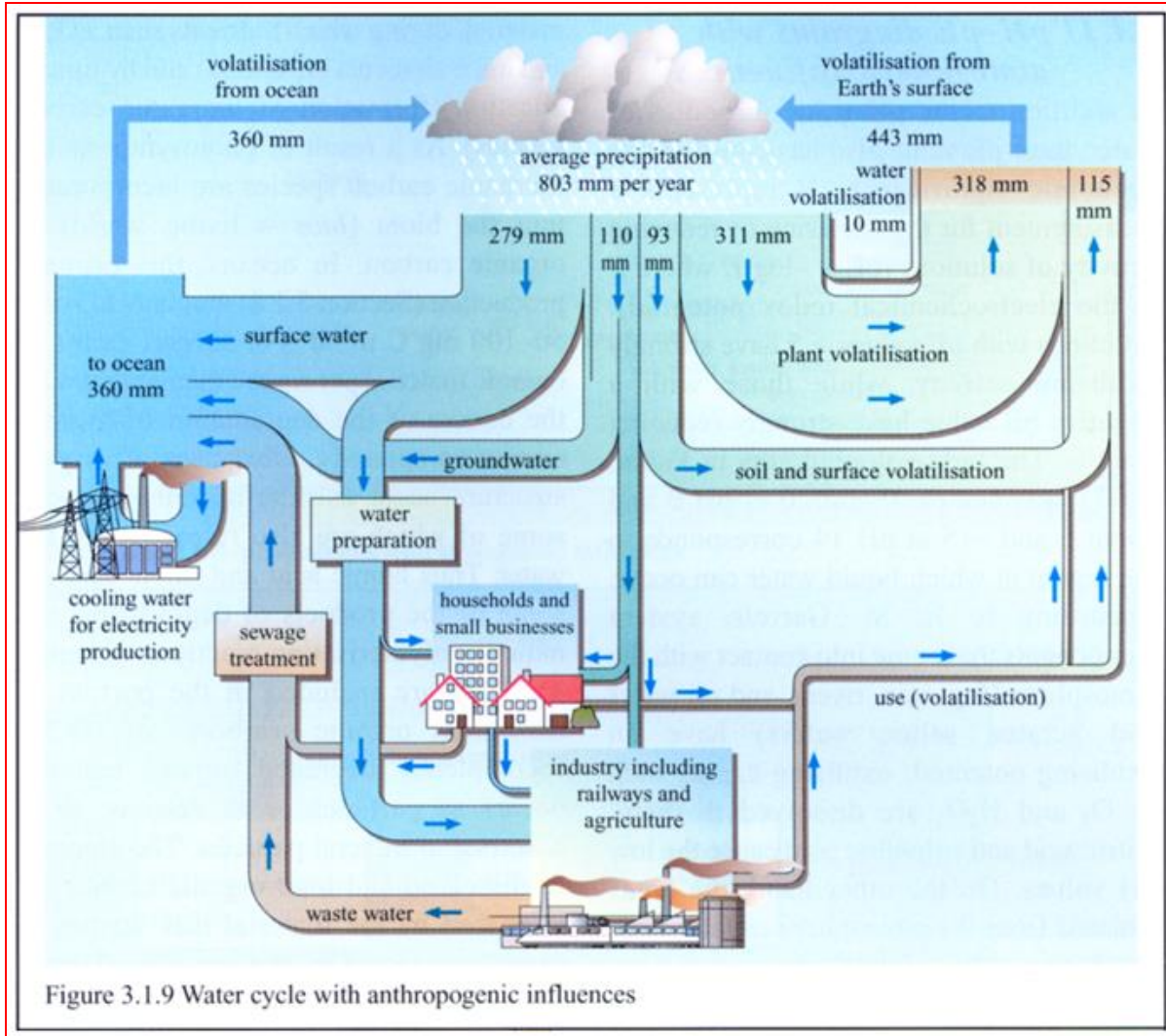


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Hydrologický cyklus



Antropogenní ovlivnění hydrologického cyklu



Hydrosféra

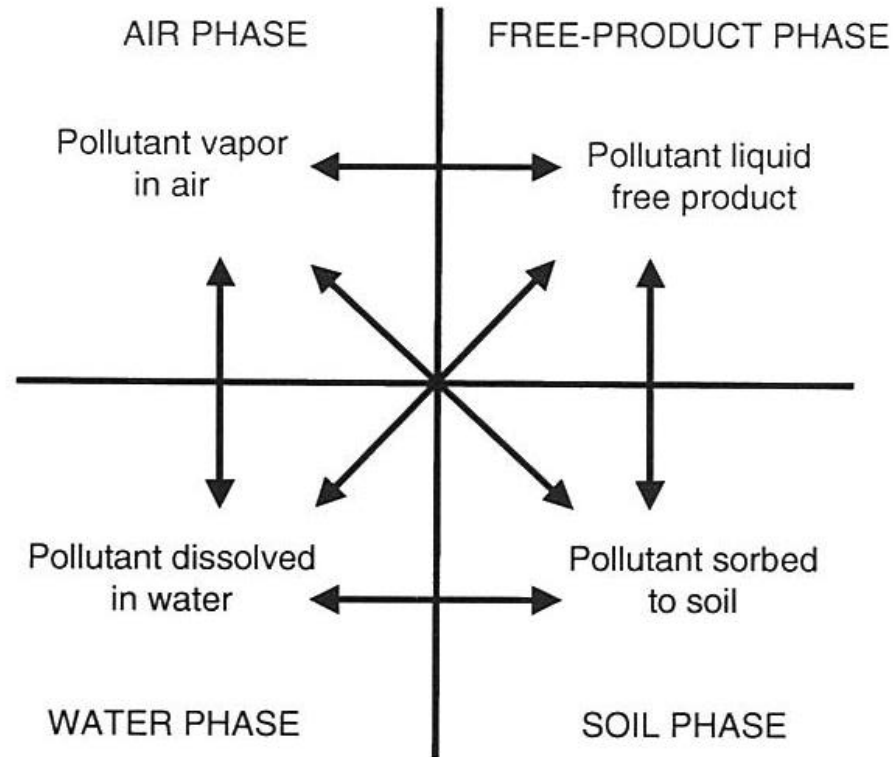


FIGURE 2.1 Partitioning of a pollutant among air, water, soil, and free-product phases. Arrows indicate all possible phase change pathways.

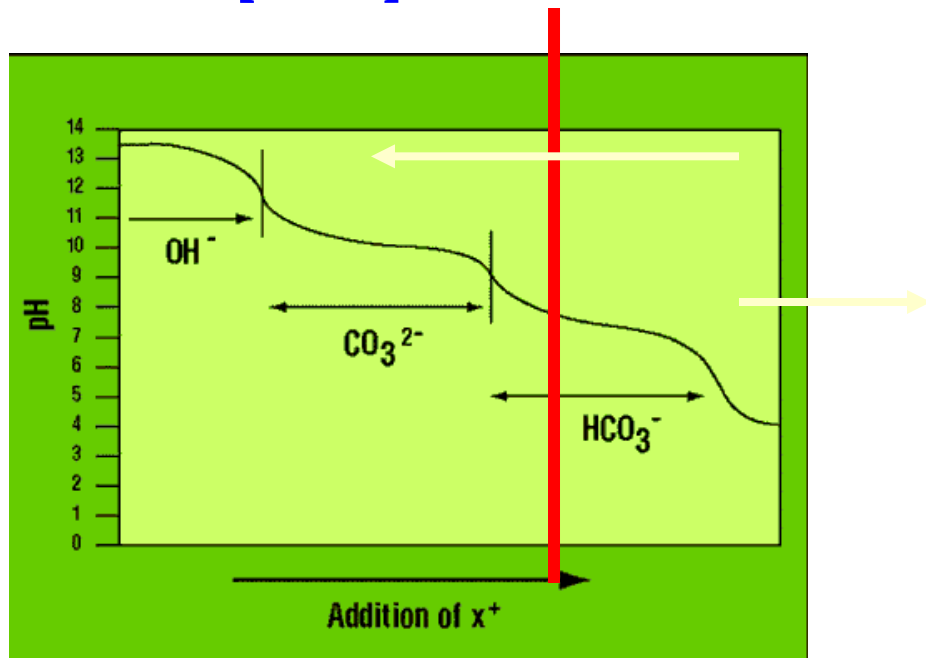
Alkalinita a acidita

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Alk}] = c_T (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$[\text{Acy}] = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{Acy}] = c_T (2 \alpha_0 + \alpha_1) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$



154 Dissolved Carbon Dioxide

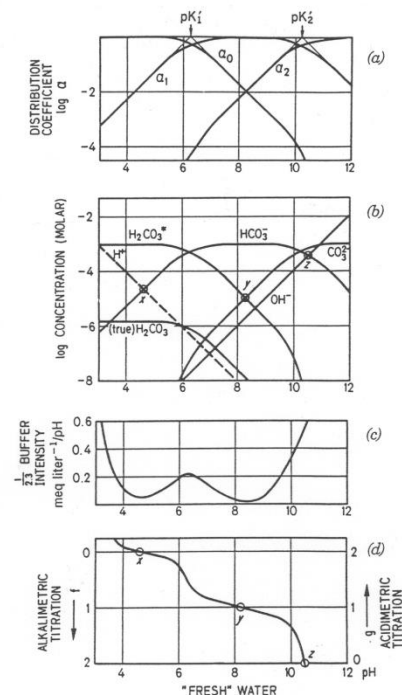


Figure 4.1. Distribution of solute species and buffering in aqueous carbonate systems: fresh water, 25°C. This figure has been constructed under the assumption that $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \text{constant}$ (10^{-3} M). The following equilibrium constants corrected for salt effects have been used: $I = 10^{-3}$, $\text{p}K_1' = 6.3$, $\text{p}K_2' = 10.25$ (25°C, $p = 1$ atm). The hydration constant K (equation 1 in Table 4.2) was taken to be 630. (a) Ionization fractions as a function of pH. (b) Logarithmic equilibrium diagram for fresh water. Because $[\text{CO}_2(\text{aq})] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$. Note that H_2CO_3 is a much stronger acid than $\text{CO}_2(\text{aq})$ or H_2CO_3^* . Pure H_2CO_3 has a $\text{p}K$ value (where $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$) of $\text{p}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 3.5$. The equivalence points corresponding to pure solutions (C_T molar) of H_2CO_3^* , NaHCO_3 , and Na_2CO_3 are marked x , y , and z , respectively. (c) Buffer intensity is plotted as a function of pH. (d) Alkalimetric or acidimetric titration curve. Note that no pH jump occurs at the equivalence point z , because at this point the buffer intensity caused by high $[\text{OH}^-]$ is too large.

Fotosyntéza a respirace

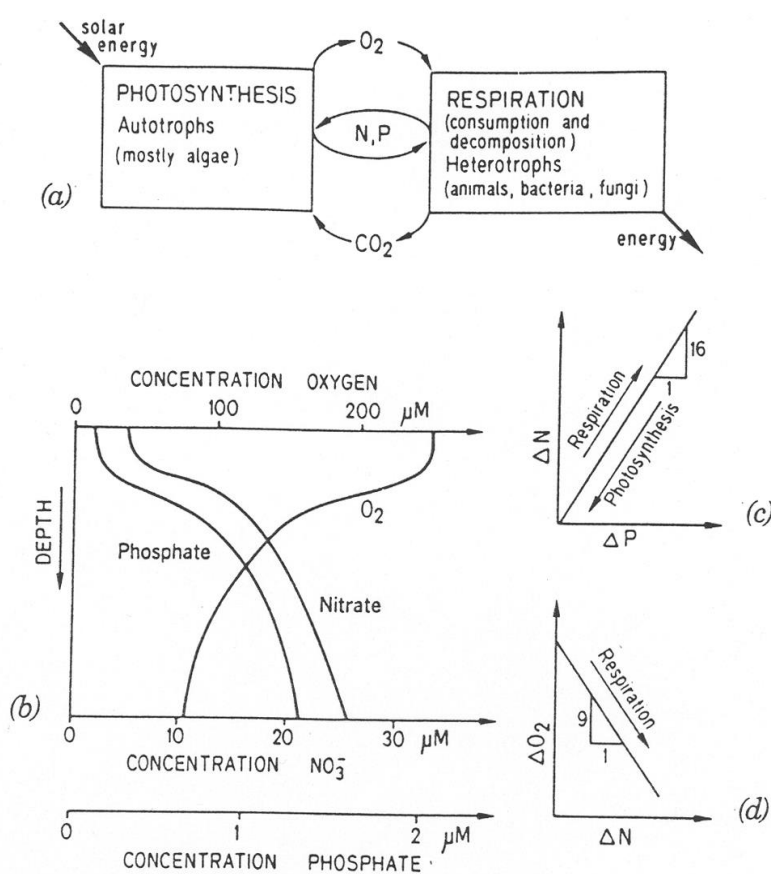
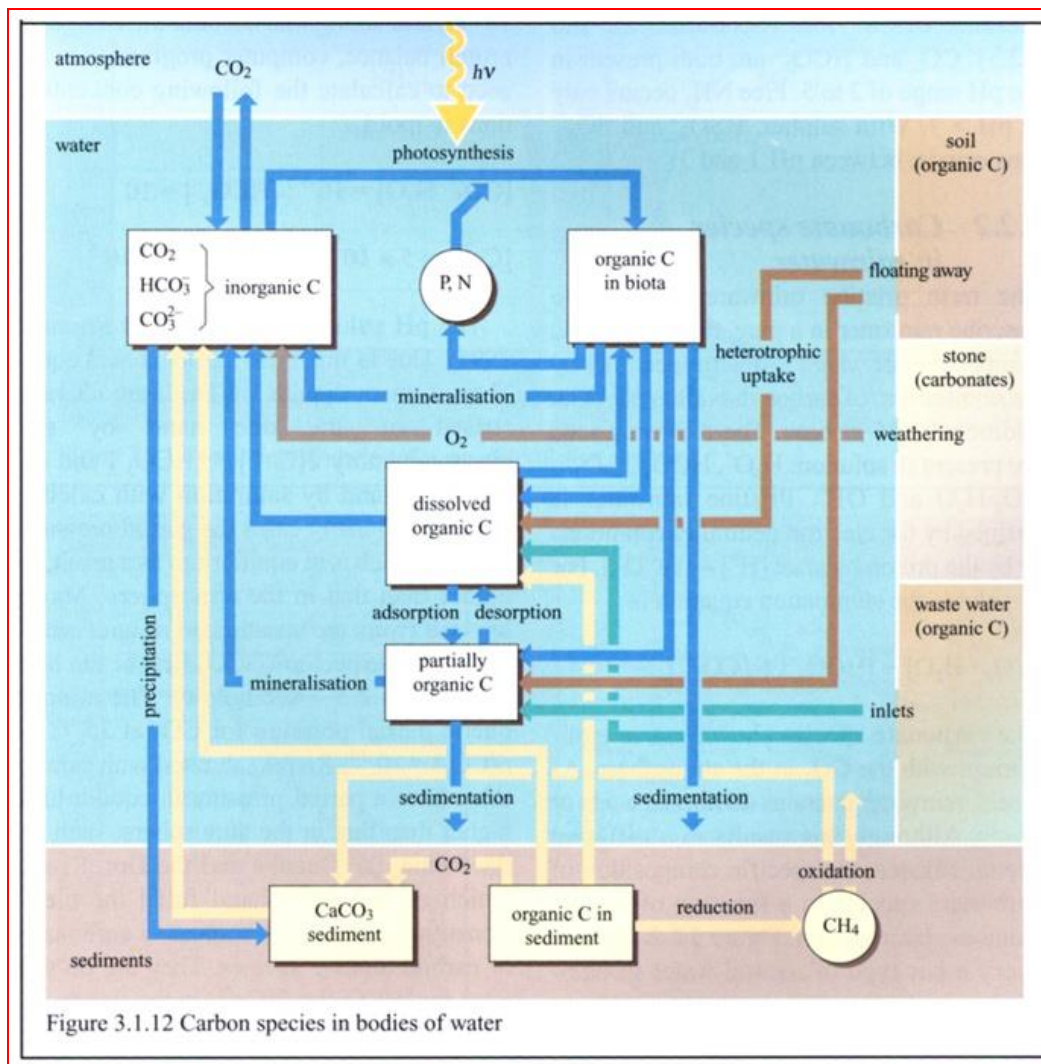
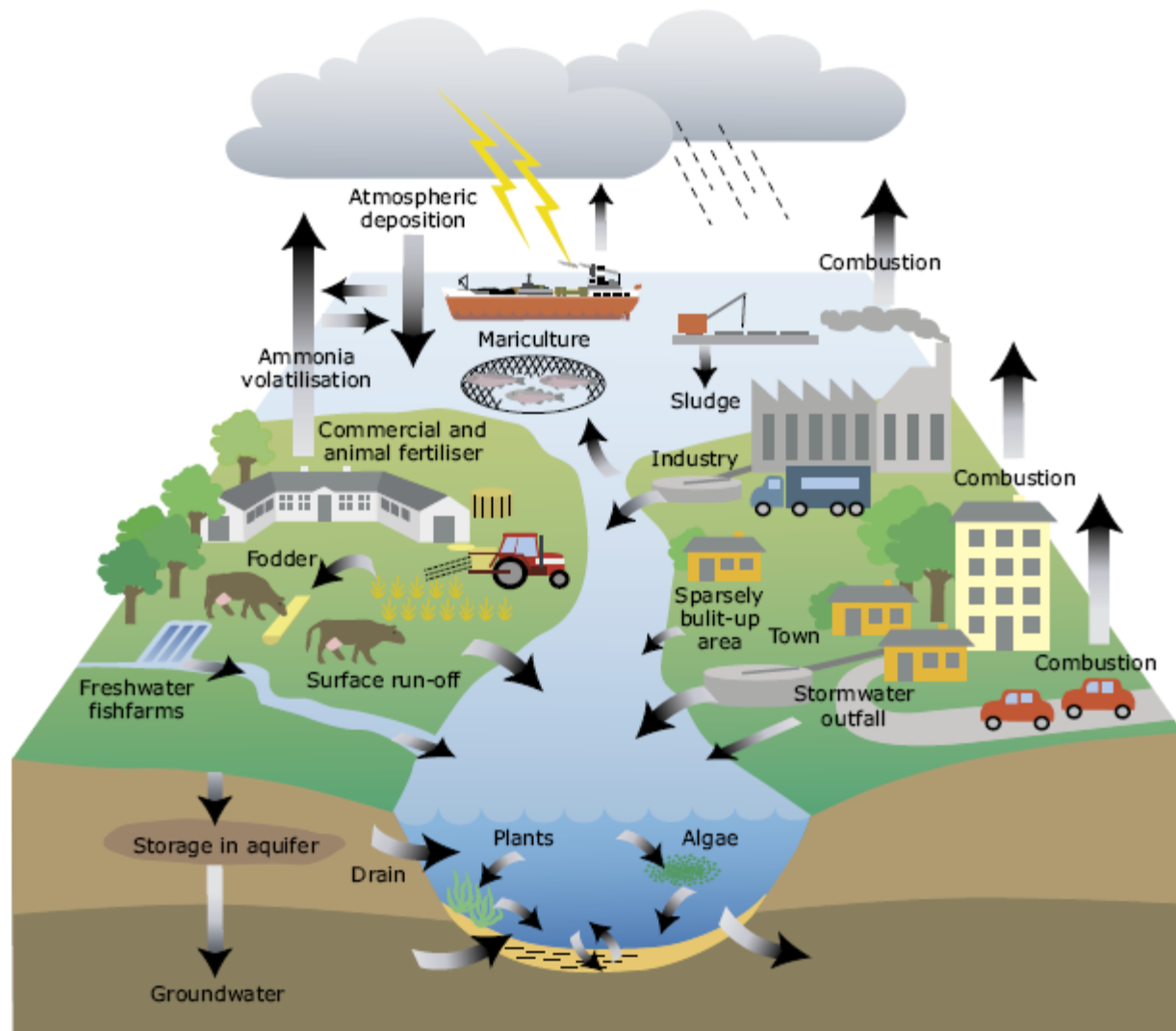


Figure 15.6. Photosynthesis and respiration. (a) A well-balanced ecosystem may be characterized by a stationary state between photosynthetic production, P (rate of production of organic material) and heterotrophic respiration, R (rate of destruction of organic matter). Photosynthetic functions and respiratory functions may become vertically segregated in a lake or in the sea. In the surface waters the nutrients become exhausted by photosynthesis. (b) The subsequent destruction (respiration) of organism-produced particles after settling leads to enrichment of the deeper water layers with these nutrient elements and a depletion of dissolved oxygen. The relative compositional constancy of the aquatic biomass and the uptake (P) and release (R) of nutritional elements in relatively constant proportions (see equation 3) are responsible for a covariance of carbon, nitrate, and phosphate in lakes (during stagnation period) and in the ocean; an increase in the concentration of these elements is accompanied by a decrease in dissolved oxygen. (c, d) The constant proportions $\Delta C/\Delta N/\Delta P/\Delta O_2$ typically observed in these waters are caused by the stoichiometry of the P - R processes.

Výskyt forem uhlíku ve vodním tělese



Surface water pollution by chemicals



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Povrchové vody – znečištění - kovy

Kovy ve vodách

Pozadí - v závislosti na geologických podmínkách - v současnosti obtížné odlišení přirozeného pozadí od antropogenního znečištění.

Povrchové vody – znečištění - kovy

Antropogenní zdroje odpadních vod z:

- ↪ těžby a zpracování rud, z hutí,
- ↪ válcoven,
- ↪ povrchové úpravy kovů,
- ↪ fotografického průmyslu,
- ↪ textilního průmyslu,
- ↪ kožedělného průmyslu,
- ↪ korozních procesů,
- ↪ vyluhování kalových depónií,
- ↪ anorganických pesticidů,
- ↪ atmosférické depozice.

Povrchové vody – znečištění - kovy

Výskyt kovů ve vodách závisí na/II:

remobilizačních procesech:

- ↪ přítomnosti komplexotvorných látek
- ↪ desorpci
- ↪ uvolňování z odumřelé biomasy
- ↪ rozpouštění při snížení hodnoty pH
- ↪ rozpouštění za redukčních podmínek

Toxicita je funkcí T, pH, celkového složení vod komplexy jsou zpravidla méně toxické než jednoduché ionty.

Povrchové vody – znečištění - kovy

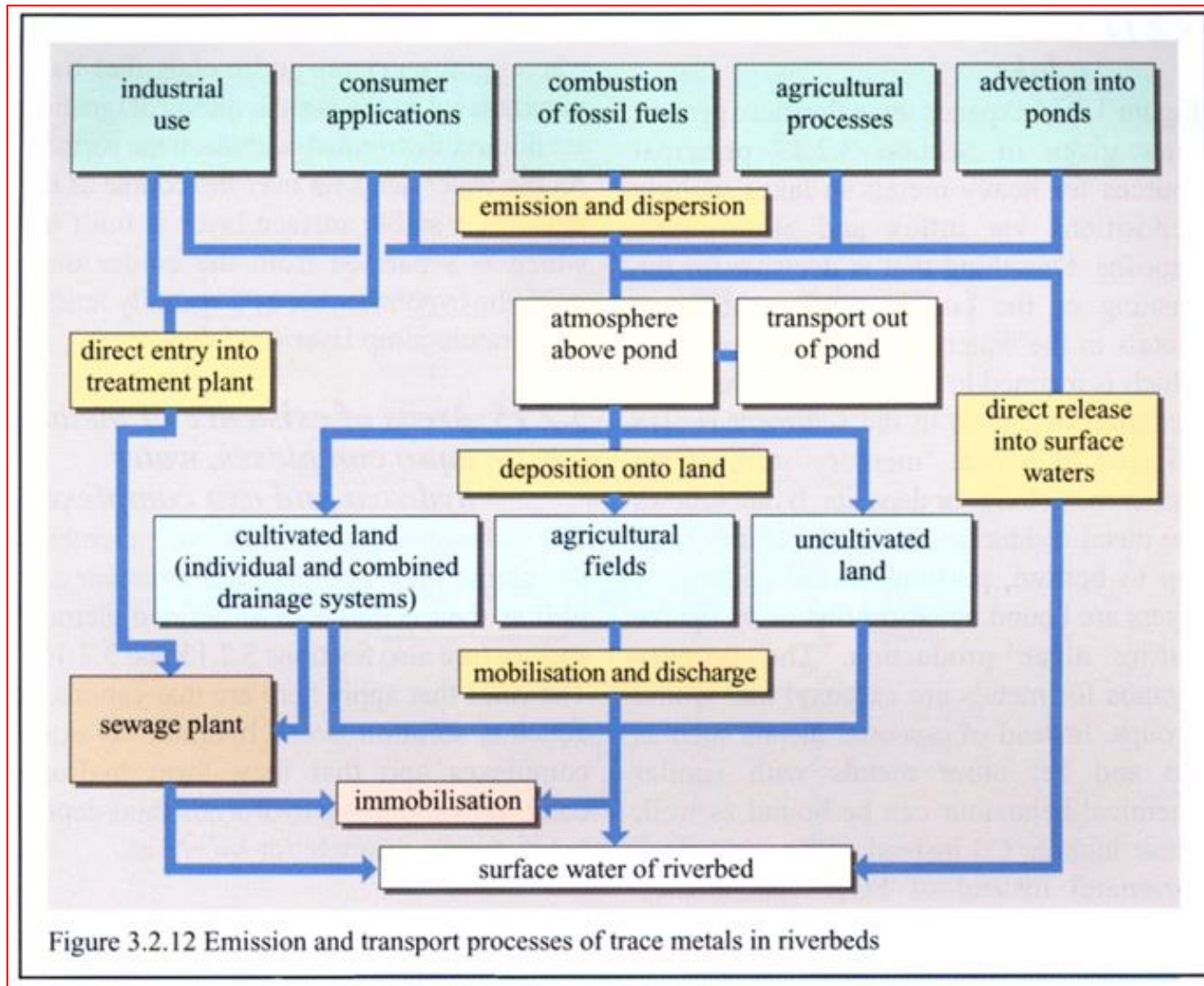


Figure 3.2.12 Emission and transport processes of trace metals in riverbeds

Alkalické kovy a kovy alkalických zemin ve vodách

Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba

4 základní kationty přírodních a užitkových vod – Na, K, Ca, Mg

Obsah v zemské kůře (hmotnostní procenta):

Na \approx 2,5; K \approx 2,5; Ca \approx 0,035; Mg \approx 0,020

Geneze Na a K:



- ↪ Zvětrávání některých hlinitokřemičitanů, např. albitu $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ nebo ortoklasu KAlSi_3O_8 a slíd.
- ↪ Vyluhování Na ze solných ložisek a K z tzv. odklizovacích draselných solí (karnalitu, kainitu, polyhalitu), které převrstvují ložiska kamenné soli.
- ↪ Výměna iontů Ca^{2+} za Na^+ při styku vody s některými jílovými minerály

Alkalické kovy a kovy alkalických zemin ve vodách

Antropogenní zdroje:

Průmyslové odpadní vody:

- ↪ výroby obsahující NaCl nebo Na₂SO₄ (neutralizace, vysolování)
- ↪ výroba draselných a sodných solí
- ↪ výroba a aplikace draselných hnojiv
- ↪ odpady z regenerace iontoměníčů

Městské odpadní vody:

- ↪ vylučování Na a K močí
- ↪ posyp komunikací v zimě

Výskyt Na a K ve vodách

Jednoduché kationty Na^+ a K^+

Při vysokých koncentracích síranů (důlní vody) a uhličitanů (alkalické vody) – **výskyt iontových asociátů** $[\text{NaSO}_4]^-$, $[\text{KSO}_4]^-$, $[\text{NaHCO}_3]^0$, $[\text{NaCO}_3]^-$.

V podzemních a povrchových vodách je vždy **více sodíku než draslíku** – K^+ se více sorbuje na půdní minerály a také dochází k přednostnímu odčerpání K^+ rostlinami.

Výskyt:

- Atmosférické vody – setiny až desetiny mg l^{-1} Na(K)
- Podzemní a povrchové vody – jednotky – desítky mg l^{-1} Na (K)
- Minerální vody – tisíce g l^{-1} Na, $> 100 \text{ mg l}^{-1}$ K
- Světové oceány, průměr 10 g l^{-1} Na a $0,4 \text{ g l}^{-1}$ K

Vlastnosti a význam Na a K

**Podzemní a povrchové vody – není hygienický význam,
koncentrace není limitována.**

Pitné vody – MH (Na) = 200 mg l⁻¹

Kojenecká a stolní voda – MH (Na) = 100 mg l⁻¹

**Minerální vody s vyšším obsahem Na a HCO₃⁻ - léčba
žaludečních chorob a chorob žlučových cest**

Kotelní voda – nánosy uhličitanů i Na₂O.R₂O₃.xSiO₂.yH₂O

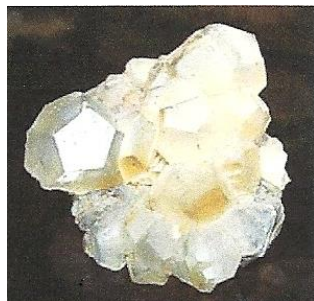
**Voda pro závlahu – limitován poměr Na/S(Ca+Mg) – velké
koncentrace Na při deficitu Ca a Mg – zasolení půd**

**Vody obsahující K – slabě radioaktivní (K v přírodě obsahuje asi
0,011 hmot. % radioaktivního izotopu ⁴⁰K – emise záření β a γ.**

**Na a K – úloha při klasifikaci chemického složení vod, při
úvahách o genezi podzemních vod a při kontrole výsledků
chemického rozboru.**

Geneze Ca a Mg

Dostávají se do prostředí rozkladem **hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých** (anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, chlorit $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)



a rozpuštěním **vápence (kalcitu) CaCO_3 , dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, magnezitu MgCO_3 , sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** aj.



Koncentrace Ca a Mg v **podzemních vodách závisí na rozpuštění CO_2 .**

Antropogenní zdroje Ca a Mg

Průmyslové odpadní vody

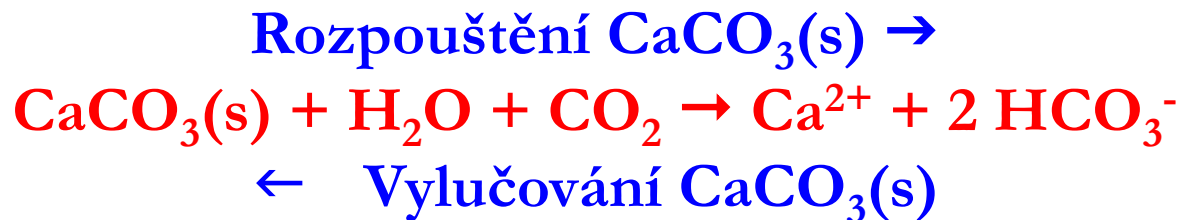
- ↪ Neutralizace kyselin vápnem, vápencem, dolomitem nebo magnezitem
- ↪ Odkyselení podzemních vod vápnem (Ca(OH)_2) nebo filtrací přes odkyselovací materiály (CaCO_3 , MgCO_3 , MgO)
- ↪ Stabilizace málo mineralizovaných vod přidavkem CaO a CO_2

Výskyt Ca a Mg ve vodách

- ↪ **Málo a středně mineralizované vody** – jednoduché kationty Ca^{2+} a Mg^{2+}
- ↪ **Více mineralizované vody** s vyšší koncentrací HCO_3^- a SO_4^{2-} - iontové asociáty, například $[\text{CaCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{CaSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{CaOH}]^+$. Obdobně s Mg
- ↪ **Atmosférické vody** – koncentrace Ca a Mg $< 1 \text{ mg l}^{-1}$
- ↪ **Prosté podzemní a povrchové vody** – Ca – desítky – několik set mg l^{-1} , Mg – několik desítek mg l^{-1}
- ↪ **Pitné vody ČR** – průměr – 50 mg l^{-1} Ca, 10 mg l^{-1} Mg, $\Sigma\text{Ca}+\text{Mg} = 1,7 \text{ mmol l}^{-1}$
- ↪ **Minerální vody** – koncentrace Ca do 1 g l^{-1} (omezená rozpustnost CaCO_3 a CaSO_4)

Výskyt Ca a Mg ve vodách

- ↪ **Větší koncentrace rozpuštěného Ca – jen při dostatečné koncentraci rozpuštěného CO₂:**



Mg je vodách obvykle méně zastoupen než Ca – Mg je v porovnání s Ca méně zastoupen v zemské kůře, dochází k sorpci Mg a k výměně iontů při styku vody s některými horninami a jílovými minerály, Mg je využíván rostlinami

- ↪ **Prosté podzemní a povrchové vody – běžně hmotnostní poměr Ca : Mg ~ 4 (látkový poměr jen 2,4)**
- ↪ **Minerální vody – hodnota poměru Ca : Mg se zmenšuje**

Tvrdost vody

Pojem používaný v hydrochemii a technologii vody – **zastaralý, nepřesný.**

Chybně přisuzuje Ca a Mg stejné chemické a biologické vlastnosti:

- ↪ **Tvorba inkrustů v potrubí** – Ca závadnější než Mg – stejná koncentrace $\Sigma(\text{Ca}+\text{Mg})$ x různý poměr Ca:Mg – odlišné krustující účinky
- ↪ Ca výraznější **komplexační schopnosti** než Mg
- ↪ Mg (na rozdíl od Ca) **působí agresivně na beton**
- ↪ Mg nepříznivě ovlivňuje **chut' pitné vody**, Ca naopak příznivě
- ↪ Dávkování CaO, CaCO₃, CaSO₄, CO₂ a H₂SO₄ pro dosažení **vápenato-uhličitanové rovnováhy** z důvodu zpomalení koroze potrubí – původně „**ztvrzování**“ – chybné označení – lépe **stabilizace vody**

Tvrdost vody

Nejednotné definice:

- a) **Technologické hledisko** – tvrdost vody = koncentrace všech iontů kovů s vyšším nábojovým číslem, které se nepříznivě projevují v provozních vodách
- b) **Analytické hledisko** – tvrdost vody = součet látkových koncentrací buď $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba}$ nebo jen $\text{Ca} + \text{Mg}$ – možno stanovit klasickou komplexometrickou metodou

Používala se i tvrdost chloridová, síranová a dusičnanová – chybné přiřčlenování aniontů ke kationtům nebo tvrdost přechodná, stálá, uhličitanová a neuhličitanová – zastaralé, dnes se již nepoužívá.

Alternativní vyjadřování tvrdosti vody:

Německý stupeň ($^{\circ}\text{n}\ddot{e}\text{m.}$, $^{\circ}\text{DH}$, $^{\circ}\text{dH}$) = koncentrace 10 mg CaO nebo 7,2 mg MgO v 1 l vody

Anglický stupeň ($^{\circ}\text{Clark}$) = c 14,3 mg CaCO_3 v 1 l vody (1 grain CaCO_3 per imperial gallon)

Francouzský stupeň = c 10 mg CaCO_3 v 1 l vody

Americký stupeň = c 1 mg CaCO_3 v 1 l vody

Miligramekvivalenty (milivaly, mval) v 1 l vody

Přepočít: $1 \text{ mmol l}^{-1} = 2 \text{ mval l}^{-1} = 5,6 ^{\circ}\text{n}\ddot{e}\text{m} = 7,02 ; ^{\circ}\text{angl} = 10 ^{\circ}\text{franc} = 100 ^{\circ}\text{amer}$

Geneze a výskyt Sr a Ba

Rozkladem minerálů stroncianitu (SrCO_3), witheritu (BaCO_3), celestinu (SrSO_4) a barytu (BaSO_4).

Průmyslové odpadní vody – výroba keramiky, barev, skla, papíru, televizních obrazovek, součást kalících lázní, fungicidů, aditiv do paliv.

Výskyt:

Jednoduché ionty Sr^{2+} a Ba^{2+} nebo iontové asociáty s CO_3^{2-} a SO_4^{2-}

Sr a Ba – běžná součást přírodních vod

Sr vždy dominuje nad Ba

Podzemní vody – asi $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Ba

Pitné vody v ČR (průměr) - $80 \mu\text{g l}^{-1}$ Ba

Minerální vody Vincentka, Poděbradka, Šaratice – vysoké koncentrace Sr

Mořská voda – $30 \mu\text{g l}^{-1}$ Ba a 8 mg l^{-1} Sr

Vlastnosti a význam Sr a Ba

Rozpustnost Sr a Ba limitována sloučeninami:

- $\text{SrCO}_3 - \log K_s = - 9,1$
- $\text{SrSO}_4 - \log K_s = - 6,46$
- $\text{BaSO}_4 - \log K_s = - 9,95$
- $\text{BaCO}_3 - \log K_s = - 8,3$
- Málo rozpustné jsou také fluoridy

- **Pitná voda** – MNH (Ba) = 1 mg l⁻¹ (je toxické)
- **Kojenecká a stolní voda** - MNH (Ba) = 0,5 mg l⁻¹
- **Balená minerální voda** - MNH (Ba) = 1 mg l⁻¹
- **Vodárenské toky** – limit – 0,7 mg l⁻¹ Ba
- **Ostatní toky** – limit – 1 mg l⁻¹ Ba

Sr není limitováno – je netoxické s výjimkou radionuklidu ⁹⁰Sr

Hliník

Obsah v zemské kůře – ~Al 7,5 - 8,2 hmotn. % - třetí
nejrozšířenější prvek

Geneze Al:



Zvětrávání:

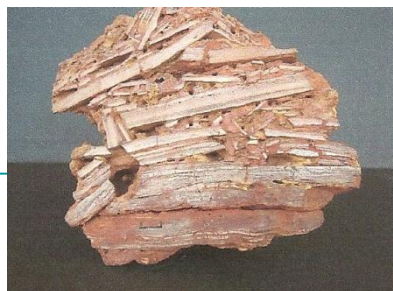
↪ některých **hlinitokřemičitanů**, například **anortitu** $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$),



↪ slíd

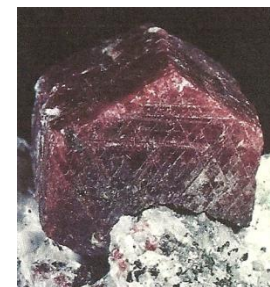
↪ kamencových břidlic – například **kamence** (síran draselno-
hlinitý, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

↪ **bauxitů** (hornina tvořená především dihydrátem oxidu
hlinitého, hydroxidy hliníků – gibbsit, bohmit atd.), ale také
oxidy železa



Hliník

Geneze Al:

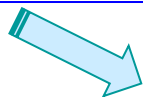


Korund – Al_2O_3 (Al 52,93 %; O 47,07 %), s příměsí Cr – rubín, Fe a Ti - safír

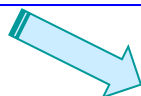


Formy výskytu Al - Al^{III}

Hydrolýza Al³⁺



**Tvorba mononukleárních
hydroxohlinitanů v závislosti na pH**



**Polymerační reakce vznik
polynukleárních hydroxohlinitanů**



**Vznik koloidní sraženiny
hydratovaného oxidu hlinitého
Al₂O₃·xH₂O (amorfní Al(OH)₃)**

Užití diagramů

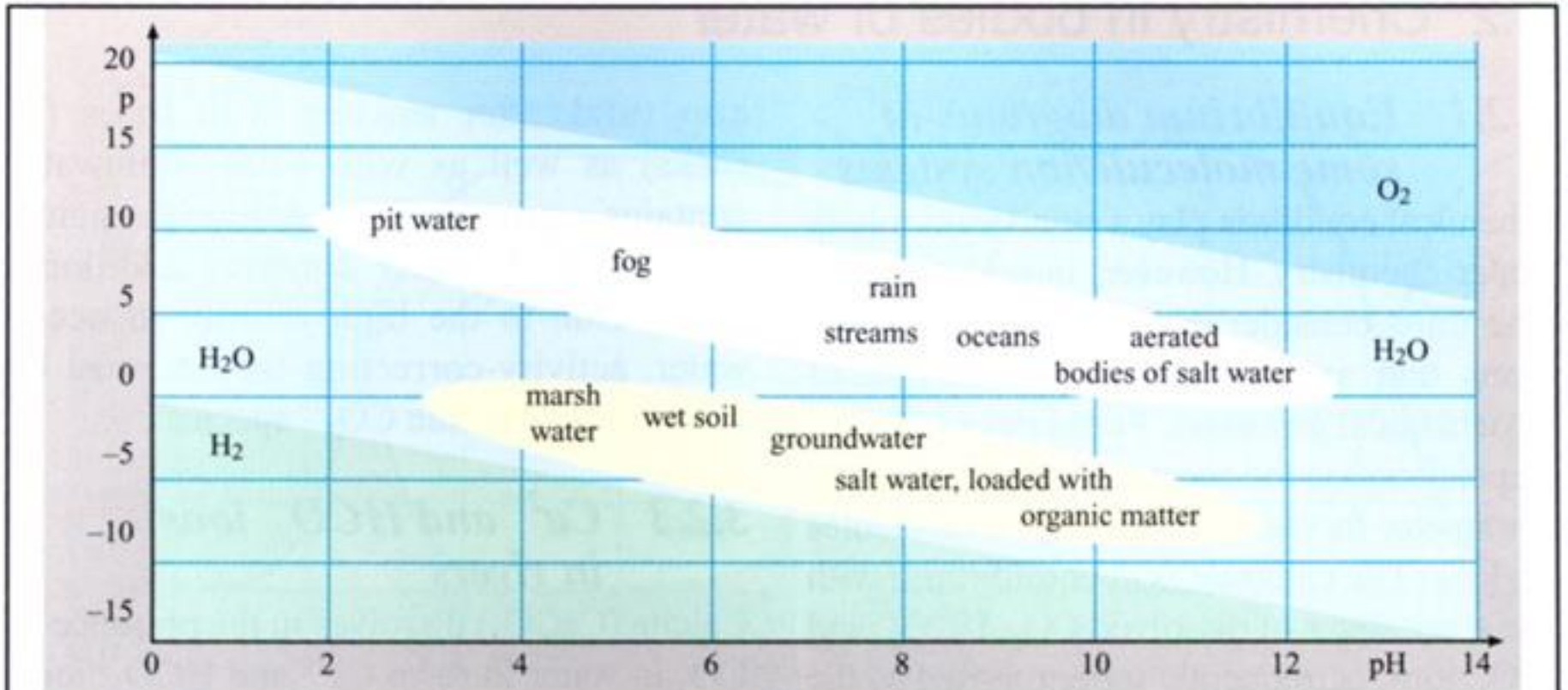


Figure 3.1.11 pH-pE diagrams with atmospheric influences

Oblasti existence akva komplexů kovů, hydroxo a oxo komplexů

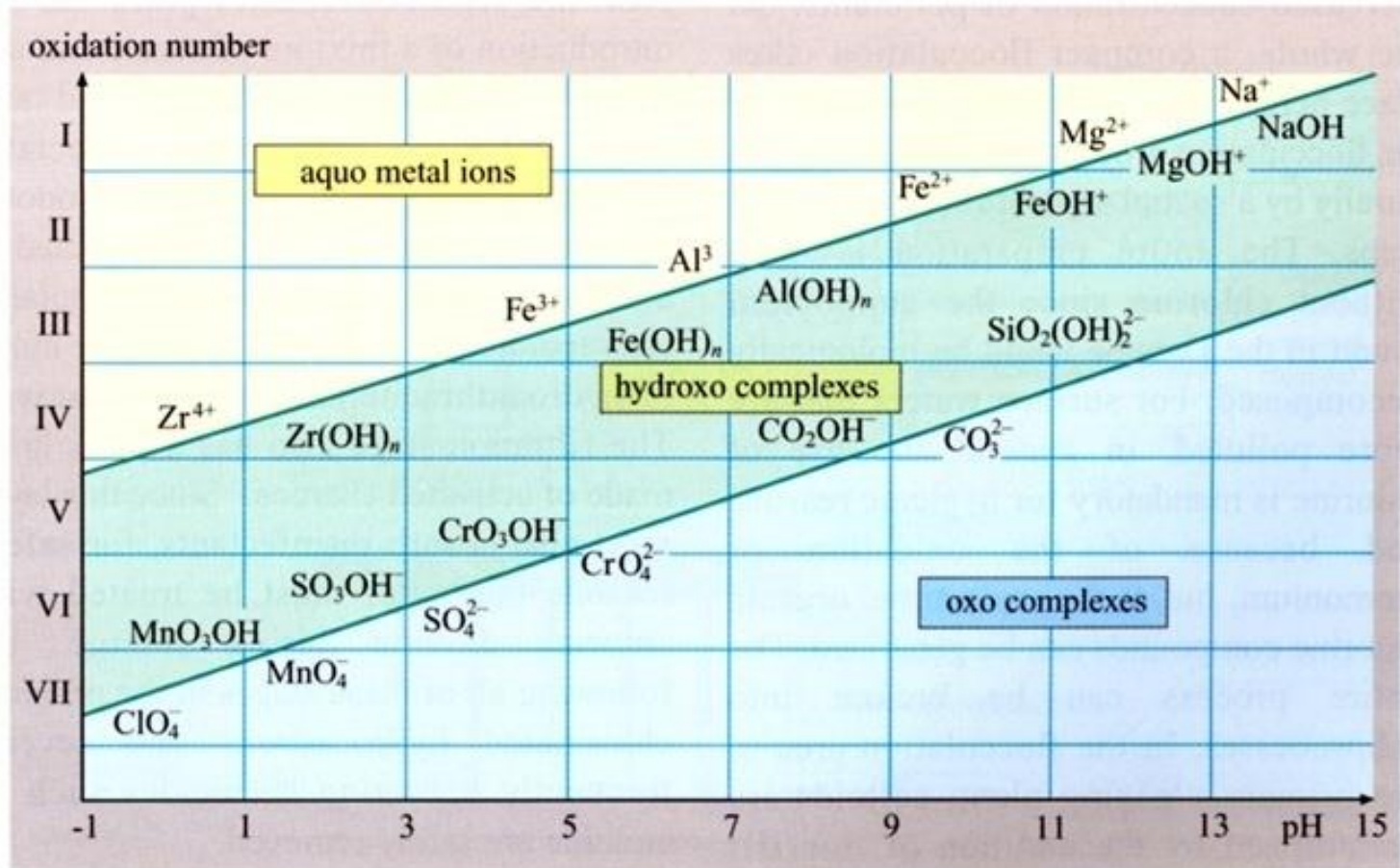


Figure 3.2.15 Areas of existence of metal–aquo complexes, water hydroxo and oxo complexes

Užití diagramů

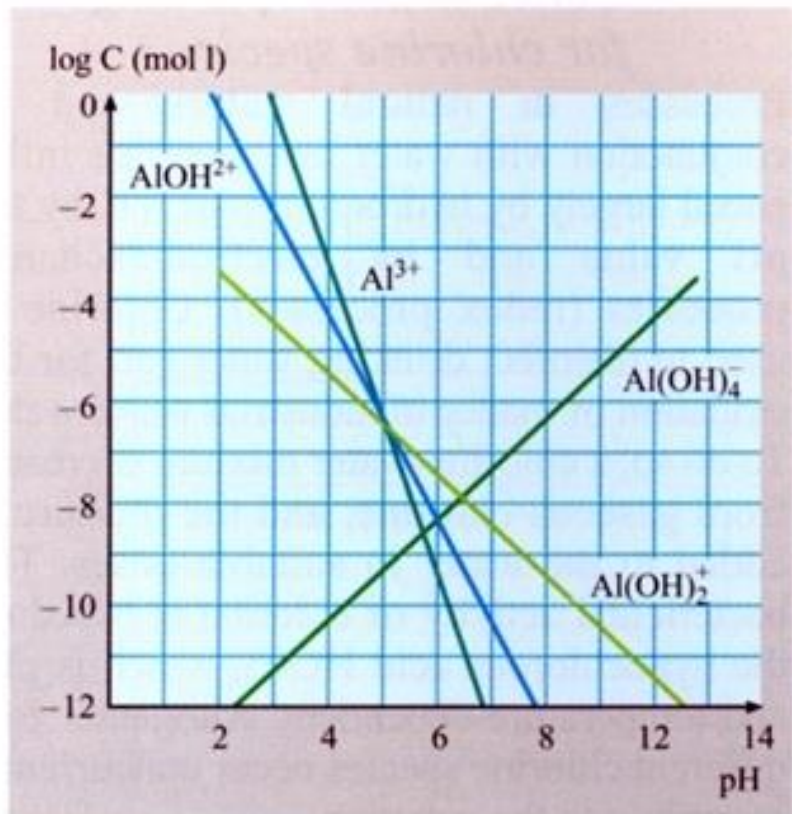


Figure 3.2.4 Solubility of aluminium species

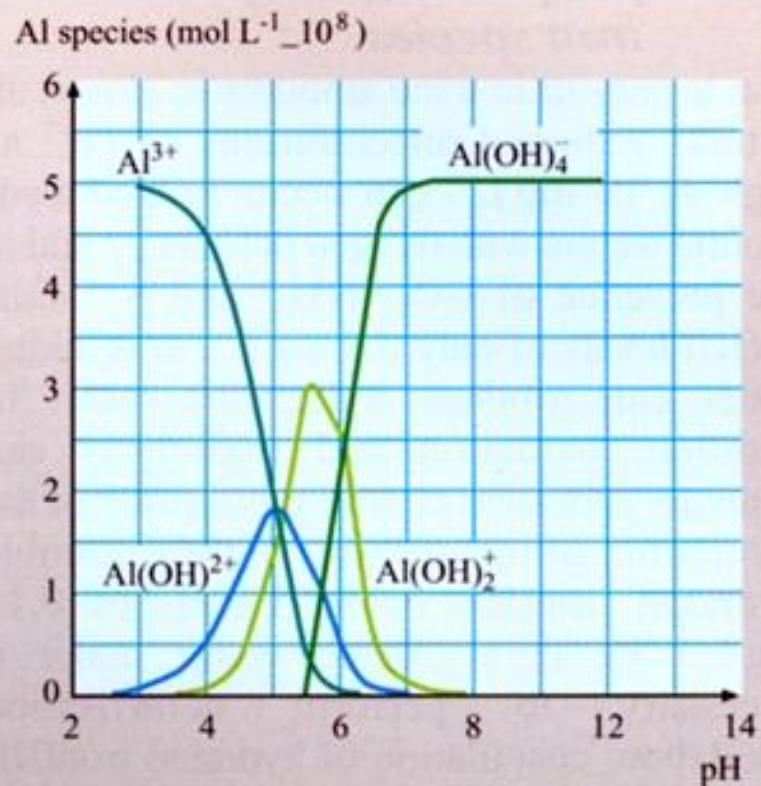
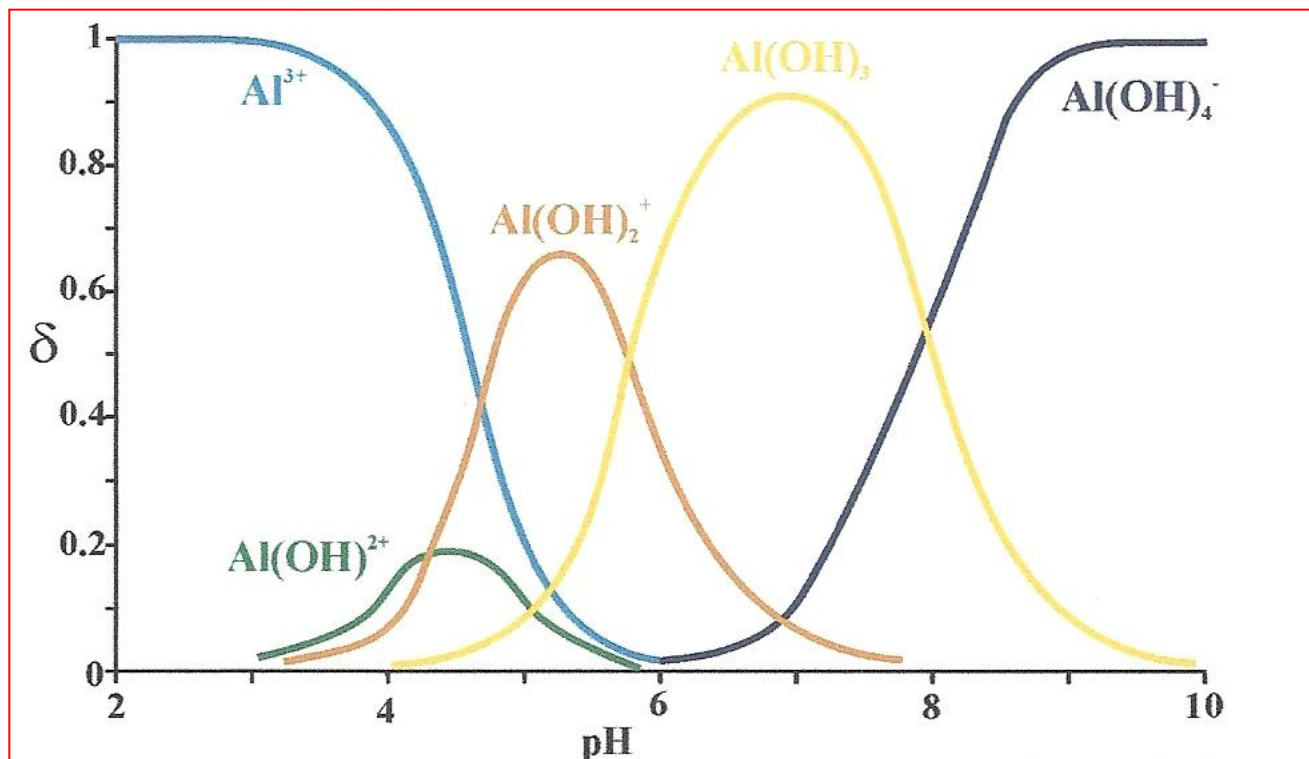
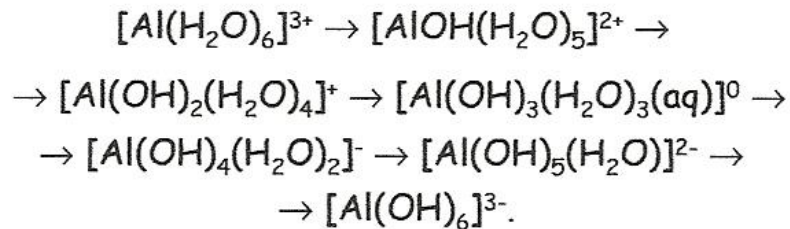
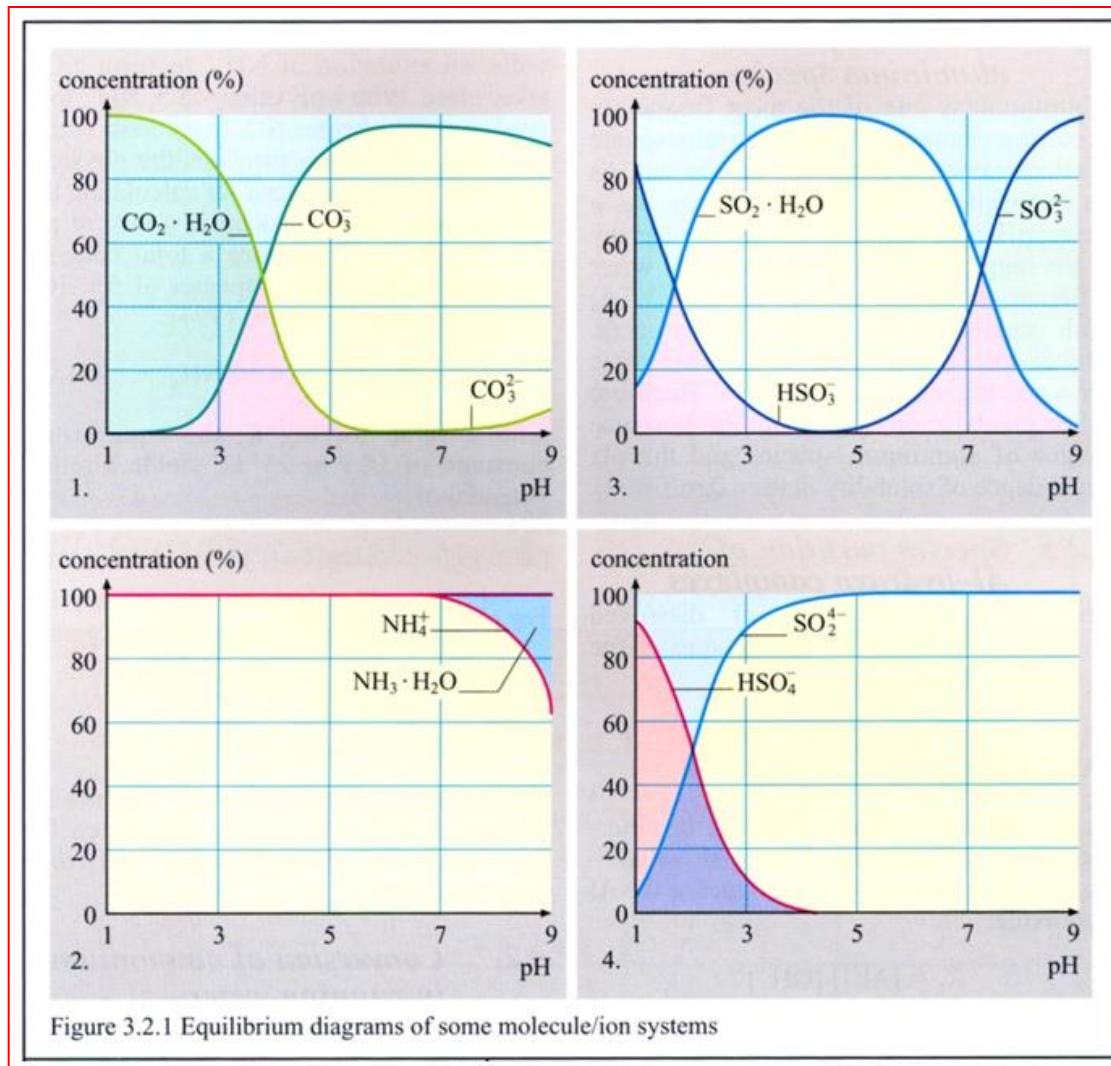


Figure 3.2.5 Species partition of Al-hydroxo complexes

Formy výskytu Al – mononukleární hydroxohlinítany



Užití diagramů



Užití diagramů

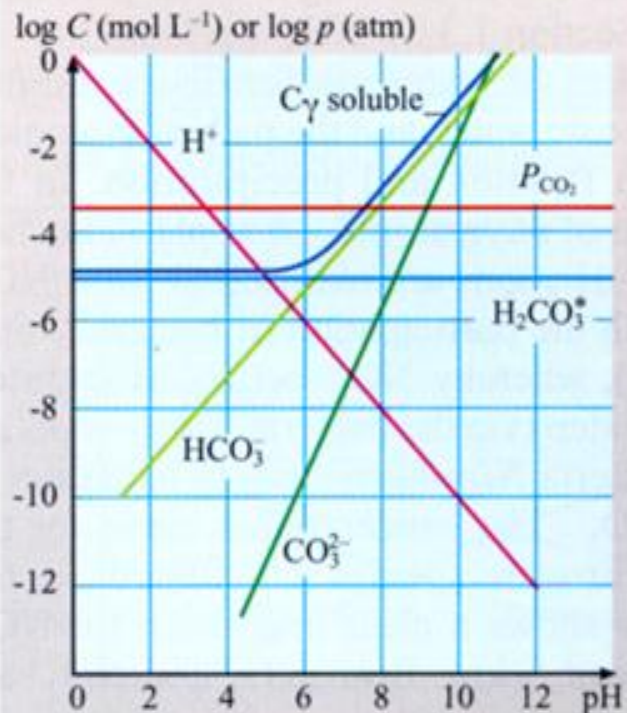


Figure 3.2.2 Carbonate species in rainwater

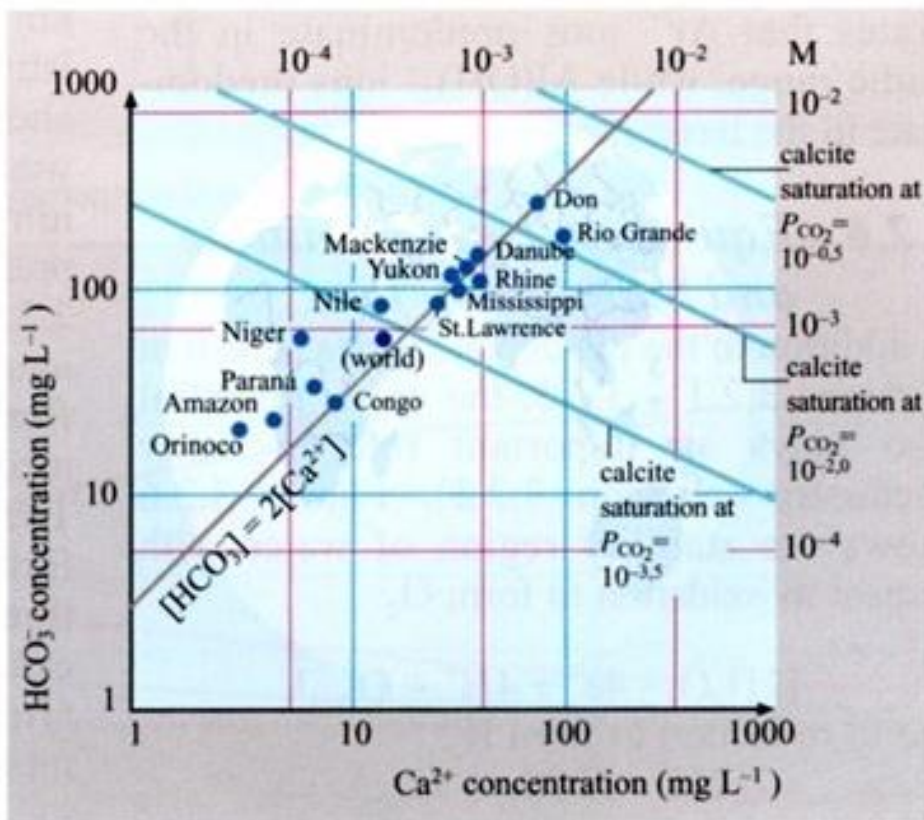


Figure 3.2.3 Ca^{2+} and HCO_3^- ions in rivers

Užití diagramů

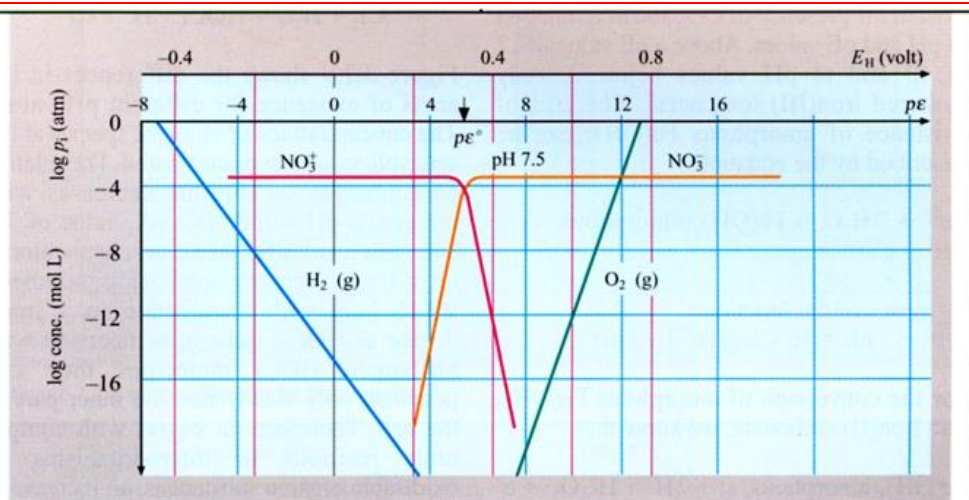


Figure 3.2.6 Equilibria between nitrate and ammonium ions

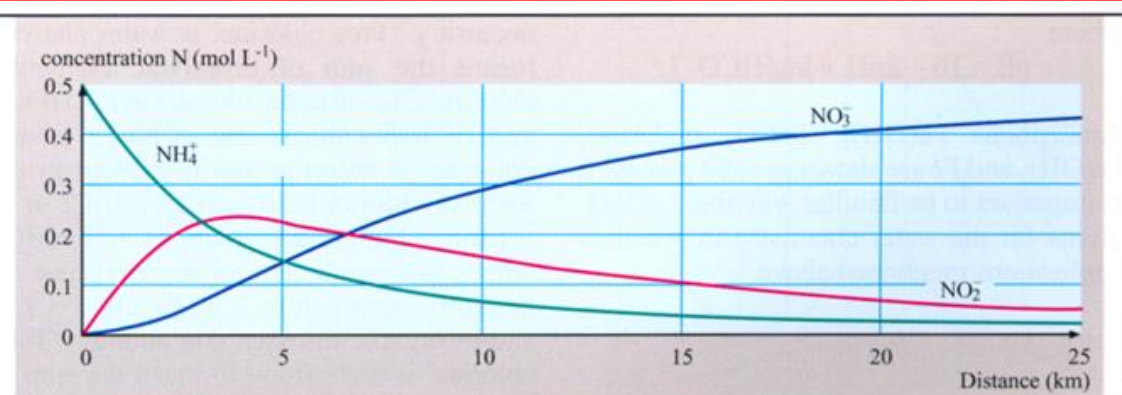


Figure 3.2.7 Conversion of ammonium in running waters

Užití diagramů

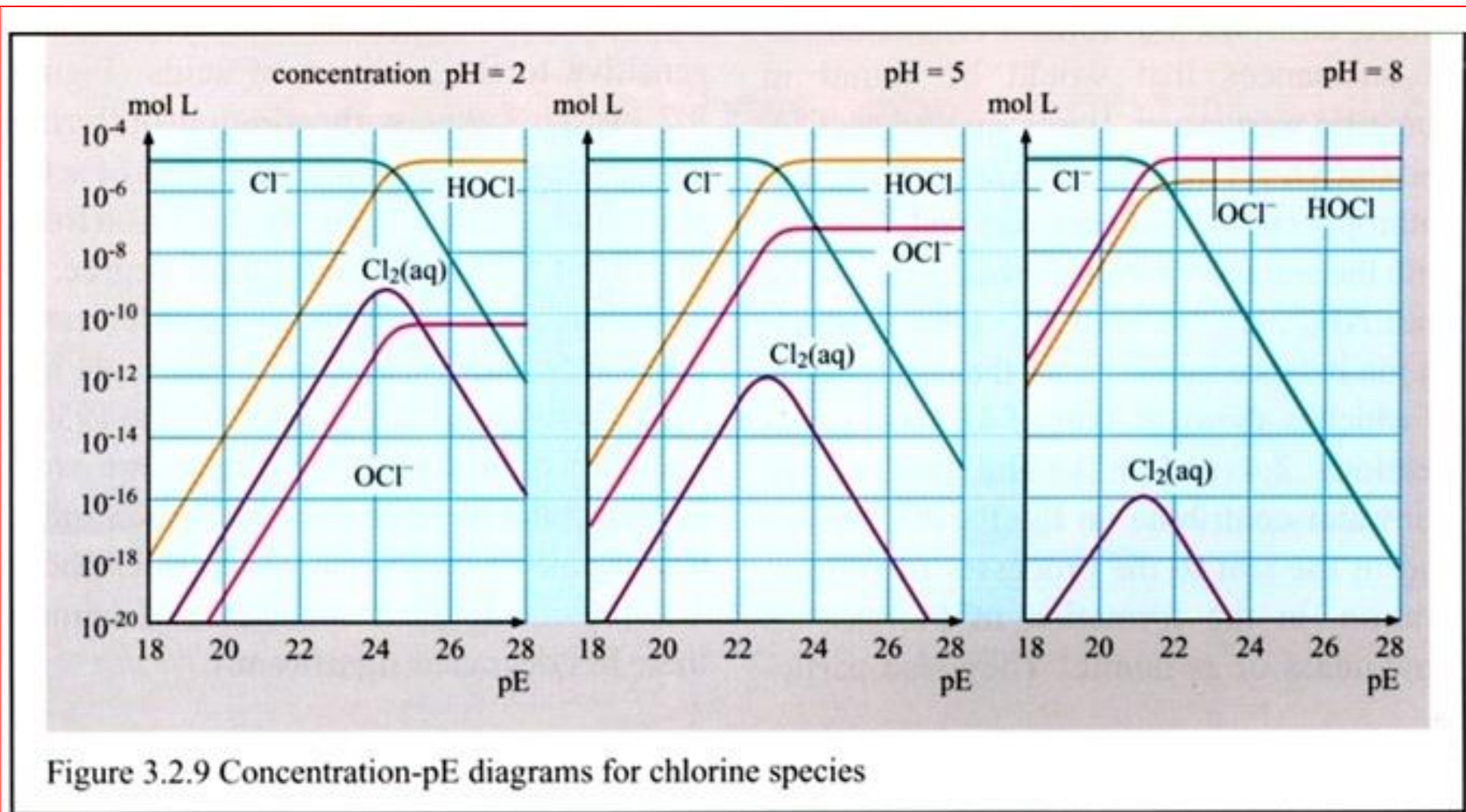
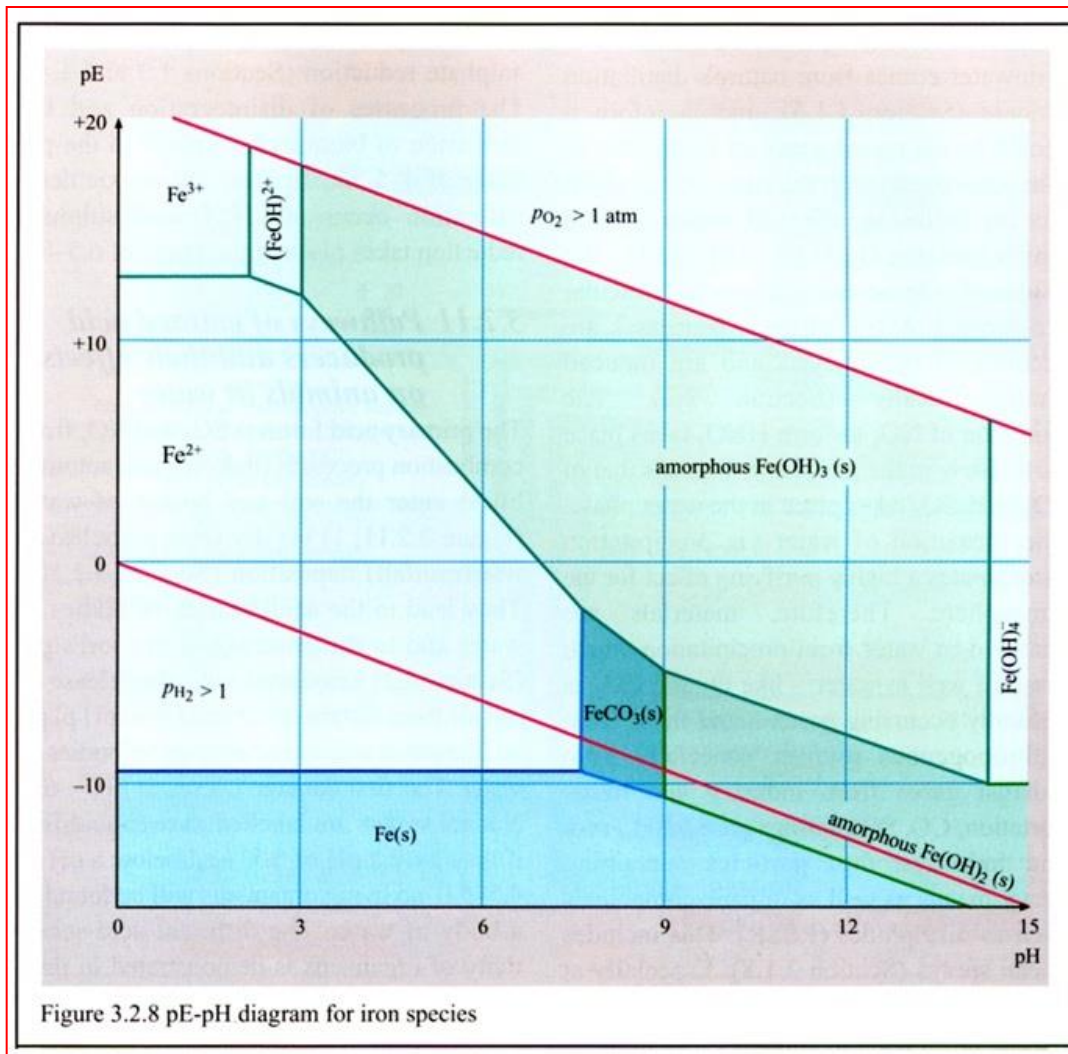


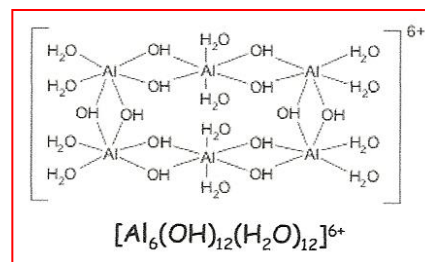
Figure 3.2.9 Concentration-pE diagrams for chlorine species

Užití diagramů

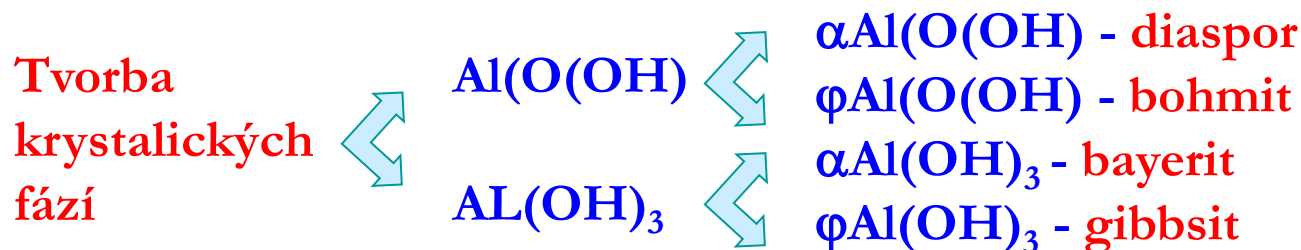


Formy výskytu Al – polynukleární hydroxohlinitaný

Vznikají polymerací pomocí hydroxidových můstků mezi atomy hliníku, například – $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_4(OH)_8]^{4+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{14}(OH)_{32}]^{10+}$, $[Al_2(OH)_8]^{2-}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$



Hydratovaný oxid hlinitý – vznik jednotlivých α - a φ - forem je závislý na hodnotě pH, resp. na látkovém poměru mezi OH^- ionty a Al (pH < 7,5 – tvorba převážně φ modifikace).



Formy výskytu Al

Sulfatokomplexy - $[\text{AlSO}_4]^+$ a $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$

Fosfátokomplexy – například $[\text{AlHPO}_4]^+$

Fluorokomplexy - $[\text{AlF}]^{2+}$ až $[\text{AlF}_6]^{3-}$

} neutrální a kyselé pH

Alkalické pH → transformace na hydroxokomplexy

Na rozdíl od některých jiných kovů Al netvoří komplexy s HCO_3^- a Cl^-

Tvorba komplexních sloučenin s NOM – maximální při pH = 6

Výskyt Al ve vodách

- Rozpuštěný
- Koloidní
- Suspendovaný

Podzemní a povrchové vody – setiny – desetiny mg l^{-1} Al.

Minerální vody a světové oceány – setiny – desetiny mg l^{-1} Al.

Acidifikovaná jezera – jednotky mg l^{-1} (vliv koncentrace huminových látek).

Výskyt Al ve vodách

Vlastnosti a význam

Pitné vody – MH(Al) = 0,2 mg l⁻¹

Kojenecká a stolní voda – MH(Al) = 0,05 mg l⁻¹

Povrchové vody – Al toxický pro ryby – komplexy jsou méně toxické než jednoduché ionty, toxicitu snižuje Si – limit 5 mg l⁻¹ (vodárenské toky 1,5).

Podzemní vody – Al - jedno z kritérií znečištění, koncentrace > 250 µg l⁻¹ – možný negativní vliv na zdraví člověka a ŽP.

Vody pro závlahu – Al – fytotoxický – limit – 10 mg l⁻¹

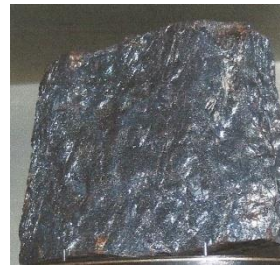
Železo, Fe

Obsah v zemské kůře - 4,7 – 6,2 hmot. % (čtvrtý nejvíce zastoupený prvek)

Geneze Fe

Železné rudy:

- pyrit (FeS_2)



- Hematit (krevet) (Fe_2O_3)



- magnetovec (Fe_3O_4)

- limonit (hnědel) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- siderit (ocelek) (FeCO_3)



- řada přírodních hlinitokřemičitanů

Železo, Fe

K rozpouštění bez chemických reakcí téměř nedochází, je nutná přítomnost CO₂, huminových látek, případně H₂SO₄.

Oxidace pyritu – chemolitotrofní bakterie *Thiobacillus* n. *Ferrobacillus*



Rozklad pyritu – anoxické podmínky, vyšší obsah CO₂



Antropogenní zdroje:

- ↪ **Průmyslové odpadní vody – z mořírén, válcoven, drátoven**
- ↪ **Korozní procesy ve vodovodním potrubí**

Formy výskytu - Fe^{II} a Fe^{III}

Závisí na pH, ORP a přítomnosti komplexotvorných látek (NOM)

Oxidační stupeň II – anoxické prostředí

- Podzemní vody
- Povrchové vody - u dna nádrží

Snadno se oxidují kyslíkem rozpuštěným ve vodě

Nerozpuštěné formy: Fe(OH)²⁺, FeCO₃, FeS

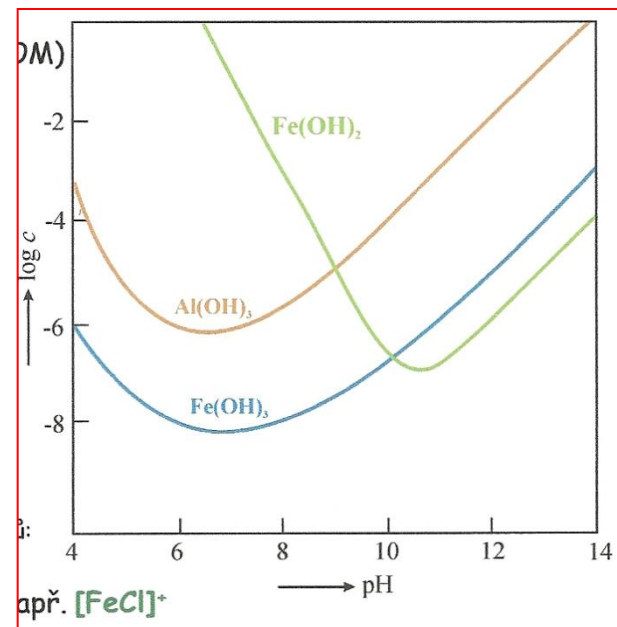
Rozpuštěné formy:

Vody s obsahem hydrogenuhličitanů: Fe²⁺, [Fe(OH)]⁺

V silně alkalickém prostředí – tvorba asociátů: [Fe(OH)₂(aq)]⁰, [Fe(OH)₃]⁻

Kyselé pH: chloroželeznatany, například [FeCl]⁺

Síranové vody: [FeSO₄(aq)]⁰



Formy výskytu Fe – Fe^{III} – oxické prostředí

Hydrolýza Fe³⁺

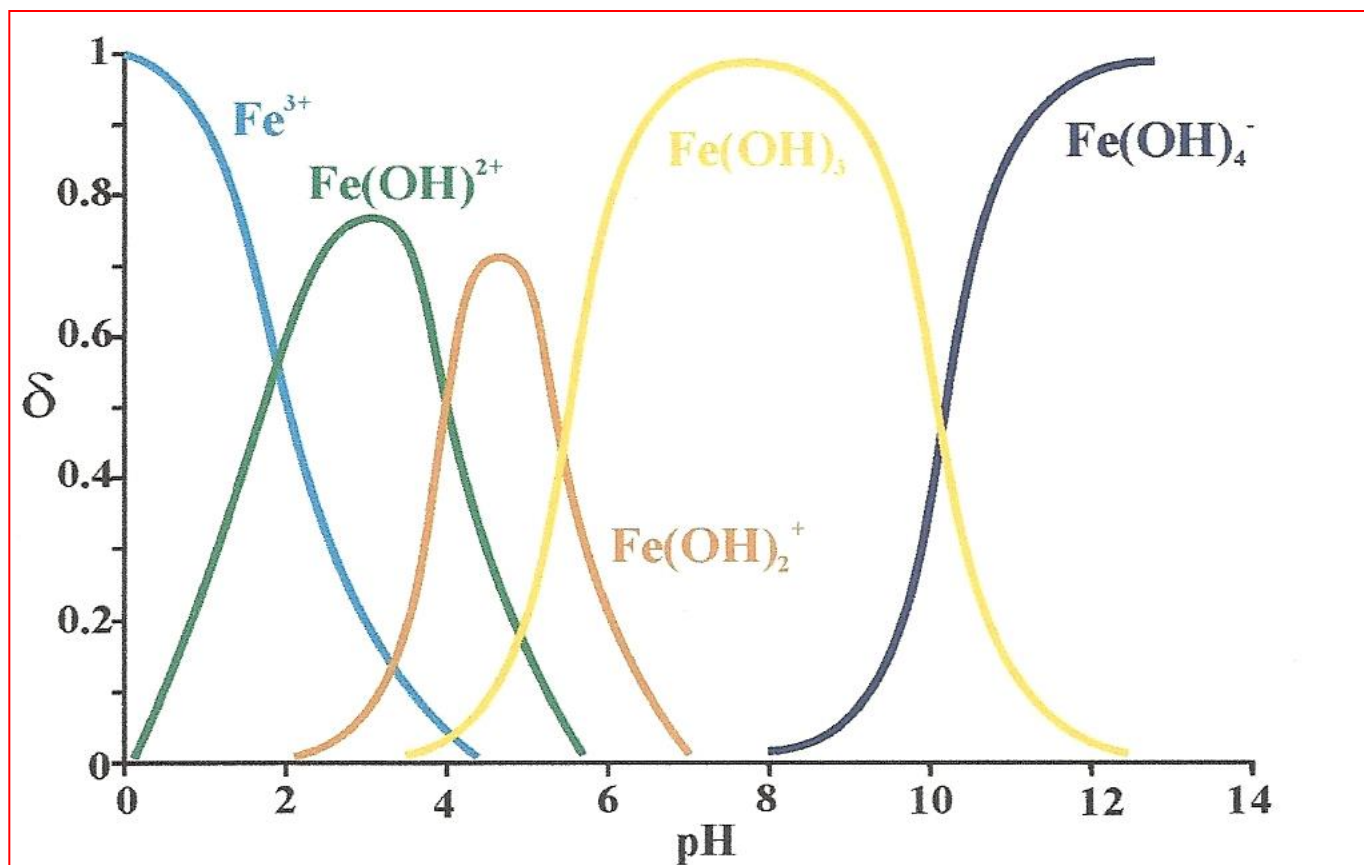
Tvorba mononukleárních hydroxoželezitanů v závislosti na pH a počáteční koncentraci Fe

Polymerační reakce vznik polynukleárních hydroxoželezitanů

Vznik koloidní sraženiny hydratovaného oxidu železitého Fe₂O₃·xH₂O (amorfní Fe(OH)₃)

Formy výskytu - Fe^{III}

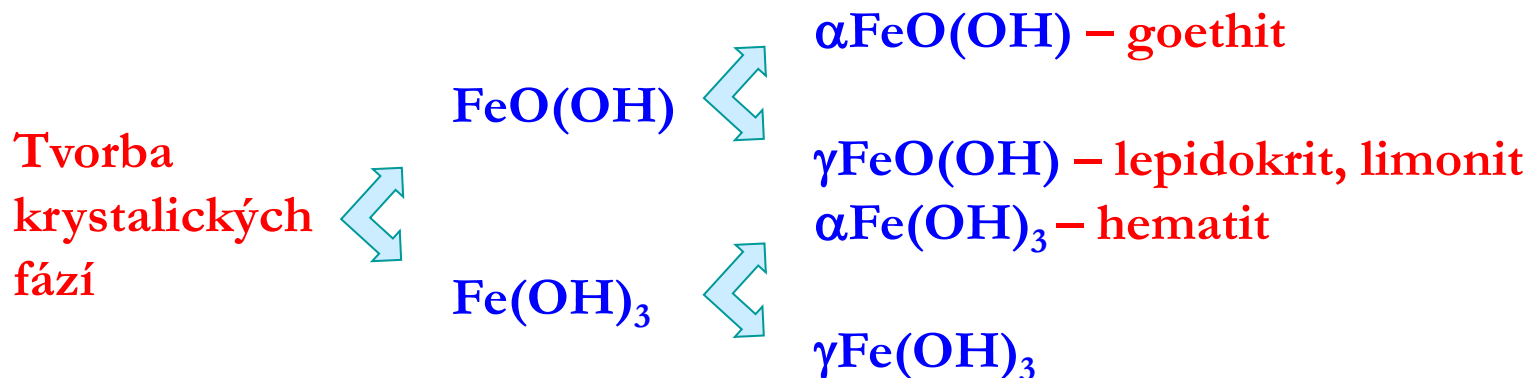
Rozpuštěné formy – mononukleární hydroxoželezitany



Formy výskytu - Fe^{III}

Polynukleární hydroxoželezitany - $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$,
 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$, $[\text{Fe}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$

Hydratovaný oxid železitý



Vznik jednotlivých α - a γ - forem je závislý na hodnotě pH, resp.
Na látkovém poměru mezi OH^- ionty a Fe.

Formy výskytu - Fe^{III}

Sulfátokomplexy [FeSO₄]⁺

Chlorokomplexy [FeCl]²⁺ až [FeCl₄]⁻

Fosfátokomplexy [FeHPO₄]⁺, [Fe(H₂PO₄)]²⁺

Komplexy s huminovými látkami

rozpuštěné formy

Fe₂S₃ (s) (= FeS + S)

FePO₄ (s) (pH < 5)

Pokud je pH > 5 - hydrolyza:

FePO₄ (s) + 3 OH⁻ → Fe(OH)₃ (s) + PO₄³⁻

nerozpuštěné
formy

Výskyt Fe ve vodách

Koncentrace Fe je obvykle větší než koncentrace Mn

- **Povrchové vody – setiny až desetiny mg l⁻¹ Fe**
- **Vody z rašelinišť – až 1 mg l⁻¹ Fe**
- **Mořská voda – 0,01 – 0,2 mg l⁻¹ Fe**
- **Podzemní vody (neobsahující rozpuštěný kyslík) – desítky mg l⁻¹ Fe^{II}**
- **Minerální vody – jednotky mg l⁻¹ Fe (vody železnaté > 0 mg l⁻¹ Fe)**

Vertikální stratifikace Fe v nádržích a jezerech:

Letní/zimní stagnace – koncentrace Fe v hypolimniu až 100-krát vyšší než v epilimniu, redukční pochody v hypolimniu – vznik Fe^{II}

Jarní/podzimní cirkulace – rozptýlení Fe^{II} do celého objemu – oxidace rozpuštěným kyslíkem na Fe^{III} – hydrolyza → Fe(OH)₃ (s) – sedimentuje – úbytek Fe po celé vertikále, pokud u dna anoxické podmínky – Fe^{III} → Fe^{II}

Vlastnosti a význam Fe

Fe způsobuje technické závady – žluté až hnědé zbarvení materiálů.

Negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody – barvu, chuť, zákal.

Způsobuje rozvoj železitých bakterií – ucpávají potrubí, způsobují zápach.

Pitná voda – limit MH (Fe) = 0,2 mg l⁻¹

Povrchové vody - limit – vodárenské toky = 0,5 mg l⁻¹, ostatní 2 mg l⁻¹

Voda pro závlahu – limit 10 mg l⁻¹

Voda pro chov ryb – limit 0,2 mg l⁻¹ (oxidace a hydrolyza Fe^{II} na žábrách ryb – snižování respirační plochy až udušení).

Mangan

Doprovází železné rudy – hmotnostní poměr Fe/Mn v litosféře =
50 : 1

Geneze Mn

Zvětrávání manganových rud:

- pyroluzit (burel) MnO_2



- braunit Mn_2O_3

- hausmanit Mn_3O_4

- manganit $\text{Mn}(\text{OH})$



- dialogit MnCO_3

Formy výskytu Mn

Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV} – závisí na pH, ORP, teplotě

Oxidační stupeň II – anoxické prostředí

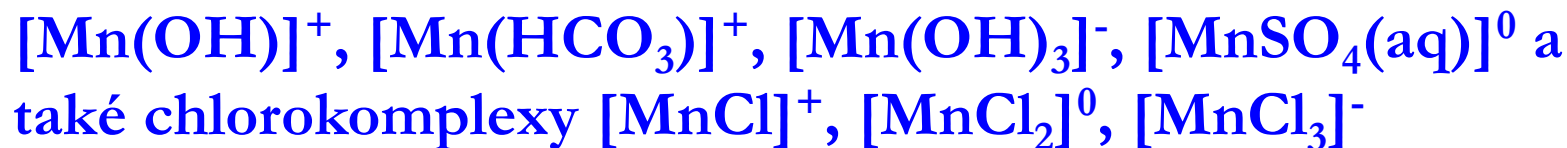
- Podzemní vody
- Povrchové vody – u dna nádrží

Rozpuštěné formy:

Kyselé a neutrální prostředí – převažuje hydratovaný kation



Alkalické prostředí – vznikají hydroxokomplexy, např.



Nerozpuštěné formy – $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnCO_3 , MnS

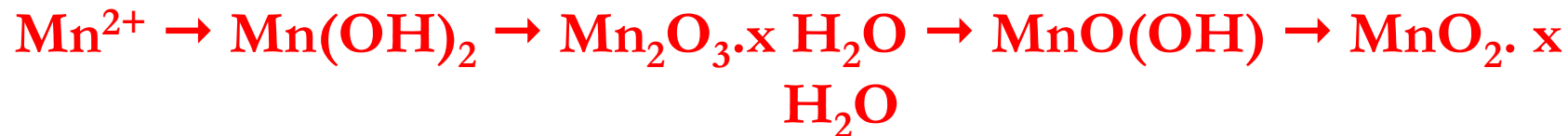
Formy výskytu Mn

Oxidační stupně III a IV – oxické prostředí

Mn^{2+} se rychle oxiduje a hydrolyzuje na oxidy a hydratované oxidy.

Mn^{3+} a Mn^{4+} - vzniká směs $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $MnO(OH)$, $MnO(OH)_2$ a MnO_2 (souhrnné označení MnO_x).

Schéma oxidace:

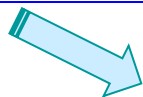


Mn^{2+} je vůči oxidaci odolnější než Mn^{3+} (oxiduje se při vyšším pH).

Laboratorně se připravit i Mn v jiných oxidačních stavech - Mn^{VII}

Formy výskytu Mn

Hydrolýza a oxidace Mn^{2+}



Tvorba mononukleárních hydroxokomplexů v závislosti na pH



Polymerační reakce vznik polynukleárních hydroxokomplexů



Vznik koloidní sraženiny hydratovaného oxidu manganu $\text{MnO}_x \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Výskyt manganu ve vodách

Mn doprovází Fe – zpravidla více Fe

- Povrchové vody – max. setiny mg l^{-1} Mn
- Podzemní vody do 1 mg l^{-1} Mn
- Mořská voda – $2-4 \mu\text{g l}^{-1}$
- Kyselé důlní vody – desítky mg l^{-1} Mn

Vertikální stratifikace Mn v nádržích a jezerech

- Obdobné jako u Fe

Letní/zimní stagnace – v anoxickém hypolimniu až 2 mg l^{-1} Mn

Jarní/podzimní cirkulace – rozptýlení Mn^{II} do celého objemu nádrže – problematická úprava vody

Vlastnosti a význam Mn

Manganové bakterie – nárosty v potrubí (*pedomicrobium manganicum*).

Technické závady – tmavé skvrny na materiálech.

Ovlivnění organoleptických vlastností vody – barva, chuť, zákal.

Chronická expozice vysokým koncentracím (ve vzduchu – prach s Mn, u vody neprokázáno) – narušení centrální nervové soustavy.

Pitná voda – limit MH (Mn) – 0,05 mg l⁻¹

Povrchové vody – limit 0,5 mg l⁻¹

Povrchové vody – znečištění - kovy

Příklady:

↪ **Hg** - zemědělství - organortuťnaté pesticidy, průmyslové OV z elektrolýzy NaCl, organických syntéz

Kumulace a bioakumulace, biomethylace v sedimentech

Choroba Minamata - $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ⇒ 1 000 mrtvých

↪ **Pb** - koroze potrubí na rozvod vody, průmyslové OV z chemického průmyslu, úpravny rud, výfukové plyny - atmosférická depozice; chronické otravy

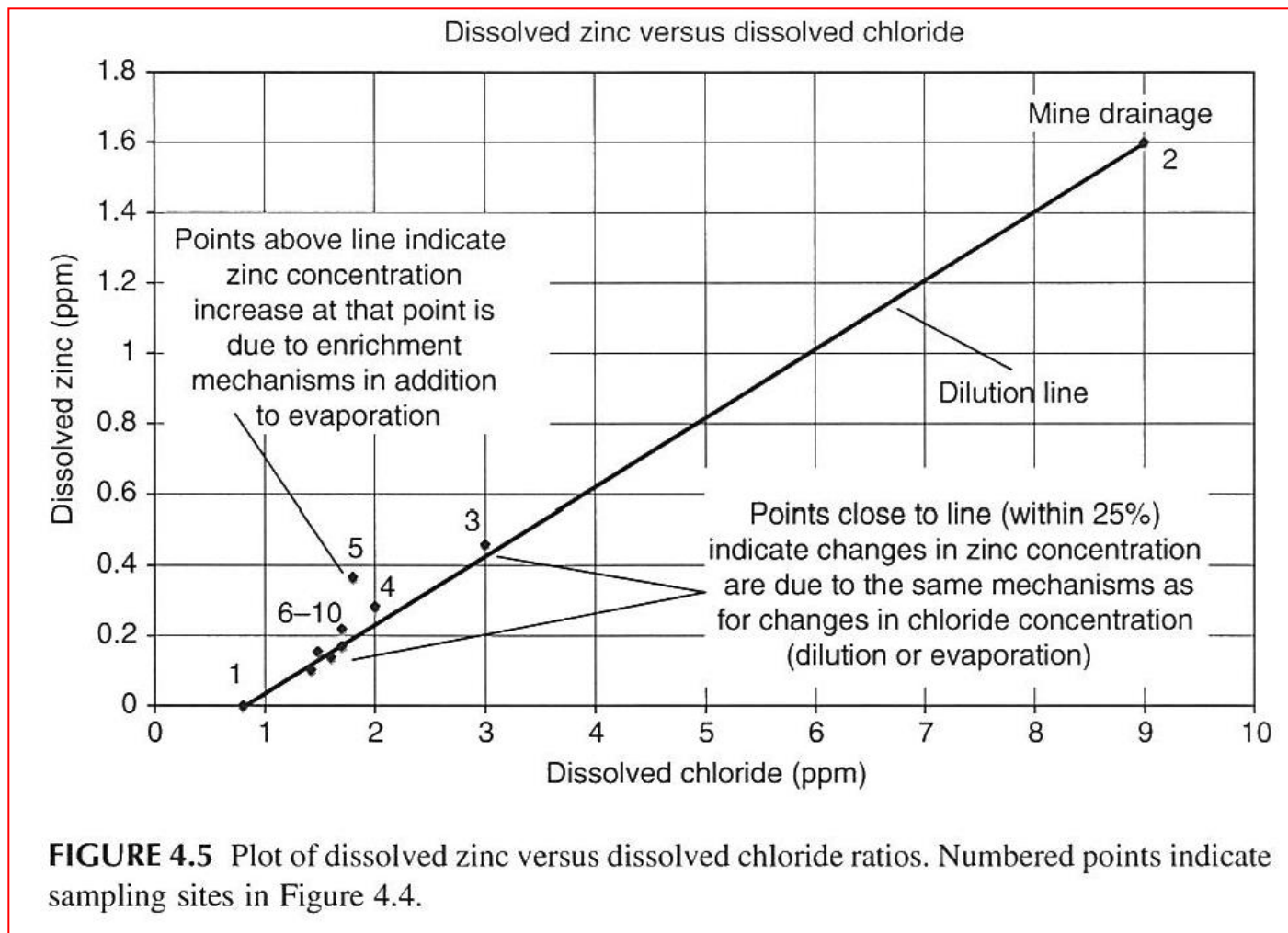
Povrchové vody – znečištění - kovy

Příklady:

- ↪ **Cd** - vysoce toxické, nemoc Itai-itai - znečištění vod a rýžových polí v okolí důlního komplexu, > 100 mrtvých
- ↪ **As** - vysoce toxický, POV - výroba barviv, koželužny, rudný průmysl, As pesticidy
- ↪ **Ag, Cu, Zn, Ni** - povrchové úpravy, těžba a zpracování rud; kožní alergie, **Cu** - nepříjemná chuť vody

Směsi kovů - aditivita, synergismus, antagonismus

Vztah mezi rozpuštěným Zn a chloridovými anionty



Vztah mezi rozpuštěným Cu a chloridovými anionty

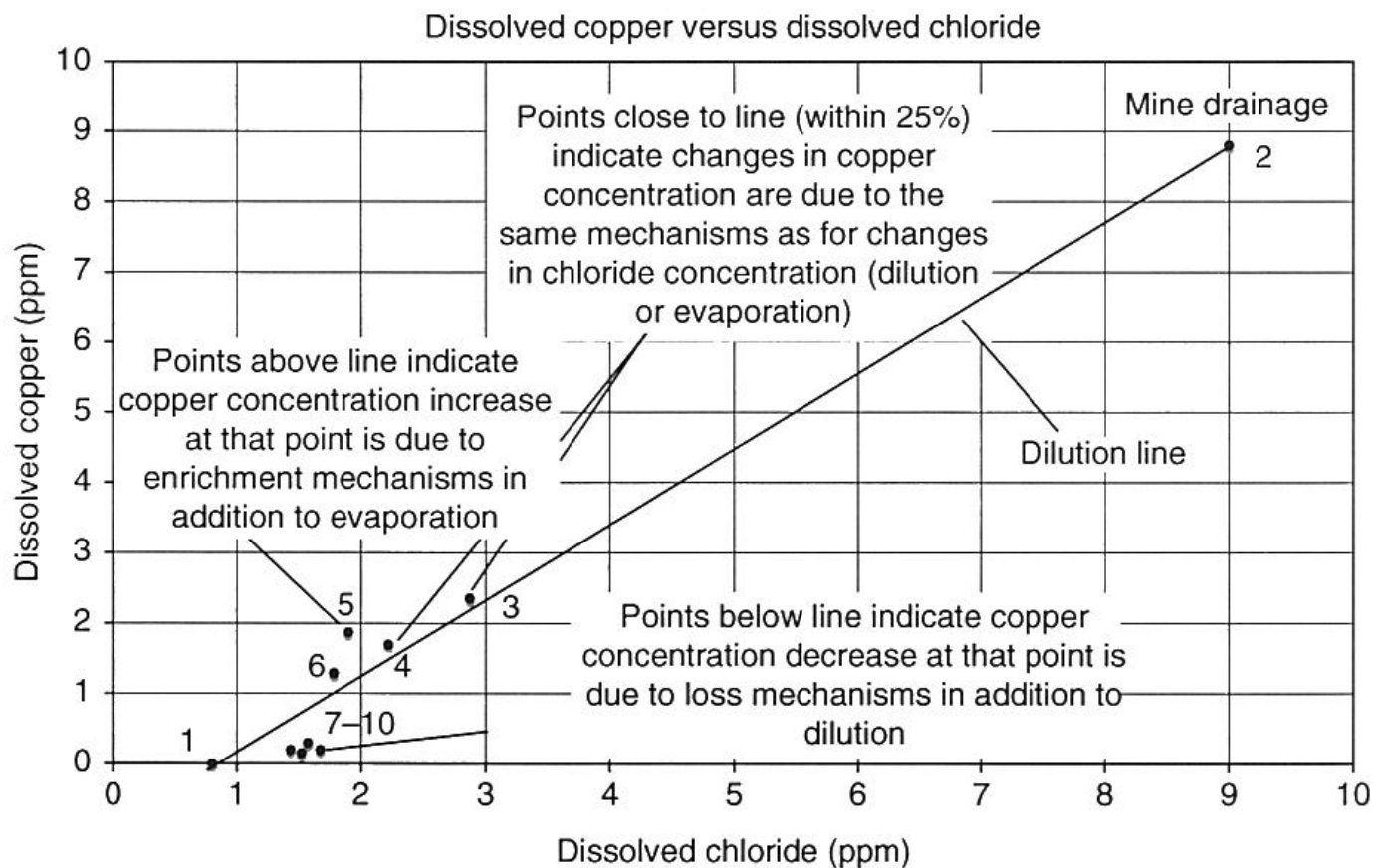


FIGURE 4.6 Plot of dissolved copper versus dissolved chloride ratios. Numbered points indicate sampling sites in Figure 4.4.

Radionuklidy v povrchových vodách

Nuklidy – druh atomů, které mají stejné protonové (atomové) číslo Z a nukleonové hmotnostní) číslo A - $^{226}_{88}\text{Ra}$

Nuklidy se dělí na stabilní a **radioaktivní (radionuklidy)**.

Nuklidy se stejnými protonovými čísly, ale rozdílnými nukleonovými čísly – **izotopy** – přírodní uran $^{238}_{92}\text{U}$ se skládá ze tří izotopů - $^{238}_{92}\text{U}$, $^{234}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$.

Radionuklidy - charakteristický poločas rozpadu, druh radiace, její energie.

Jednotky aktivity - becquerel (Bq), objemová aktivita - Bq.l^{-1} .

Radionuklidy v povrchových vodách

Geneze:

V přírodě se vyskytuje **329 nuklidů**, z nichž **239** je stabilních a **56** radioaktivních.

Proto jsou všechny přírodní vody jsou přirozeně slabě **radioaktivní**
- ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{238}U , ^{230}Th , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{40}K .

Hlavní zdroj přírodní radioaktivity – ^{40}K vyskytuje se v koncentraci ca **0.012 hmotn. %**.

Místa nalezišť a těžby uranových rud (smolince U_3O_8 , uraninit UO_2 ..) – výskyt prvků z přirozených rozpadových radioaktivních řad (uranové, aktiniové, thoriové) – konečné produkty těchto řad – stálé izotopy Pb – 206, 207, 208.

Radioaktivita některých **minerálních vod** je způsobena především rozpuštěným radonem.

V **atmosférických vodách** – izotopy vznikající v atmosféře účinkem kosmického záření – ^3_1H , $^{14}_6\text{C}$

Stabilita radionuklidů

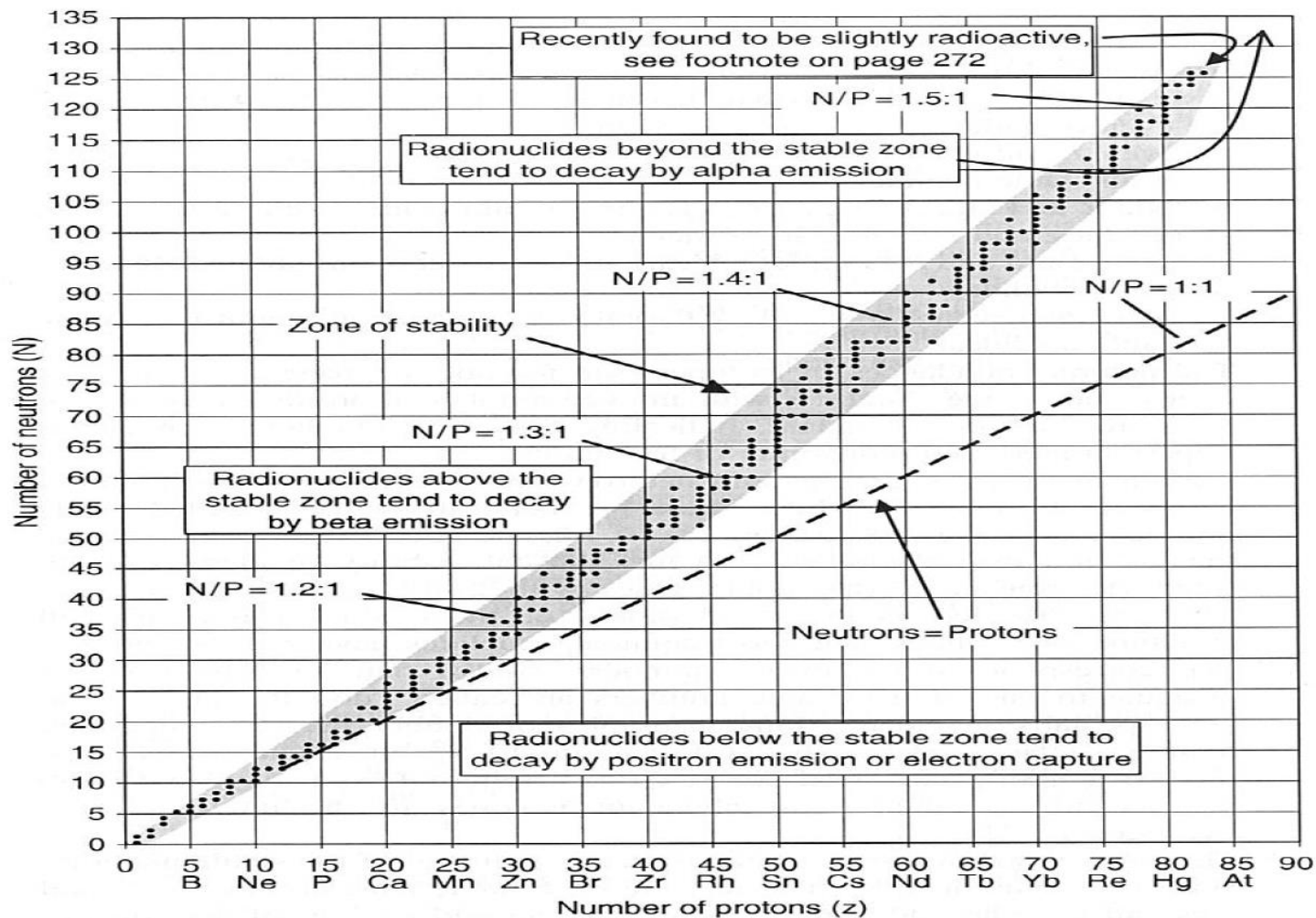


FIGURE 9.2 Plot of the neutron/proton ratio (N/Z) for 266 stable nuclei. Unstable nuclei are not shown. For nuclei with 20 or fewer protons, stable nuclei have N/Z close to unity. As Z increases beyond 20, nuclei require an increasing N/Z ratio to be stable. There are no stable nuclei with more than 82 protons (see footnote on page 272). For nuclei with 82 or fewer protons, the envelope of the dots (shaded area) represents a zone of stability. Nuclei with an N/Z ratio either too large or too small to lie within the zone of stability are unstable (radioactive).

Rozpadová řada U238

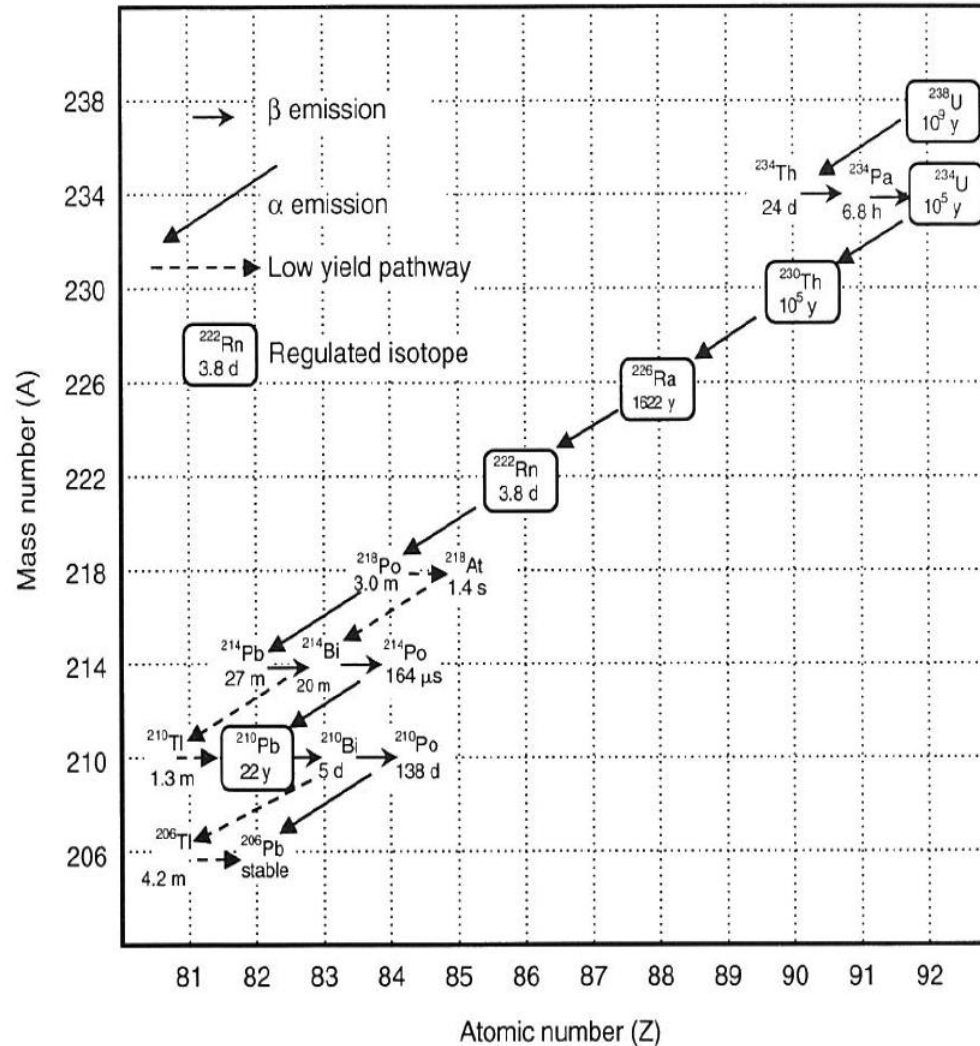


FIGURE 9.3 Uranium-238 natural decay series.

Rozpadová řada U235

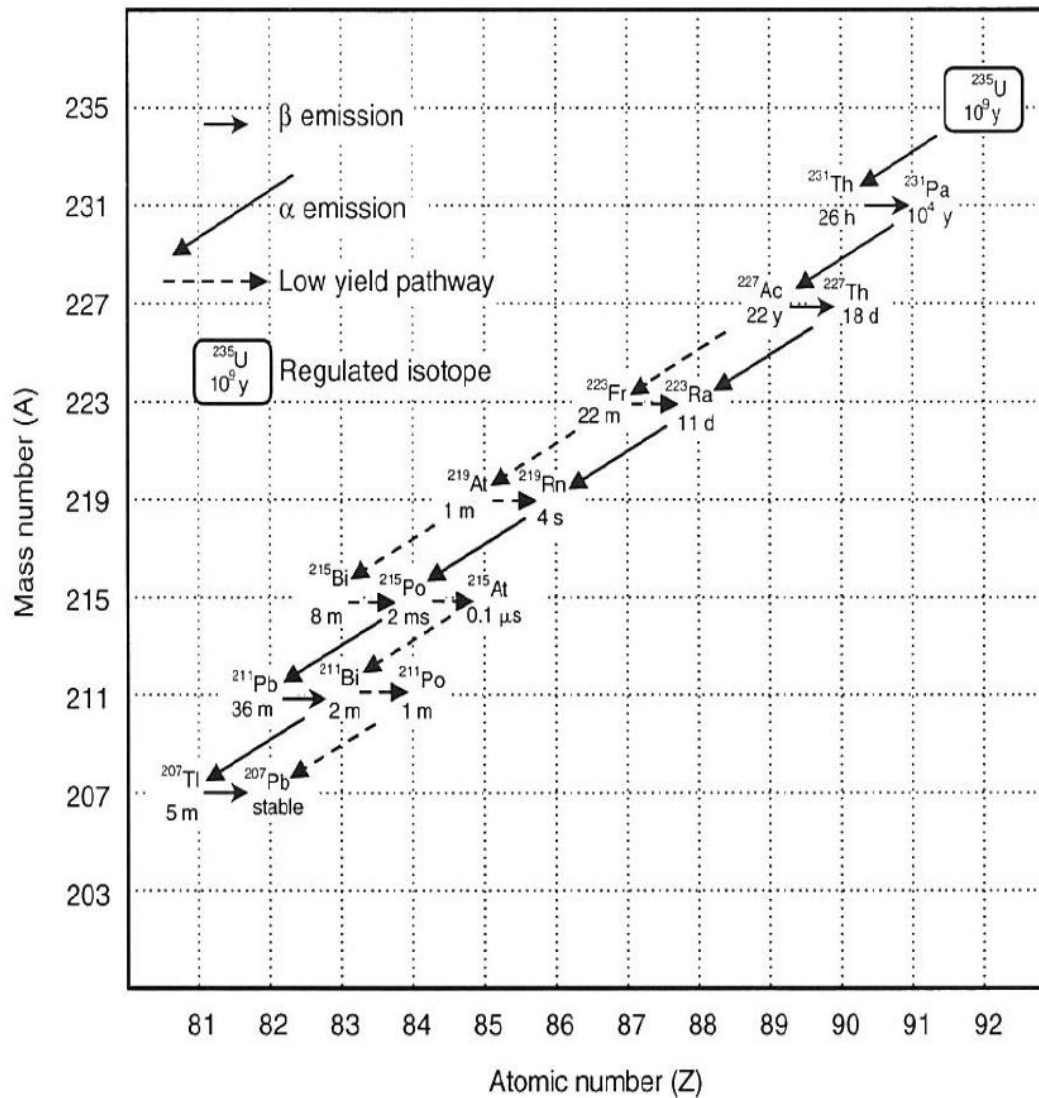


FIGURE 9.4 Uranium-235 natural decay series.

Rozpadová řada Th232

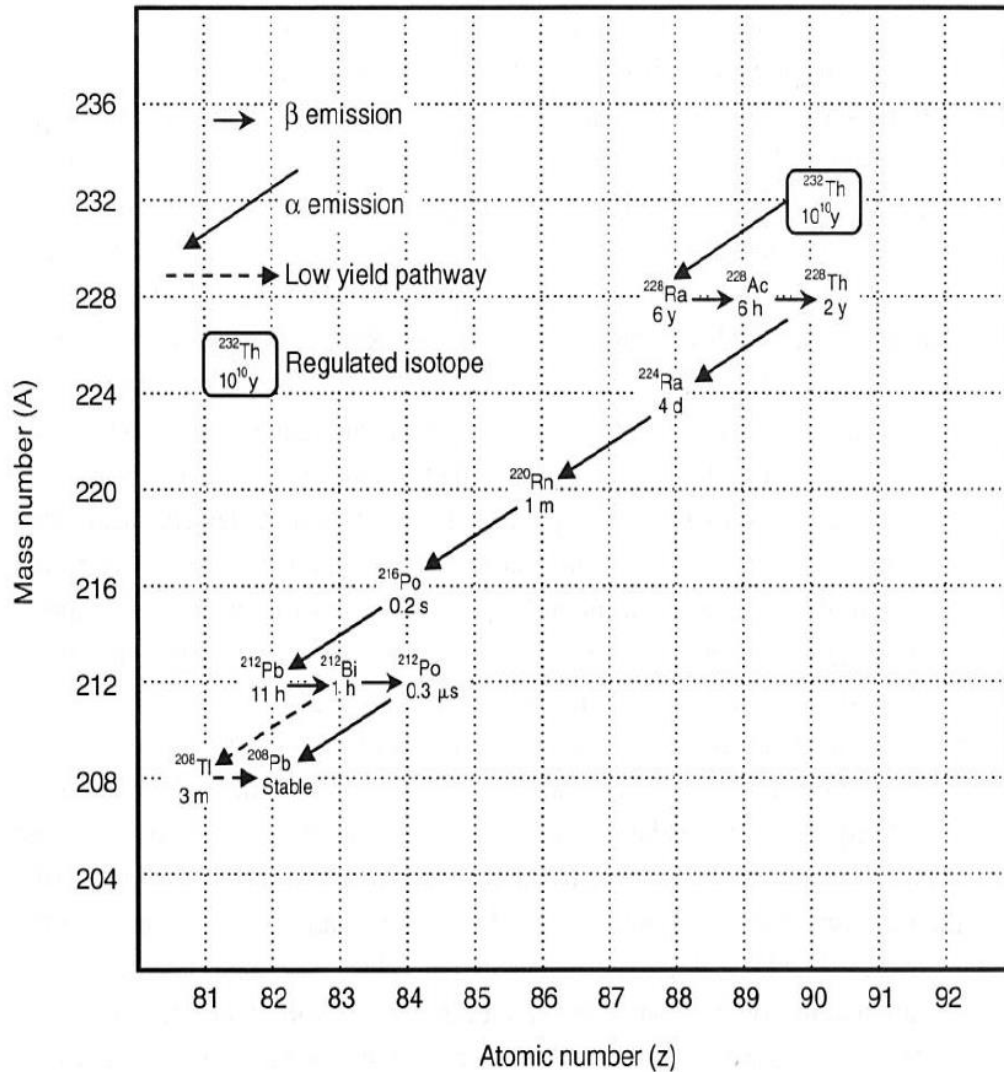


FIGURE 9.5 Thorium-232 natural decay series.

Radionuklidy v povrchových vodách

Umělá radioaktivita:

- ↗ jaderné exploze
- ↗ odpad z provozů jaderných reaktorů - ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{32}P (červeně označené – charakteristické pro havárie jaderných zařízení).

Nejvýznamnější zdroje radioaktivního znečištění povrchových vod:

- ↗ Odpady z těžby a zpracování uranových rud
- ↗ Odpady z provozu jaderných zařízení
- ↗ Atmosférická depozice z havárií jaderných reaktorů

Povrchové vody – znečištění – radioaktivní prvky

Výskyt ve vodách:

- ↙ iontové
- ↙ molekulové (neiontové)
- ↙ koloidní (stopové koloidy)
- ↙ rozpuštěné/nerozpuštěné
- ↙ komplexy

Speciálně rozpuštěných forem závisí na hodnotě pH, ORP a na celkovém složení vody.

- **Kyselé prostředí** – výjimečně jednoduché ionty UO_2^{2+} , Ra^{2+} , Th^{4+} .
- **Hydrogenuhličitanové vody** – karbonáto- resp. hydrogenkarbonátové komplexy – $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Th}(\text{HCO}_3)_2]^{2+}$
- **Síranové vody** – sulfátokomplexy - $[\text{UO}_2\text{SO}_4]^0$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$

Povrchové vody – znečištění – radioaktivní prvky

Nejnebezpečnější - radionuklidy s dlouhým poločasem rozkladu vysílající záření s velkou hustotou ionizace a se schopností bioakumulace a kumulace v sedimentech - ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{90}Y , ^{210}Pb , ^{210}Po .

Radionuklid	$\tau_{1/2}$	Reakce, zdroje
Přírodní a z kosmických reakcí		
^{14}C	5 730 r	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ - termické n z kosmu, jaderné výbuchy - reakcí s N_2
^{32}Si	300 r	$^{40}\text{Ar}(p,x)^{32}\text{Si}$ - reakce atmosférického Ar s kosmickým zářením
^{40}K	$1,4 * 10^9$ r	0,0119 % přírodního K

Povrchové vody – znečištění – radioaktivní prvky

Radionuklid	$\tau_{1/2}$	Reakce, zdroje
Přírodní z ^{238}U rozpadové řady		
^{226}Ra	1 620 r	difuze ze sedimentů, atmosféry
^{210}Pb	21 r	$^{226}\text{Ra} \rightarrow 6 \text{ kroků} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$
^{230}Th	75 200 r	$^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ kroky} \rightarrow ^{230}\text{Th}$
^{234}Th	24 d	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ in situ

Povrchové vody – znečištění – radioaktivní prvky

Radionuklid	$\tau_{1/2}$	Reakce, zdroje
Z jaderných reaktorů a jaderných výbuchů		
⁹⁰ Sr	28 r	Nejvýznamnější produkty jaderného štěpení - vysoké výtěžky a biologická aktivita
¹³¹ I	8 d	
¹³⁷ Cs	30 r	
²³⁹ Pu	24 300 r	²³⁸ U(n, γ) ²³⁹ Pu - vyhořelé reaktorové palivo -záchyt n uranem
¹⁴⁰ Ba	13 d	Klesající výtěžek jaderného štěpení ↓
⁹⁵ Zr	65 d	
¹⁴¹ Ce	33 d	
⁸⁹ Sr	31 d	
¹⁰³ Ru	40 d	
⁸⁵ Kr	10,3 r	
⁶⁰ Co	5,25 r	Neštěpné neutronové reakce v reaktorech

Radionuklidy – odstraňování z vod

Způsob odstraňování radionuklidů z vod závisí na jejich formě výskytu.

Vzhledem k jejich nízkým koncentracím není obvykle možné využít jejich málo rozpustných soli.

Většinou se odstraňování realizuje **spolusrážením** na různých látkách.

↪ **Ra** – spolusrážení se BaSO_4

↪ **U, Th** a některé dceřiné radionuklidy – spolusrážení s $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Na mechanismus a rozsah **adsorpce radionuklidů** na hydratovaných oxidech a jiných adsorbentech má značný vliv hydrolyza.

Silná adsorpce na stěny skleněných nádob ovlivňuje jejich analytické stanovení.

Přeměna iontových forem stopových radionuklidů v molekulové nebo koloidní vede ke změně chemických, fyzikálně-chemických a biologických vlastností.

Radionuklidy – výskyt

Podzemní vody – převážně přírodní radionuklidy – β -aktivita dána ^{40}K , v okolí nalezišť rud – U, Ra.

Prosté podzemní vody – aktivita ^{226}Ra – jen výjimečně desetiny Bq l^{-1} , ^{222}Rn aktivita může být vyšší – ČR 10-100 Bq l^{-1} . V okolí nalezišť rud – desítky až stovky Bq l^{-1} .

Minerální vody – ^{222}Rn – je-li aktivita vyšší než 1 370 Bq l^{-1} – radioaktivní (radonové) minerální vody.

Povrchové vody – kolísá v závislosti na možných zdrojích od tisícín do jednotek Bq l^{-1} .

Zbytková kontaminace povrchových vod radionuklidy ^{137}Cs a ^{90}Sr dlouhými poločasy rozpadu pochází z černobylské havárie v roce 1986 a ze zkušek jaderných zbraní.

Fluor, F

Prvek s nejvyšší elektronegativitou – velmi reaktivní, silné oxidační účinky, je schopen se slučovat přímo s většinou prvků, v přírodě existuje pouze ve formě sloučenin.

Geneze F:

Minerály:

- fluorit (kazivec) CaF_2
- kryolit Na_3AlF_6
- apatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$



V menší míře v žulách a slídách, těkavých složkách magmatu

Fluor – antropogenní zdroje

- ↪ **Odpadní vody a emise** ze sklářského a chemického průmyslu (zpracování fluoritu)
- ↪ **Emise tepelných elektráren a topenišť** – uhlí obsahuje F – přechází do srážkové vody
- ↪ **Fosforečnanová hnojiva** – zvyšování obsahu F v ekosystémech, vodách, potravinách
- ↪ **Výroba hliníku**

Fluor – formy výskytu

Rozpuštěné formy:

↪ **Kyselina fluorovodíková** – $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^- \log K = - 3,15 (25^\circ\text{C})$

HF a F^- jsou zastoupeny v poměru 1.1 při $\text{pH} = 3,15$, v přírodních vodách převažuje F^-

↪ **Fluorohlinitany** $[\text{AlF}]^{2+}$ až $[\text{AlF}]^{3-}$

↪ **Fluoroželezitany** $[\text{FeF}]^{2+}$ až $[\text{FeF}]^{3-}$

Výskyt závisí na pH a koncentrací F^- - nejvíce fluorokomplexů je ve slabě kyselém prostředí (v alkalickém prostředí se tvoří hydroxokomplexy)

↪ **Fluorokřemičitany** – vznik disociací kyseliny křemičité – ve vodě postupná hydrolýza:



Fluor – formy výskytu, výskyt ve vodách

Nerozpuštěné formy:

↪ **CaF₂ a MgF₂**

Tvorby CaF₂ je využíváno při odstraňování fluoridů z průmyslových OV (srážením F⁻ s Ca(OH)₂)

Výskyt F ve vodách

Povrchové a podzemní vody – setiny až desetiny ml l⁻¹

Minerální vody – na Karlovarsku jednotky mg l⁻¹ (Mattoni – 3,48 mg l⁻¹)

Mořská voda – 1,3 mg l⁻¹

Fluor – vlastnosti a význam

Esenciální prvek – DDD – 1-2 mg – pitná voda je jedním z hlavních zdrojů.

Prevence proti kazivosti zubů – tvorba acidoresistentního fluoroapatitu v zubní sklovině (zubní pasty, fluoridování pitné vody).

Vyšší koncentrace F způsobují fluorózu zubu a kostí (skvrny, porucha tvorby skloviny a kostní hmoty) + další negativní účinky (neurotoxicita) – fluoridování pitné vody je sporné a stále diskutované

Fluoridy se při úpravě vody sorbují na hydratované oxidy Fe, Al, Mn.

Pitná voda – limit (NMH) – 1,5 mg l⁻¹ (doporučeno 0,8 – 1,0 mg l⁻¹)

Kojenecká a stolní voda – limit 1 mg l⁻¹

Povrchové vody – limit 1,5 mg l⁻¹ – vodárenské toky 1 mg l⁻¹

Chlor, Cl

Vysoce reaktivní, silné oxidační účinky, v přírodě pouze ve formě sloučenin – zejména chloridy, nejvíce v mořské vodě a slaných jezerech.

Geneze Cl:

↪ Ložiska kamenné soli (halitu) NaCl



↪ Draselných solí – sylvínu KCl, karnalitu $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainitu $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



V přímořských oblastech je Cl v atmosférických vodách.

Chlor, Cl

Antropogenní zdroje:

- ↪ Splaškové vody – vylučování chloridů močí
- ↪ Odpady ze živočišné výroby
- ↪ Posyp komunikací
- ↪ Odpadní vody organického průmyslu (vysolování, neutralizace)
- ↪ Chlorace vody

Chlor – formy výskytu

Chloridy, chlornany, kyselina chlorná, elementární chlor, chloraminy, chloritany, chlorečnany, oxid chloričitý, organické chlorderiváty.

Chloridy – převážně jako jednoduchý ion Cl^- , stabilní, téměř netvoří málo nerozpustné sloučeniny, minimálně se adsorbují na tuhých fázích, při vyšších koncentracích tvorba chlorokomplexů.

Chlor – hydrolyzou vzniká chlorová voda



$$\log K = -3,4$$

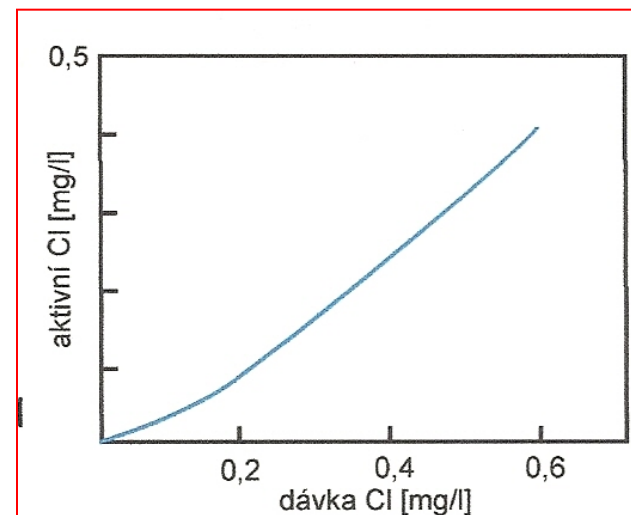


$$\log K = -7,53$$

Podíly forem závisejí na pH

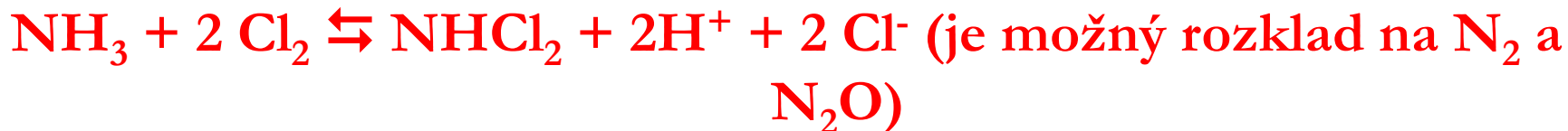
Látkový poměr HClO/ClO^- je 1:1 při $\text{pH} = 7,5$, s klesajícím pH roste podíl

HClO



Chlor – formy výskytu

Chloraminy – vznik při chloraci vody za přítomnosti NH_4^+



Závisí na pH, ORP, poměru NH_4^+ a Cl_2 a reakční době

Při přebytku Cl_2 dochází po vyčerpání NH_4^+ k oxidaci chloraminů na N_2 a N_2O :



Využití chloraminace:

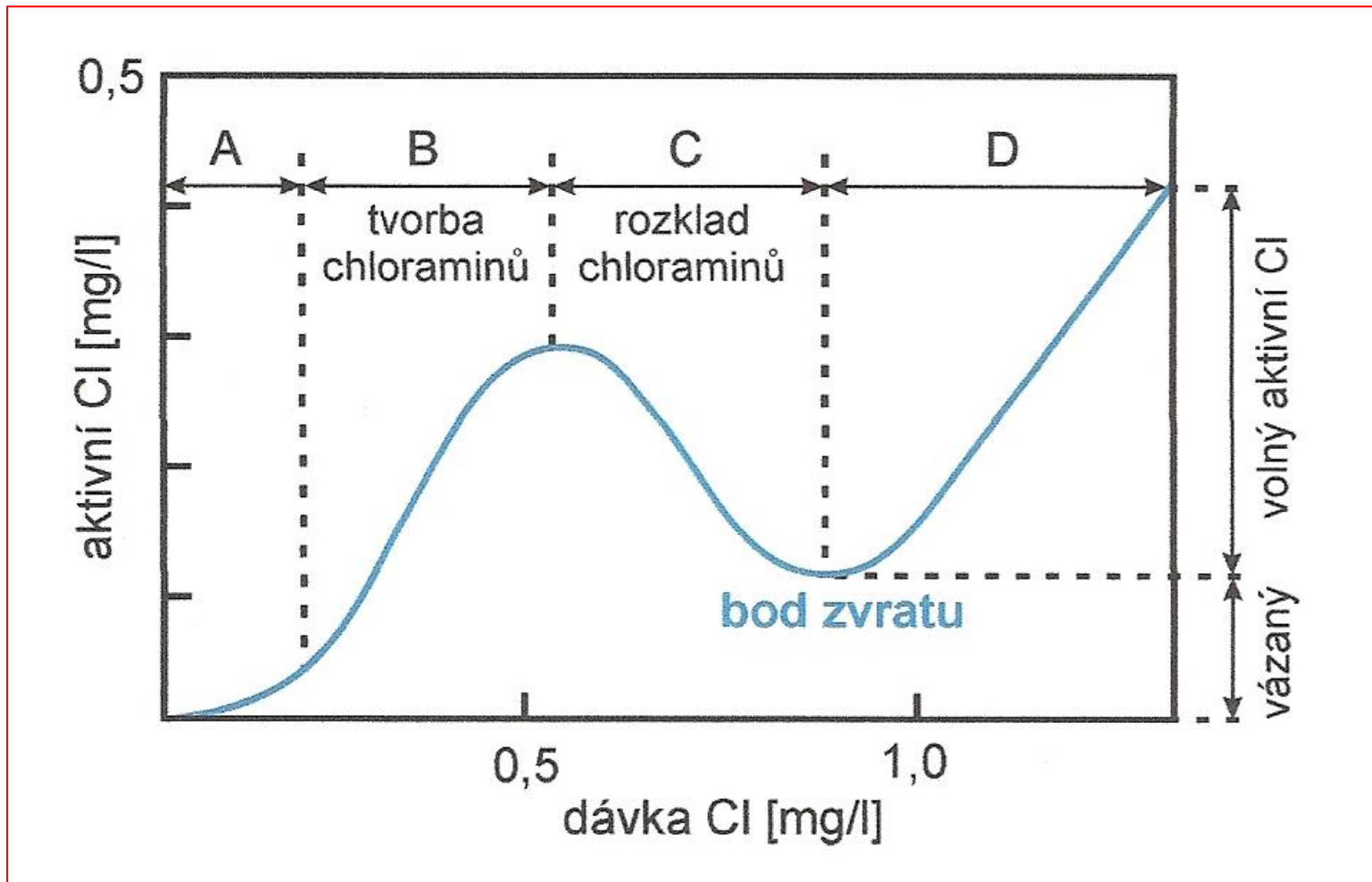
- **Odstraňování amonných iontů z pitné vody**

Hygienické zabezpečení pitné vody

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Chlor – formy výskytu



Chlor – formy výskytu, výskyt

Oxid chloričitý – silné oxidační činidlo – silnější než chlor, má minimální chlorační účinky.

Příprava – reakcí chloritanu s chlorem:



Redukuje se přes chloritany na chloridy:



Výskyt Cl ve vodách

Povrchové a podzemní vody – jednotky až desítky mg l^{-1} chloridů

Minerální vody – až několik tisíc mg l^{-1}

Mořská voda – průměrně 19 g l^{-1} – Mrtvé moře 100 g l^{-1}

Vlastnosti a význam Cl – hygienické zabezpečení pitné vody

Metoda	Chlorace	Chloraminace	ClO ₂
Popis	NaClO nebo chlorovou vodou – působí oxidačně i chloračně	Dávkování chloru a roztoku síranu amonného přímo do upravované vody	Působí především oxidačně, nikoli chloračně, příprava reakcí chloritanu s chlorem
Výhody	Nízká cena, dostupnost, zabezpečení vody u spotřebitele (zbytková koncentrace chloru)	Chloraminy jsou stálejší než Cl ₂ , produkce menšího množství DBP než při chloraci	Netvoří se DBP, silnější baktericidní činidlo než chlor
Nevýhody	Tvorba vedlejších produktů desinfekce DBP – disinfection by-products) – THM, chlorfenoly, chlorderiváty kyselin di- a trichloroctové	Slabší desinfekční činidlo než chlor, oxidační rozklad chloraminů při zvýšeném poměru Cl ₂ a NH ₄ ⁺	Nelze ho skladovat, chloritan je podezřelý na karcinogenitu – nutno sledovat jeho zbytkové koncentrace

Chlor – vlastnosti a význam

Makrobiogenní prvek – tvorba HCl v žaludku, udržování osmotického tlaku

Pitná voda – limity:

- ↪ 100 mg l⁻¹ Cl⁻ (MH)
- ↪ 0,3 mg l⁻¹ volného chloru (MH)
- ↪ 200 µg l⁻¹ chloritanů (MH)
- ↪ 100 µg l⁻¹ trihalomethanů (NMH)

Kojenecká a stolní voda – limit 100 mg l⁻¹

Povrchové vody – limit 350 mg l⁻¹ Cl (vodárenské toky 150 mg l⁻¹ Cl)

Brom, Br

Velmi reaktivní, v přírodě je pouze ve sloučeninách, nejvíce je bromu v mořské vodě.

Geneze Br:

Sloučeniny Br doprovázejí sloučeniny Cl, vyskytují se většinou ve formě bromidů.

V přímořských oblastech je Br v atmosférických vodách.

Antropogenní zdroje:

- ↪ Odpadní vody chemického a farmaceutického průmyslu
- ↪ Odpadní vody z výroby chloru elektrolýzou NaCl
- ↪ Splach ze solených ulic

Brom – formy výskytu, vlastnosti, význam

Téměř výhradně jako jednoduchý ion Br^-

Bromičnany BrO_3^- - vznikají při úpravě vody ozonizací, jsou potenciálně karcinogenní, v ozonizované vodě lze nalézt koncentrace v jednotkách až desítkách $\mu\text{g l}^{-1}$

Výskyt Br ve vodách

Povrchové vody – kolem $100 \mu\text{g l}^{-1}$

Mořská voda – 65 mg l^{-1} (Mrtvé moře – $4,7 \text{ g l}^{-1}$)

Vlastnosti a význam Br

Stopový prvek – při nedostatku chloridů v organismu, je mohou bromidy částečně zastupovat

Pitná voda – limit (NMH) – $10 \mu\text{g l}^{-1} \text{BrO}_3^-$, pro Br^- limit není

Jod, I

V přírodě pouze ve sloučeninách, nejvíce je I v mořské vodě (jodidy, jodičnany)

Geneze I:

Sloučeniny I doprovázejí sloučeniny Cl, vyskytují se většinou ve formě jodidů.

V přímořských oblastech je I přítomen v atmosférických vodách

Antropogenní zdroje:

OV chemického a farmaceutického průmyslu

Formy výskytu I

Převážně jako jednoduchý ion I^-

Výjimečně jodičnany IO_3^- nebo elementární jod (rozpouští se ve vodě za vzniku kyseliny jodné HIO).

Jod – výskyt ve vodách, vlastnosti, význam

Povrchové vody ČR – do $5 \mu\text{g l}^{-1}$

Mořská voda – okolo $60 \mu\text{g l}^{-1}$

Minerální vody – desítky až stovky $\mu\text{g l}^{-1}$

Vlastnosti a význam I

Esenciální prvek – pro správnou činnost štítné žlázy (součást hormonu thyroxinu a trijodthyroxinu).

DDD 0,1-0,2 mg – jodidace kuchyňské soli.

V přírodních vodách jsou sloučeniny jodu nestálé a podléhají oxidačně-redukčním reakcím – v oxickém prostředí dochází k chemické i biochemické (*Pseudomonas iodooxidans*) oxidaci jodidů na elementární jod a jodičnany.

Pro pitnou vodu není limit.

Síra a její sloučeniny

Anorganicky vázaná – oxidační stupeň –II, 0, II, IV, VI

↪ Sulfan (H_2S) a jeho iontové formy HS^- , S^{2-})

↪ Thiokyanatany (SCN^-)

↪ Elementární síra (S^0)

↪ Thiosírany ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

↪ Siřičitany (SO_3^{2-})

↪ Sírany (SO_4^{2-})



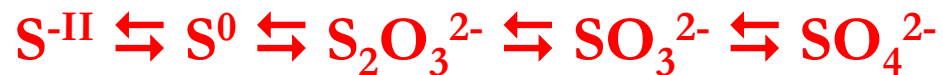
Obsah S v zemské kůře – 0,03 – 0,09 %

Organicky vázaná – některé proteiny, aminokyseliny (methionin, cystein), thioly, sulfosloučeniny).

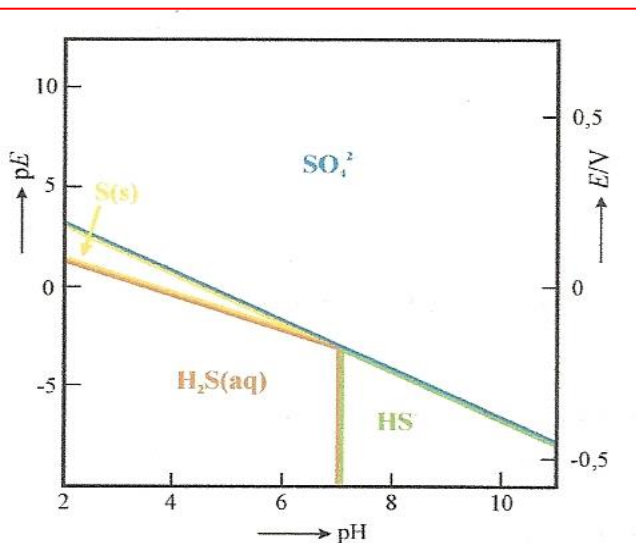
Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

- 1) Biochemický rozklad organických látek s obsahem S ve skupinách $-SH$ a $-S-S-$ \rightarrow S se uvolňuje v sulfidické či síranové formě
- 2) Asimilace anorganicky vázané síry rostlinami a mikroorganismy

Převážně biochemická redukce



Biochemická nebo chemická oxidace



Dle pH a ORP ve vodách:

Stabilní:

- ↙ Elementární S
- ↙ H₂S a jeho iontové formy
- ↙ Sírany

Nestabilní:

- ↙ Thiosíray
- ↙ Thiokyanatany
- ↙ Siřičitany

Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

H₂S a jeho iontové formy

- 1) **Biochemická oxidace na elementární S a sírany** – bezbarvé, purpurové nebo zelené sírné bakterie (r. *Beggiatoa*, *Thiobacterium*)
- 2) **Chemická oxidace** – složitý proces, vzniká řada meziproductů:
 - **Elementární S**
 - **Thiosírany S₂O₃²⁻** - nestabilní, dočasně vznikají v neutrálním až slabě alkalickém prostředí, v kyselém se rozkládají na elementární S
$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0(\text{s}) + \text{SO}_3^{2-}$$
 - **Polysulfidy S_x²⁻** (nejčastěji tetra- a penta-) pouze v neutrálním prostředí reakcí elementární S a sulfidů, v alkalickém prostředí snadno oxidují a nemohou se hromadit

Rychlost chemické oxidace závisí na teplotě, pH, počáteční koncentraci sulfidů a katalytickém působení některých kovů, například Mn, Ni, Co, Cu, Fe (v povrchových vodách urychlení oxidace ze dnů na minuty)

Biochemické a chemické přeměny sloučenin S

Elementární S

Vylučuje se v kyselém až neutrálním prostředí

Projevuje se zákalem vody, protože je vylučována v koloidní disperzi pro vznik je zásadní nejen pH, ale i počáteční koncentrace H_2S a SO_4^{2-}



$$\log K = - 21,9$$

Sírany

Jsou stabilní ve vodě za oxických i anoxických podmínek .

Redukce na sulfidy za anaerobních podmínek vlivem sulfátredukujících bakterií (r. *Desulfovibrio*) – sedimenty, splaškové OV, zahnívající povrchové vody, hlubší podzemní vody (ve vodě nutně musí být vyčerpán kyslík, dusičnany a naopak přítomny alespoň minimální koncentrace OL, které jsou pro bakterie zdrojem C).

Sírany, SO_4^{2-}

Geneze SO_4^{2-}

Hlavní minerály:

↪ Sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



↪ Anhydrit (CaSO_4)



Antropogenní zdroje:

↪ OV z mořiren kovů

↪ Spalování fosilních paliv

↪ Městské a průmyslové exhalace s obsahem SO_2 a SO_3

Formy výskytu síranů

Rozpuštěné:

- ↪ Síranový anion SO_4^{2-}
- ↪ Sulfátokomplexy – $[\text{CaSO}_4]^0$, $[\text{MnSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MgSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^0$

Málo rozpustné sírany BaSO_4 , SrSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$

Ettringit (Candlotova sůl) $\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4(\text{OH})_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (poměr $\text{Al}/\text{SO}_4/\text{Ca} = 2:3:6$)



Výskyt síranů ve vodách

Spolu s hydrogenuhličitany a chloridy hlavní anionty přírodních vod.

- ↪ Povrchové a prosté podzemní vody – desítky – stovky mg l^{-1}
- ↪ Atmosférická voda – jednotky mg l^{-1} – desítky v průmyslových oblastech
- ↪ Mořská voda – průměrně 2 700 mg l^{-1}
- ↪ Důlní voda (těžba hnědého uhlí, naleziště sulfidických rud) – tisíce mg l^{-1}
- ↪ Minerální vody – až tisíce mg l^{-1} – Šaratica cca 17 000 mg l^{-1}

Vlastnosti a význam síranů

Bez hygienického významu – sírany v koncentracích běžně se vyskytujících v povrchových a prostých podzemních vodách – desítky – stovky mg l^{-1}

Ovlivnění chuti vody – vysoké koncentrace síranů

Laxativní účinky vody – vysoké koncentrace síranů v kombinaci s vyššími koncentracemi Mg a Ca

Agresivita vůči betonu – vyšší koncentrace síranů – první výraznější účinky – při koncentracích vyšších než 200 mg l^{-1}

Pitná voda – limit (MH) – 250 mg l^{-1}

Kojenecká a stolní voda – limit (NMH) – 250 mg l^{-1}

Povrchové vody – limit 300 mg l^{-1} - vodárenské toky – 120 mg l^{-1}

Sulfan a jeho iontové formy (H_2S , HS^- , S^{2-})

Geneze:

Biologická redukce síranů za anaerobních podmínek (r.
Desulfovibri)

Biologický anaerobní) rozklad organických sloučenin s obsahem skupin -SH a -S-S-

Vulkanické exhalace

Antropogenní zdroje:

POV z petrochemického průmyslu, koželužen, barvíren, tepelného zpracování uhlí

Sulfan a jeho iontové formy (H_2S , HS^- , S^{2-})

Ionty HS^- a S^{2-} :



Nedisociovaný H_2S – převládá v neutrální a slabě kyselé oblasti

Výjimečně komplexní forma – $[\text{HgS}_2]^{2-}$

Polysulfidy S_x^{2-} - meziprodukty oxidace sulfanu, $x = 2-6$

V kyselém prostředí rozklad na sulfan a elementární S:



Nerozpuštěné:

Málo rozpustné sulfidy kovů (v oxidačním stavu II):



Stoupající rozpustnost \rightarrow

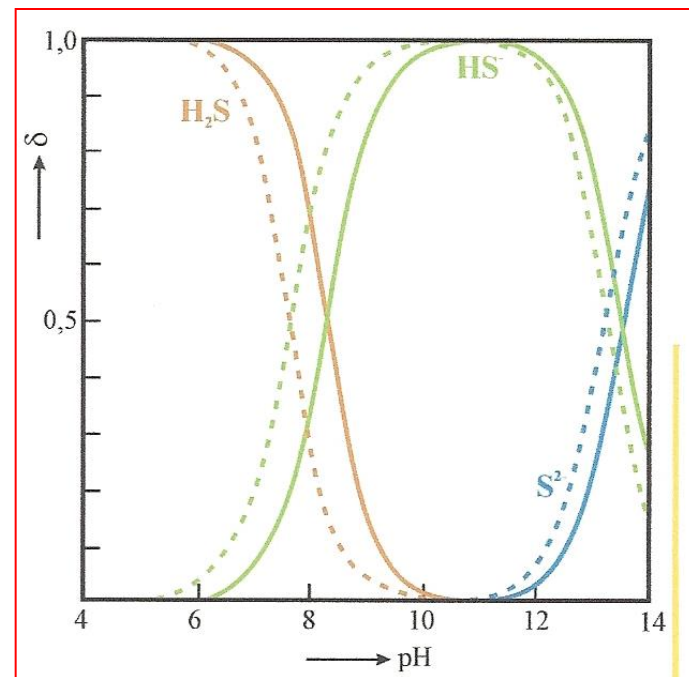
Sulfan a jeho iontové formy (H_2S , HS^- , S^{2-})

Vznik chemickou reakcí příslušných složek, v přírodních vodách často FeS(s) – tmavé zbarvení říčních sedimentů

Využití v technologii vody k odstraňování kovů z OV (Hg) – sulfidy jsou ale často vylučovány v koloidní disperzi, nevýhodou je nutnost jejich odstranění následnou koagulací.

Distribuční diagram systému H_2S – H_2O při $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ (plná čára) a $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$ (čárkovaná čára)

- ↪ Neutrální až slabě kyselé prostředí – převaha nedisociovaného H_2S
- ↪ Slabě alkalické prostředí – převaha HS^-
- ↪ Velmi zásadité prostředí – převaha S^{2-}



Výskyt sulfanu a jeho iontových forem ve vodách

Obvykle se vyjadřuje jako **koncentrace celkové sulfidické S.**

- **Prosté podzemní vody s mělkým oběhem** – sulfidická S se nevyskytuje
- **Podzemní vody s hlubinným oběhem** – výskyt H_2S a jeho iontových forem
- **Sulfidické (sirné, sulfátové) minerální vody** – minimálně 1 mg l^{-1} sulfidické S – Piešťany – 10 mg l^{-1}
- **Minerální vody ropného původu** – stovky mg l^{-1} sulf. S – lázně Smrdáky – 500 mg l^{-1}
- **Povrchové vody** – zřídka a jen v malých koncentracích (dna hlubokých nádrží, zahnívajících sedimenty, anaerobní podmínky – desetiny mg l^{-1} sulf. S
- **Splašková voda** – při anaerobních podmínkách – jednotky mg l^{-1} – v teplém období i kolem 10 mg l^{-1}
- **OV z tepelného zpracování uhlí** – až jednotky g l^{-1} , z textilního průmyslu, z výroby sulfátové celulózy

Vlastnosti a význam sulfanu a jeho iontových forem

H_2S velmi dobře rozpustný ve vodách – rozpustnost závisí na pH

Negativní vlastnosti sulfidické S (pach, toxicita) jsou způsobeny nedisociovaným H_2S , nikoliv iontovými formami – nutno rozlišovat

Za oxických podmínek je ve vodách nestabilní – biochemická a chemická oxidace až na sírany

Trvalý výskyt v anaerobním prostředí – důkaz redukčních procesů ve vodách

Toxicita hlavně při inhalaci

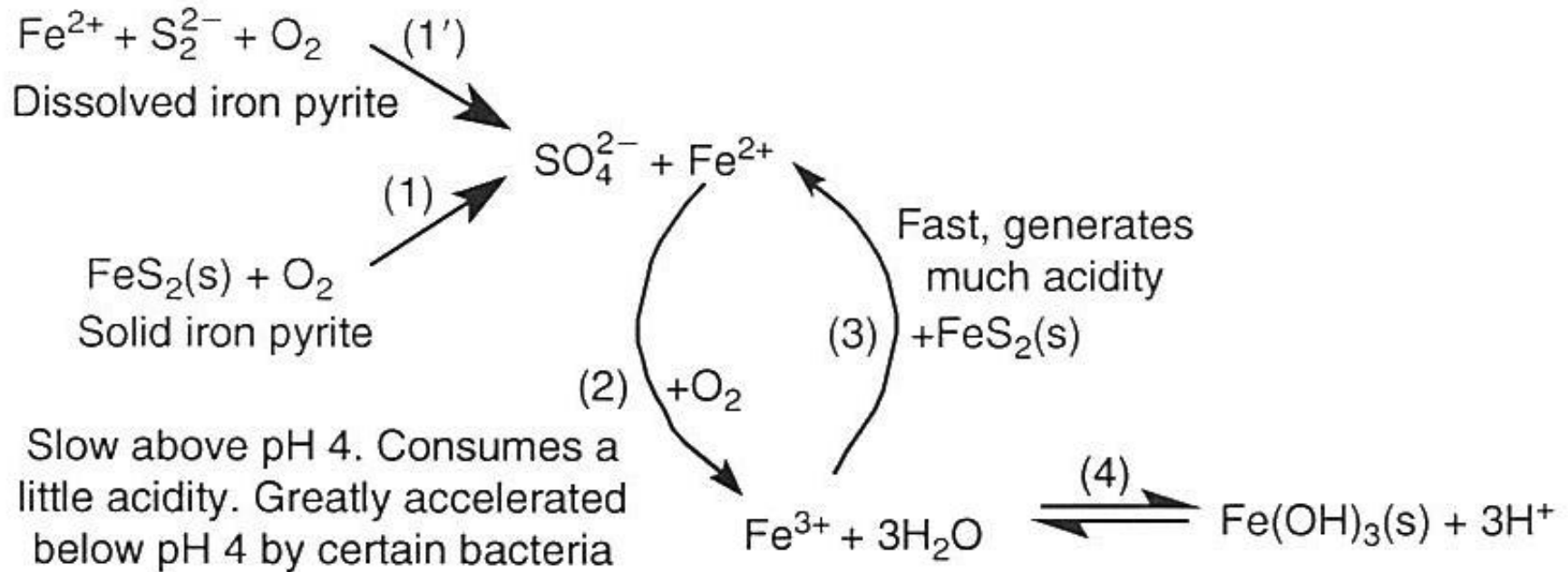
Silně jedovatý pro ryby a vodní organismy – letální již desetiny až jednotky $mg\ l^{-1}$

Koroze betonu – stovky $mg\ l^{-1}$

Pitná, kojenecká a stolní voda – volný H_2S MH = $0,01\ mg\ l^{-1}$

Povrchové vody a vodárenské toky – $0,015\ mg\ l^{-1}$

Schéma vzniku kyselých důlních vod oxidací pyritu



RE 4.3 Reaction scheme for generation of acid mine drainage by pyrite oxidation.

Siřičitany, SO_3^{2-}

Geneze SO_3^{2-}

V přírodních vodách se téměř nevyskytují

Vyšší koncentrace jsou ve vodách antropogenního původu

Atmosférické vody – kontaminace městskými a průmyslovými exhalacemi

Antropogenní zdroje:

POV – tepelné zpracování uhlí, výroba sulfitové celulózy

Formy výskytu SO_3^{2-}

Ionty SO_3^{2-} a HSO_3^- nebo nedisociovaná H_2SO_3 v závislosti na pH

Neutrální prostředí – SO_3^{2-} a HSO_3^- - zastoupení v poměru 1:1

Siřičitany netvoří komplexní sloučeniny

Vlastnosti a význam siřičitanů

Oxidace ve vodách až na sírany – reakce pomalá, ale podstatně urychlovaná katalytickým působením kovů (sloučeniny Co^{II} a Cu^{II})



Pouze výjimečný výskyt a výrazná nestabilita ve vodním prostředí
Siřičitany nejsou limitovány v pitné, povrchové a odpadní vodě

Thiosířany, $S_2O_3^{2-}$

Doprovázejí H_2S a jeho iontové formy v některých minerálních vodách (lázně Smrdáky 4 mg l^{-1}), jinak je výskyt spíše výjimečný.

Geneze

Meziprodukty biochemických a chemických přeměn sloučenin S.

Antropogenní zdroje:

OV z tepelného zpracování uhlí, barvíren, koželužen – desítky – stovky mg l^{-1} .

Vlastnosti a význam $S_2O_3^{2-}$

Chemicky i biochemicky nestabilní – snadno podléhají oxidaci a disproportionaci na siřičitany a elementární S:



Velmi málo toxické pro vodní organismy, výskyt není častý, jsou nestabilní – důvody proč limity ve vodách **nejsou stanoveny**.

Thiokyanatany, SCN^-

Ve vodách jsou převážně antropogenního původu.

Přirozený výskyt – pouze fumaroly, mořská voda (jednotky $\mu\text{g l}^{-1}$), zooplankton, fytoplankton, sedimenty, ryby (stopové koncentrace).

Antropogenní zdroje:

OV ze zplyňování černého uhlí (1 g l^{-1})

Vlastnosti a význam SCN^- :

Vznikají reakcí kyanidů s polysulfidy – z důvodů menší toxicity se cíleně využívají ke zneškodňování kyanidových odpadů přidavkem nadstechiometrického množství polysulfidů.

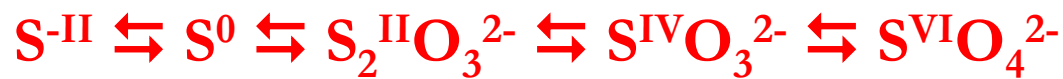
Nestabilita, snadná biologická a chemická přeměna, malá toxicita, řídký výskyt – důvod proč **nejsou stanoveny limity pro vody.**

Elementární síra, S⁰

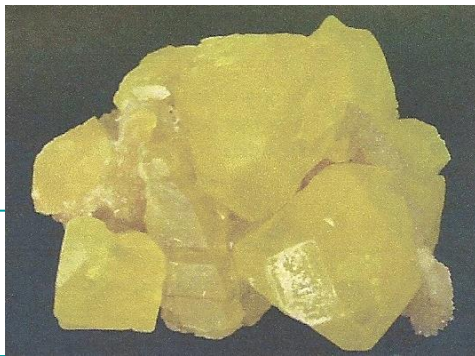
Částečně rozpustná ve vodě – nasycený roztok cca 160 µg l-1.

Působí zákal minerálních vod s vyšší koncentrací sulfidů (koloidní disperze).

Ve vodách je chemicky stabilní, ale často je transformována biochemicky:



Snadná oxidace při biologickém čištění OV (aktivace) – dochází ale k okyselování prostředí:



Fosfor, P a jeho sloučeniny

Geneze P

Rozpouštění a vyluhování minerálů a zvětralých hornin ve vodách:

↪ Apatit $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})]$



↪ Variscit $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



↪ Strengit $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

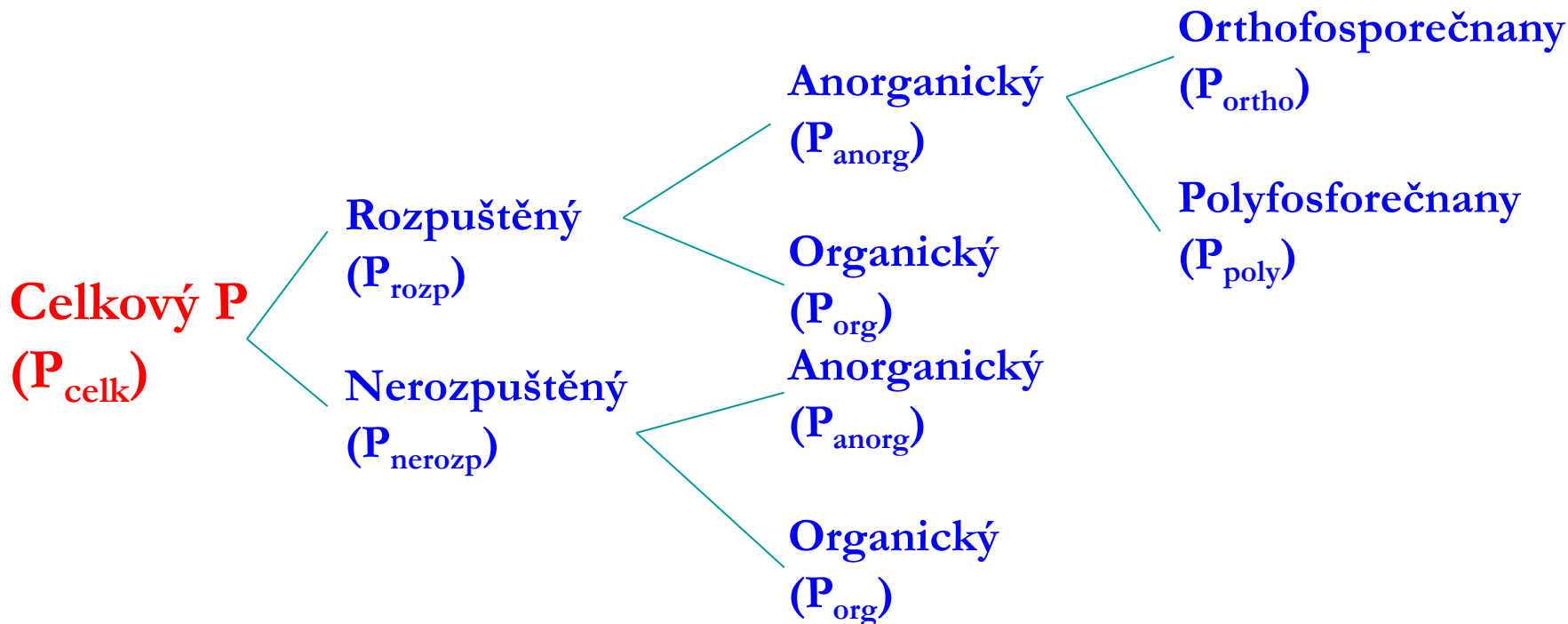


↪ Vivianit $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$



Formy výskytu P ve vodách

Biogenní prvek, v biotopech se vyskytuje v minimálních koncentracích, limituje procesy produkce ve vodách



Rozpuštěný x nerozpuštěný P – filtr s velikostí pórů 0,45 mm

Analyticky se běžně rozlišuje celkový P, orthofosforečnanový P a P vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech (tj. polyfosforečnanech a některých organofosforečných sloučeninách)

Formy výskytu P ve vodách

Rozpuštěný fosfor (P_{rozp}):

- 1) **Reaktivní** – stanovitelný molybdenanovou metodou (často nesprávně označován jako orthofosforečnanový)
- 2) **Nereaktivní** – rozpuštěný organicky vázaný P + polyfosforečnany; nelze stanovit přímou absorpční spektrofotometrií s molybdenanovou metodou

Biologicky dostupný (využitelná) P – fytoplankton je schopen využít rozpuštěný orthofosforečnanový fosfor (P_{ortho}) + orthofosforečnany vázané na nerozpuštěných látkách

Nerozpuštěný fosfor (P_{nerozp}):

- 1) **Anorganicky vázaný** – fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al aj.
 - ↪ Volně dispergované
 - ↪ Chemicky nebo sorpčně vázané na jiných anorganických i organických NL a sedimentech
 - ↪ Případně vzniklé koprecipitací v povrchových vodách (například s kalcitem)
- 2) **Organicky vázaný** – fosfoproteiny, fosfolipidy, NK, fosforylované

polysacharidy v organismech)

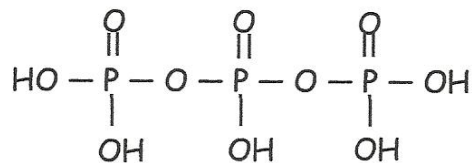
Formy výskytu P ve vodách

Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor:

- 1) **Orthofosforečnanový (P_{ortho})** – jednoduché i komplexní formy PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $[CaHPO_4]^0$, $[MgHPO_4]^0$, $[FeHPO_4]^+$, $[CaPO_4]^-$ apod. Fosfátokomplexy s Fe a Al jsou výrazně stabilnější než s Ca a Mg.
- 2) **Polyfosforečnanový (P_{poly})** jednoduché i komplexní formy $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$, $[CaP_2O_7]^{2-}$, $[CaH_2P_2O_7]^-$, $[CaP_3O_{10}]^{3-}$, $[FeP_2O_7]^{3-}$ aj.

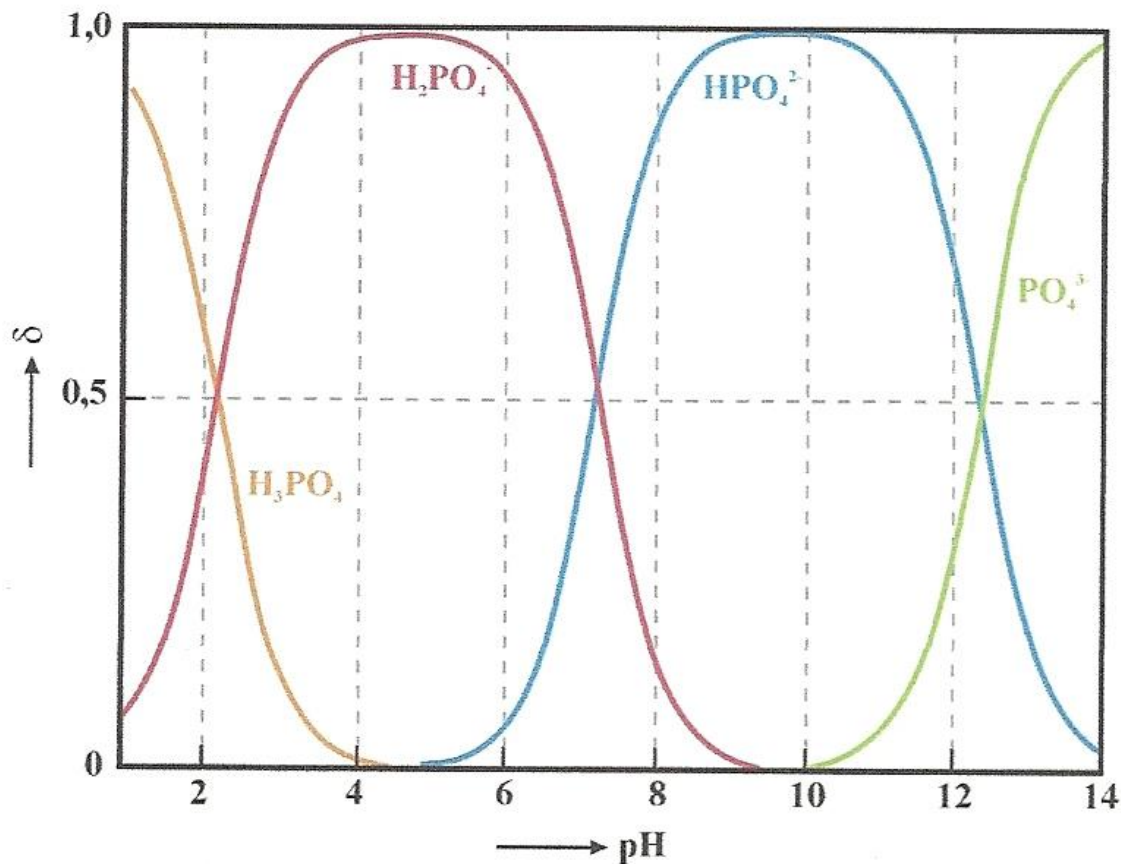
Dle struktury:

- a) **Katena- polyfosforečnany** – řetězová struktura; odvozeny hlavně od kyseliny difosforečné ($H_4P_2O_7$) a trifosforečné ($H_5P_3O_{10}$)



- b) **Cyklo-polyfosforečnany** – cyklická struktura, malý význam v hydrochemii, obecný vzorec $(HPO_4)_n$

Formy výskytu P ve vodách

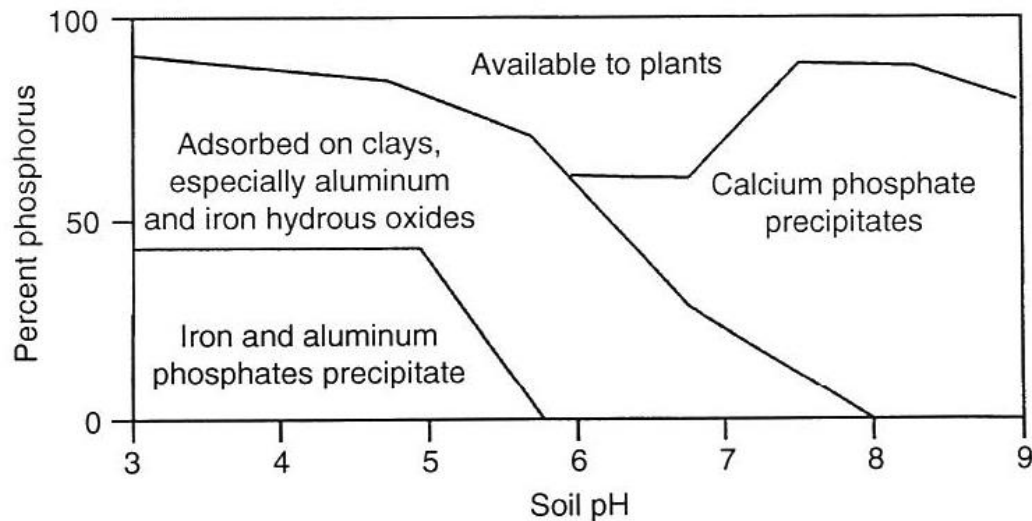


Distribuční diagram
 H_3PO_4 a jejich iontových
forem ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0$)

pH v okolí neutrálního bodu – převládá H_2PO_4^- a HPO_4^{2-}

pH > 12 – začínají se významně uplatňovat PO_4^{3-}

Výskyt forem P ve vodách v závislosti na pH



RE 3.13 Forms of immobile phosphorus.

- Below pH 2, H_3PO_4 is the dominant species.
- Between pH 2 and 7, H_2PO_4^- is the dominant species.
- Between pH 7 and 12, HPO_4^{2-} is the dominant species.
- Above pH 12, PO_4^{3-} is the dominant species.

Výskyt P ve vodách

Výskyt fosforečnanů ve vodách – jen ve velmi malých koncentracích (tvorba málo rozpustných fosforečnanů Ca, Mg, Fe, Al aj. a jejich významná chemisorpce na hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech kovů, sedimentech)

Pitná voda – P_{ortho} v průměru desetiny $mg\ l^{-1}$ (neznečištěné podzemní vody P_{ortho} i pod $10\ \mu g\ l^{-1}$)

Rašelinné vody – P_{celk} – desetiny $mg\ l^{-1}$ (rozklad rostlinné biomasy)

Mořská voda – P_{celk} – průměrně $70\ \mu g\ l^{-1}$

Minerální vody – P_{celk} v setiny $mg\ l^{-1}$ (malé koncentrace díky vyšším koncentracím kovů, které tvoří málo rozpustné fosforečnany)

Splaškové OV – P_{celk} – jednotky $mg\ l^{-1}$ (prací prostředky, fekálie)

OV z velkoprádelen - P_{celk} – desítky až stovky $mg\ l^{-1}$

Výskyt P ve vodách

Oligotrofní nádrže – P_{celk} i méně než $10 \mu\text{g l}^{-1}$, zatímco v eutrofních nádržích může být i přes $100 \mu\text{g l}^{-1}$.

Stratifikace P ve stojatých vodách – v důsledku chemických, biochemických a sorpčních procesů se fosforečnany významně sorbují na dnových sedimentech. Za určitých podmínek naopak může nastat uvolnění sloučenin P zpět do kapalné fáze – ve vrstvě vody nad dnovými sedimenty může pak být velmi vysoká koncentrace P (i nad 1mg l^{-1}).

Vlastnosti a význam P

Málo rozpustné fosforečnany kovů (zejména Ca, Mg, Fe, Al) velký význam v hydrochemii a technologii vody:

- 1) Ovlivňují zbytkové koncentrace P ve vodách
- 2) Používají se pro **odstraňování** některých kovů a fosforečnanů z vod

Vlastnosti a význam P

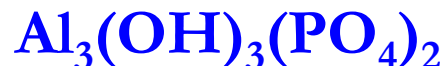
- 1) **Srážení fosforečnanů Al a Fe – AlPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , FeNH_4PO_4**
 - ↪ **Účinné ve slabě kyselém prostředí**, v alkalickém málo – hydrolyzují na hydroxidy
 - ↪ **Fe^{3+} soli hydrolyzují snáze než soli Al^{3+} a Fe^{2+}** - vylučování FePO_4 (s) a minimální zbytková koncentrace P při pH 4 až 5, pro AlPO_4 (s) při pH 5 až 7, pro $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (s) při pH cca 8
 - ↪ **Optimální pH-** závisí i na látkovém poměru P:Al a P:Fe se vzrůstajícím P:Al (Fe) posun optimálního pH do kyselejší oblasti
 - ↪ **Srážení Al^{3+} solemi je účinnější** než Fe^{3+} solemi, pro dosažení nízkých zbytkových koncentrací P musí být soli ve značném přebytku
 - ↪ **Srážení Fe^{2+} solemi** v anoxických a anaerobních podmínkách (hypolimnium, dnové sedimenty)

Vlastnosti a význam P/II

↪ Dle počátečního poměru P:Al (Fe) a pH **různé složení sraženiny:**

Kyselá a neutrální oblast

Při malém poměru P:Al – hydroxid-fosforečnany, například



Při velkém poměru P:Al – $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8$ (taranakit)

Neutrální nebo slabě alkalická oblast při větším poměru P:Al – převládá $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscit)

Alkalická oblast – transformace málo rozpustných fosforečnanů na hydroxidy, převládá adsorpce fosforečnanů na povrchu těchto tuhých fází.

Vlastnosti a význam P

2) Srážení fosforečnanů Ca a Mg – CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$,
 MgNH_4PO_4

↪ Účinné v **neutrální a alkalické oblasti**

↪ Komplikované zejména srážení Ca^{2+} solemi, protože **vzniká několik tuhých fází** (závisí na pH, počátečním poměru P:Ca, reakční době a teplotě):

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – hydroxyapatit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$

↪ Během srážení dochází k **postupné transformaci tuhých fází – výsledná sraženina** je obvykle popisována jako směs CaHPO_4 a hydroxyapatitu s kolísavým poměrem Ca:P – 1,33 – 2,00.

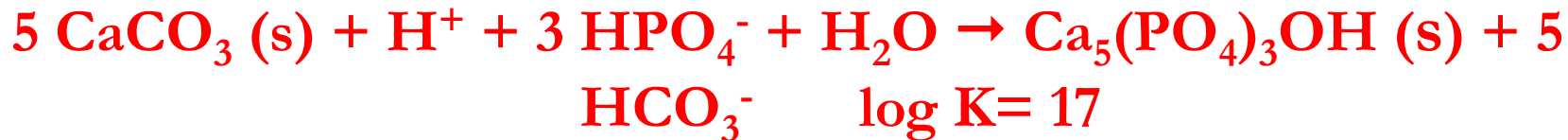
↪ CaHPO_4 postupně hydrolyzuje:



Vlastnosti a význam P

Hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

- ↪ tvoří se v neutrálním a alkalickém prostředí – jeho rozpustnost je zde nejmenší
- ↪ V závislosti na koncentraci forem CO_2 ve vodě může vznikat i dle rovnice:



Za určitých podmínek dochází ke konverzi na kalcit a opačně – fosforečnany se mohou uvolňovat zpět do roztoku, hlavně při vyšších koncentracích HCO_3^- .

Fosforečnan trivápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – vznik je sporný

Trifosforečnan hořečnatý $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$, fosforečnan amonnohořečnatý $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$ – vznik při vyšších koncentracích amoniakálního N, srážení fosforečnanů je jednodušší než u Ca

Vlastnosti a význam P

3) **Chemie polyfosforečnanů** - $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{CaP}_3\text{O}_9^{3-}$,
 $\text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$, MgP_3O_9^- , FeHPO_4^+

- ↪ Význam zejména pro **katena-polyfosforečnany** s lineární strukturou
- ↪ **Protikorozní a protikrystalizační účinky** – inhibitory koroze ocelového a litinového potrubí již při koncentracích v jednotkách mg l^{-1}
- ↪ **Schopnost vázat kationty kovů** (Ca, Mg, Mn, Fe) do komplexů a udržovat je v rozpuštěné formě i za přítomnosti aniontů, se kterými obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny – uplatnění především tam, kde vadí vysoké koncentrace kovů – textilní průmysl, prádelny, úprava chladící vody.

Vlastnosti a význam P

- ↪ **Přídavek do vody pro zabránění tvorby inkrustací CaCO₃ a vylučování málo rozpustných forem Fe a Mn.**
- ↪ **Mohou rušit koagulaci při úpravě PV nebo při čištění OV.**
- ↪ **Podléhají hydrolýze – to brání jejich hromadění ve vodách, vznikají orthofosforečnany – proces je urychlován enzymatickou činností, při vyšší teplotě či s rostoucí koncentrací Ca²⁺ ve vodě:**



Vlastnosti a význam P

Význam P v prostředí

- ↪ **Esenciální pro nižší i vyšší organismy – přeměna na organicky vázaný P → úhyn organismů a rozklad jejich těl → opětovné uvolnění fosforečnanů do prostředí.**
- ↪ **Klíčový význam pro eutrofizaci povrchových vod.**
- ↪ **Hygienický význam fosforečnanů je malý – zdravotně nezávadné.**

Pitná a užitková voda – bez limitu

Podzemní voda – indikační význam – náhlý vzrůst koncentrací – možné fekální znečištění

Povrchové vody – $0,4 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}_{\text{celk}}$

Vodárenské toky – $0,15 \text{ mg l}^{-1}$

Povrchové vody – znečištění – další prvky

↪ **Organický N** - proteiny, jejich rozkladné produkty, biochemická transformace na N nebo NH_4^+ , POV.

Kritérium zatížení (znečištění) toků a postupu samočištění.

Má význam pro sledování technologického procesu a účinnosti biologického čištění OV.

$$\text{Celkový obsah N} = S N_{\text{anorg.}} + N_{\text{org.}}$$

↪ **CN⁻** - není přirozeného původu, POV - tepelné zpracování uhlí, galvanické pokovování.

↪ **Si** - POV - sklárny, keramický průmysl; kotelní kámen.

Dusík, N

Geneze N:

Sloučeniny dusíku biogenního původu – vznik rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu.

Antropogenní zdroje:

- **OV splaškové** – **specifická produkce celkového dusíku** – průměr – 12 g na 1 obyvatele za den
- **OV a odpady ze zemědělství** – živočišná výroba, splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy
- **OV a odpady z potravinářského průmyslu**
- **Některé průmyslové OV**

Atmosférické vody – výskyt N_2O , NO , NO_2 a NH_3 – přírodního i antropogenního původu – reakcemi NO a NO_2 v ovzduší vznikají dusitany a dusičnany

Zdroj N v půdě – hnojení, fixace dusíku biogenními procesy, srážky

Formy výskytu N

Oxidační stupně:

- ↪ -III – amoniakální N (NH_3 , NH_4^+), kyanatany (CNO^-), kyanidy (CN^-)
- ↪ 0 – elementární dusík (N_2)
- ↪ +I – hydroxylamin (NH_2OH), oxid dusný (N_2O)
- ↪ +III – dusitanový dusík (NO_2^-)
- ↪ +V – dusičnanový dusík (NO_3^-)

Stanovení celkového dusíku N_{celk} (anorganicky i organicky vázaný) – $N_{\text{celk}} = N_{\text{anorg}} + N_{\text{org}}$

Anorganicky vázaný dusík N_{anorg} – amoniakální, dusitanový, dusičnanový – $N_{\text{anorg}} = N_{\text{NH}_4 + \text{NH}_3} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3}$

Celkový oxidovaný dusík – dusitanový a dusičnanový dusík

Celkový organický dusík – stanovení Kjedahlovou metodou – stanoví se i amoniakální N, jeho koncentraci je nutné odečíst

Formy výskytu N

Další anorganické formy:

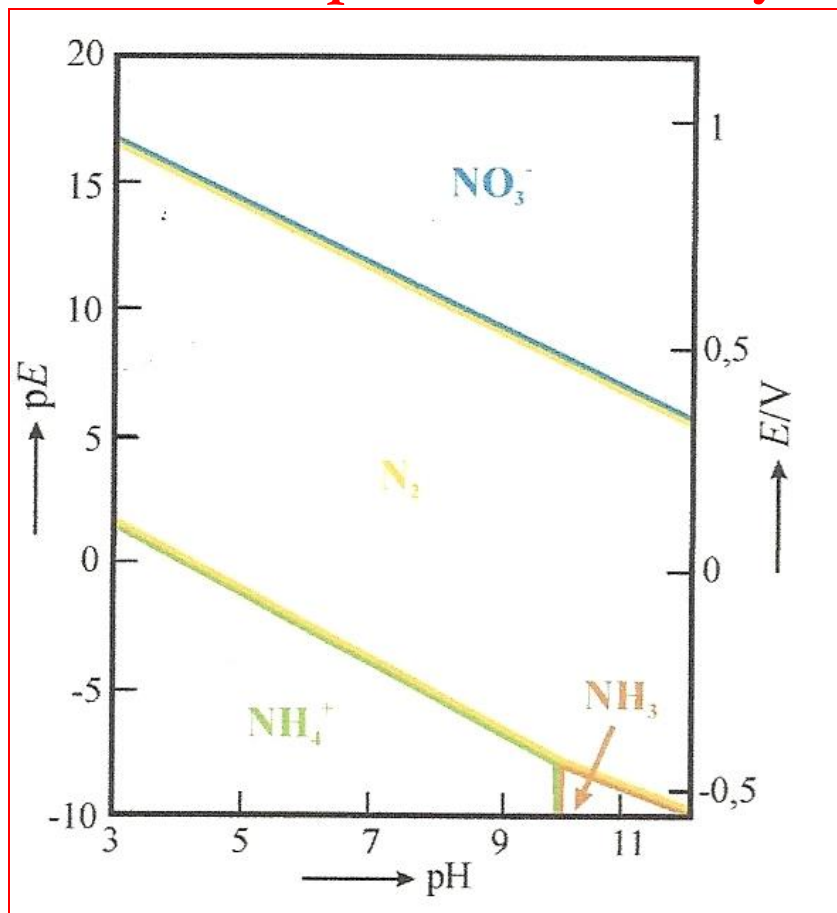
- ↪ Kyanidy
- ↪ Kyanatany
- ↪ Kyanokomplexy – například $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
- ↪ Amminkomplexy – například $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Formy organicky vázaného dusíku:

- ↪ bílkoviny, peptidy, aminokyseliny
- ↪ Močovina
- ↪ Alifatické a aromatické aminy, aminosacharidy
- ↪ Heterocyklické dusíkaté sloučeniny
- ↪ Dusíkaté látky vznikající rozkladem biomasy mikroorganismů

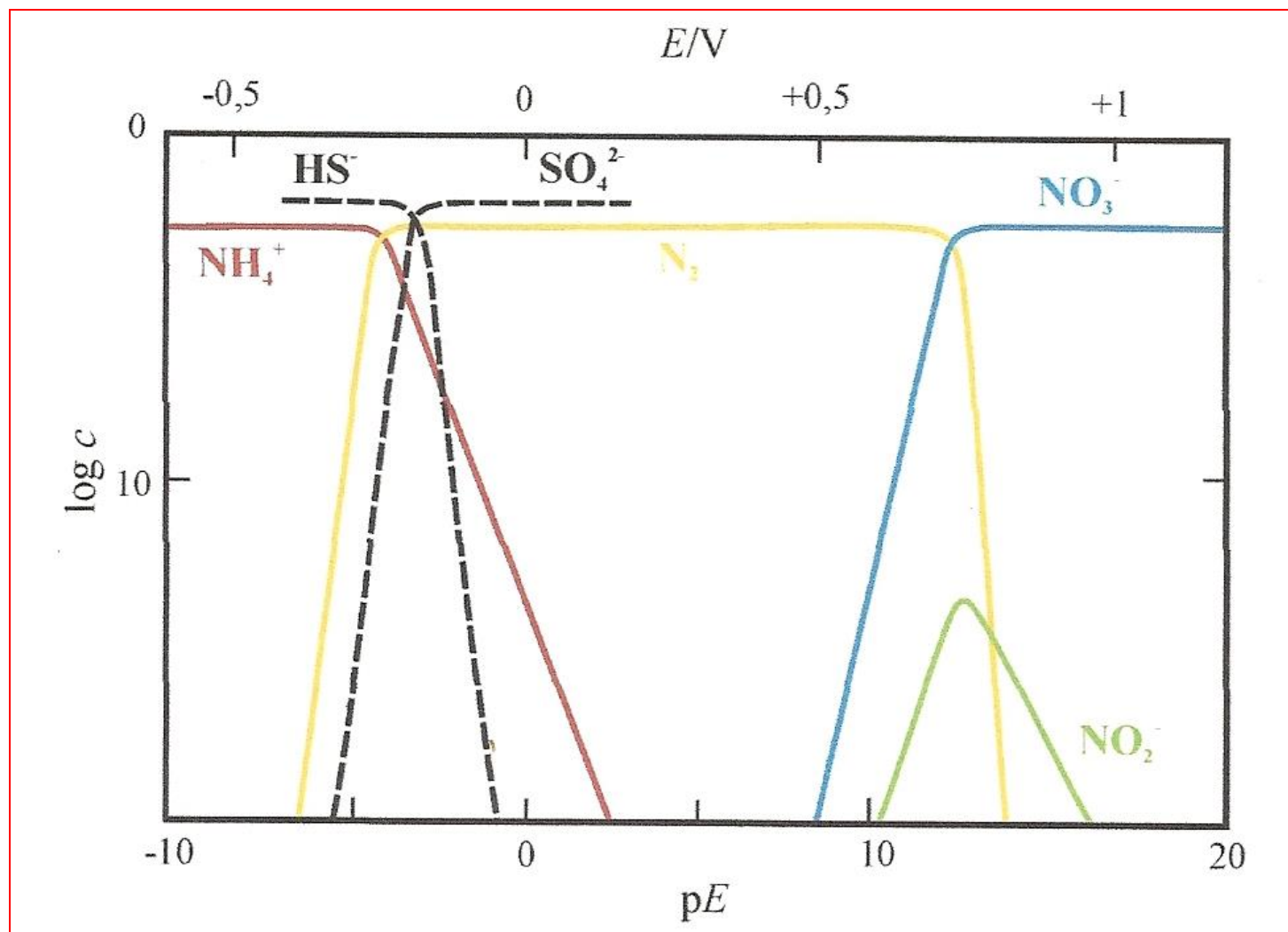
Biochemické a chemické přeměny N

Sloučeniny N – ve vodách málo stabilní – podléhají v závislosti na **ORP** a **pH** biochemickým a chemickým přeměnám



- **Dusičnany** – stabilní při vysokých hodnotách **ORP** (oxické podmínky)
- **Anoxické podmínky** – redukce na elementární dusík
- Pro redukci až na **amoniakální N** – nutné značně **záporné hodnoty ORP**

Biochemické a chemické přeměny N



Biochemické a chemické přeměny N

Organické dusíkaté látky – rozklad mikrobiální činností – procesem deaminace vzniká dusík amoniakální = **amonifikace**

Amoniakální dusík – zdroj pro syntézu nové biomasy mikroorganismů

Anaerobní podmínky – amoniakální dusík se dále nemění

Aerobní podmínky – amoniakální dusík podléhá nitrifikaci na dusičnany

Denitrifikace = redukce dusičnanů na elementární dusík v anerobním prostředí

Fixace dusíku = biochemická přeměna elementárního dusíku N_2 na organicky vázaný dusík (například sinice *Anabaena*, *Mycrocystis*, *Aphanizomenon*), je možná pouze v silně anaerobním prostředí

Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Nitrifikace = biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany.

Probíhá v oxických podmínkách.

Způsobují ji chemolitotrofní nitrifikační bakterie – zdroj C je CO₂, zdrojem energie je oxidace anorganických látek, rody *Nitrosomonas* (část NH₄⁺ → NO₂⁻) a *Nitrobacter* (NO₂⁻ → NO₃⁻), probíhá tedy ve dvou stupních:



Vznikající energie se spotřebovává na syntézu nové biomasy.

Při oxidaci na dusitany – dochází k uvolňování H⁺ iontů – klesá pH – při pH < (6,5) – inhibice nitrifikace

Citlivost nitrifikačních mikroorganismů například na toxické kovy a řadu organických látek – inhibice nitrifikace (nejčastěji prvního stupně)

Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Denitrifikace = redukce dusičnanů na elementární dusík (oxidy dusíku) - $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$

Probíhá v anoxických podmínkách – při koncentraci kyslíku nižší než $0,5 \text{ mg l}^{-1}$.

Způsobují ji organotrofní striktně i fakultativně anaerobní bakterie s enzymem nitratreduktázou – zdrojem uhlíku i energie je organický substrát, například rody *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*.

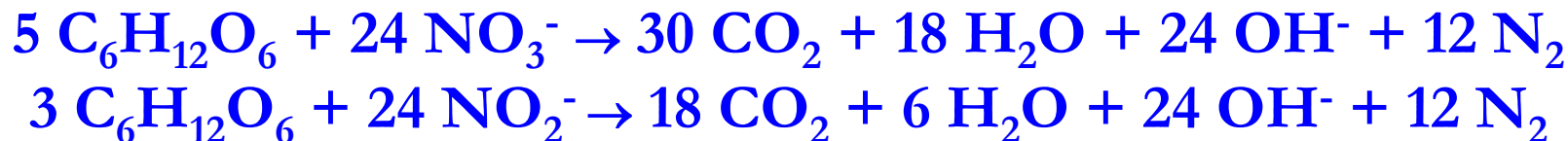
Oxidovaných forem dusíku mohou organismy využívat asimilačně nebo disimilačně.



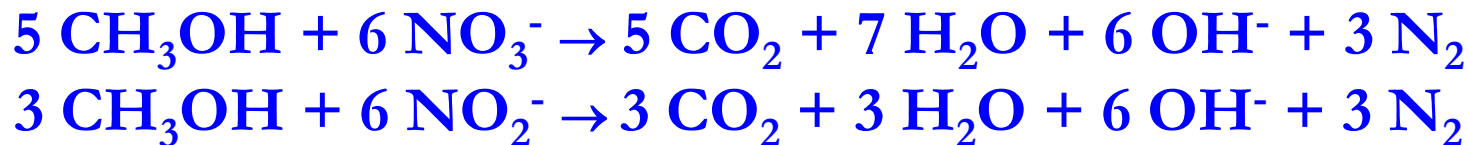
Biochemické přeměny N – nitrifikace a denitrifikace

Schematicky je možné denitrifikaci popsat následovně:

Glukosa:



Methanol:



Při denitrifikaci dochází k **uvolňování OH⁻ iontů** – pH roste

Je méně citlivá na změny pH než nitrifikace – probíhá při pH 6-9

Mohou vznikat i oxidy dusíku (N₂O), ale produkce N₂ **vždy** převažuje

Amoniakální dusík (NH_3 , NH_4^+)

Geneze NH_3 , NH_4^+ :

Primární produkt rozkladu organických dusíkatých látek rostlinného i živočišného původu.

Sekundárně vzniká ve větších hloubkách v podzemních vodách – chemickou redukcí dusičnanů při styku s minerály s obsahem Fe^{II} a Mn^{II} .

Antropogenní zdroje:

- ↪ **OV a odpady ze zemědělské výroby**
- ↪ **Dusíkatá hnojiva**
- ↪ **OV z tepelného zpracování uhlí**
- ↪ **OV z galvanického pokovování**
- ↪ **Kontaminace atmosférické vody průmyslovými exhalacemi**
- ↪ **Chloraminace při hygienickém zabezpečení vody**

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Formy výskytu NH_3 , NH_4^+ ve vodách:

Rozpuštěním NH_3 ve vodě vzniká hydrát, který přímo disociuje:



Disociace NH_4^+ je podporována zvyšující se teplotou.

Amminkomplexy

- ↪ Reakcí NH_3 s ionty kovů (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+)
- ↪ OV z galvanického pokovování
- ↪ Některé jsou dosti stabilní a mohou zabraňovat vylučování hydratovaných oxidů kovů

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Amonné soli

- ↪ Téměř všechny ve vodě dobře rozpustné
- ↪ Z málo rozpustných mají význam hlavně podvojně fosforečnany $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ aj.) srážející se v alkalickém prostředí – například MgNH_4PO_4 – chemické odstraňování fosforečnanů amonných solí z vody, možná příčina vzniku inkrustací v potrubí při anaerobních procesech

Výskyt NH_3 , NH_4^+ ve vodách

Amonný kation NH_4^+
Neiontová forma NH_3

Celkový amoniakální dusík:

$$N_{\text{amon}} = N_{\text{NH}_4^+} + N_{\text{NH}_3}$$

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

- Podzemní voda** – nízké koncentrace vyjma podzemních vod ropného původu, kontaminovaných fekáliemi nebo dusíkatými hnojivy.
- Pitná voda** – N_{amon} – setiny až desetiny mg l^{-1} – dle původu – podzemní méně, $\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ - průměrně setiny mg l^{-1}
- Minerální voda** – ropného původu až 100 mg l^{-1} N_{amon} – rozklad fosilní organické hmoty v anoxickém prostředí – Karlovarsko – desetiny mg l^{-1}
- Povrchová voda** – obvykle N_{amon} – do 1 mg l^{-1}
- Mořská voda** – desítky mg l^{-1} ve svrchních vrstvách, jednotky mg l^{-1} v hlubších vrstvách
- Atmosférická voda** - jednotky mg l^{-1} N_{amon} , desítky mg l^{-1} v průmyslových oblastech – srážkové vody jsou významným zdrojem sloučenin N v povrchových vodách.
- Splaškové OV** – desítky mg l^{-1} – fekálie, moč, rozklad organických dusíkatých látek.
- Průmyslové OV, odpady ze zemědělství** - vysoké koncentrace – odpady ze silážování – až 400 mg l^{-1} ; močůvka – až $7\,000 \text{ mg l}^{-1}$, OV z nízkoteplotní karbonizace uhlí – jednotky g l^{-1}

Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Vlastnosti a význam NH_3 , NH_4^+

- ↪ **Volný NH_3 těkavý** – odstraňování z vody provzdušňováním, podmínkou je silně alkalické prostředí – při pH vody 10-11 lze odstranit provzdušněním až 98 % amoniakálního dusíku, při pH je účinnost jen kolem 37 %. NH_3 se rozpouští velmi dobře, proto je spotřeba vzduchu značná.
- ↪ **Biochemická oxidace (nitrifikace)** – snadná, protože amoniakální N je ve vodách za oxických podmínek nestálý.
- ↪ **Chemická oxidace** – obtížná, řada oxidačních činidel je neúčinná, oxidace O_3 – alkalické prostředí (pH > 9), katalýza například MnO_2 za značného přebytku O_3 :



Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

- ↪ **Oxidace Cl_2** – jediné činidlo, kterým lze ve vodě amoniakální N snadno oxidovat – vznikají chloraminy a případně N_2 , N_2O a NO_3^-
- ↪ **Ionty NH_4^+** se dobře sorbují na negativně nabitě půdní částice, při infiltraci jsou půdou zadržovány – technologický význam – specifická adsorpce na syntetických hlinitokřemičitanech = zeolitech (klinoptilolit)
- ↪ **Amoniakální N** ve vodě zvyšuje korozi mědi a jejich slitin – závisí na koncentraci N_{amon} a pH – dochází k rozpouštění mědi za vzniku amminokomplexů:



Výskyt (NH_3 , NH_4^+) ve vodách

Působí velmi toxicky na ryby – toxický účinek má pouze nedisociovaná molekula NH_3 , protože snáze proniká buněčnými membránami – LC_{50} u kaprovitých ryb – 1-1,5 mg l^{-1} ; akutní toxicita klesá u vod s vysokou koncentrací rozpuštěného O_2 .

Primární produkt rozkladu organických N látek – indikátor fekálního znečištění podzemních vod při náhlém zvýšení jeho koncentrace

Pitná voda – MH (NH_4^+) = 0,5 mg l^{-1} , NMH (volný NH_3) = 0,01 mg l^{-1}

Kojenecká a stolní voda – MH (NH_4^+) = 0,25 mg l^{-1}

Povrchové vody – N_{amon} 2,5 mg l^{-1} a volný NH_3 0,05 mg l^{-1} – vodárenské toky 0,3 mg l^{-1}

Dusitany, NO_2^-

Geneze NO_2^- :

Biochemická oxidace amoniakálního N (**nitrifikace**),
biochemická redukce dusičnanů (méně často), jako minerály
se nevyskytují.

Atmosférické vody – dusitany anorganického původu.

Antropogenní zdroje:

- OV z výroby barviv
- OV ze strojírenských závodů - obrábění kovů, lázně z tzv. popouštění oceli
- Součást inhibitorů koroze a nemrznoucích kapalin

Výskyt dusitanů ve vodách

Formy výskytu dusitanů

Aniont NO_2^- :

Vzniká disociací kyseliny dusité:



$\text{pH} > 5,5$ – zcela převažují ionty NO_2^-

$\text{pH} = 3,35$ – obě formy jsou zastoupeny v poměru 1:1

Nízká komplexační schopnost NO_2^- - ve vodě dobře rozpustné,
vyjma AgNO_2

Výskyt ve vodách

- ↪ **Doprovázejí dusičnany a amoniakální N**
- ↪ **Chemicky i biochemicky labilní – výskyt v malých koncentracích (často stopových)**

Výskyt dusitanů ve vodách

Pitná voda podzemního i povrchového původu – setiny mg l^{-1}

Minerální voda – obvykle se nestanovují, ve vodách z větších hloubek prakticky nedokazatelné.

Atmosférická voda po bouřce, železnatá a rašelinná voda – desetiny mg l^{-1}

Splaškové OV – i přes 1 mg l^{-1}

OV ze strojírenského průmyslu (obrábění, kalení kovů) – stovky mg l^{-1}

Vlastnosti a význam dusitanů

Ve vodách **velmi nestálé** – snadno jsou biochemicky i chemicky oxidovány nebo redukovány (nitrifikace/denitrifikace).

Vystupují jako **redukční i oxidační činidla**.

Kyselé prostředí – NO_2^- jsou oxidovány na NO_3^- , redukovány na NO (g).

Silně alkalické prostředí – NO_2^- jsou redukovány až na NH_4^+ .

V koncentracích vyskytujících se v povrchových nebo podzemních vodách jsou hygienicky nezávadné.

Při vyšších koncentracích způsobují **methemoglobinémii**.

Vlastnosti a význam dusitanů

Dusičnanová alimentární methemoglobinémii

Dusičnany jsou v žaludečním traktu **redukovány na toxičtější dusitany.**

Ty reagují s hemoglobinem na **methemoglobin, který ztrácí schopnost přenášet v krvi kyslík.**

Problematické zejména u kojenců do 3 měsíců – v krvi kojenců je tzv. fetální hemoglobin (hemoglobin F) – ten je přeměňován na methemoglobin snáze než hemoglobin A v krvi starších dětí a dospělých.

Vznik N-nitrosoaminů – reakcí HNO_2 se sekundárními aminy v zažívacím traktu (některé jsou potenciálními karcinogeny):

$\text{R}_1\text{-NH-R}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{-N(NO)-R}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – pH v GIT cca 1,5

Vlastnosti a význam dusitanů

Toxické působení na ryby – toxicita však závisí na celkovém složení vody – významnou roli hrají chloridy – průnik žáberním epitelem do krve a **tvorba methemoglobinu**, který není schopen přenášet kyslík

Pitná voda – MH (NO_2^-) = 0,1 mg l⁻¹

Kojenecká a stolní voda – MNH (NO_2^-) = 0,02 mg l⁻¹

Vodárenské toky – 0,02 mg l⁻¹

Ostatní povrchové vody – 0,05 mg l⁻¹

Dusičnany, NO_3^-

Geneze dusičnanů

- ↪ V minerálech se vyskytují jen zřídka – chilský ledek (dusičnan sodný)
- ↪ Vznik hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního N
- ↪ Konečný stupeň rozkladu organických N látek v oxickém prostředí
- ↪ Dusíkatá hnojiva
- ↪ Atmosférické vody – anorganický původ

Formy výskytu dusičnanů ve vodách

- ↪ Kyselina dusičná HNO_3
- ↪ Jednoduchý anion NO_3^-

Výskyt dusičnanů ve vodách

Výskyt téměř ve všech vodách, patří mezi 4 hlavní anionty

Koncentrace v přírodních vodách vzrůstají – důsledek růstu počtu obyvatel a zemědělské činnosti

Obsah v pitné vodě povrchového i podzemního původu – $\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ – jednotky mg l^{-1}

Koncentrace NO_3^- v podzemních vodách někdy značná, ovlivněna klimatickým a půdním charakterem oblasti (Znojensko i 100 mg l^{-1} / České Budějovice do 10 mg l^{-1})

Vysoké koncentrace v podzemní vodě typicky v oblastech s borovými lesy, s písčitou a dobře provzdušněnou půdou (bakterie fixující elementární N + nitrifikační bakterie), v okolí akátových porostů (*r. Rhizobium*)

Výskyt dusičnanů ve vodách, vlastnosti a význam

Koncentrace NO_3^- v přírodní vodě je ovlivněna vegetačním obdobím – mimo vegetační období – v podzemních vodách je maximální koncentrace díky vyluhování z půd (NO_3^- jsou jen velmi slabě zadržovány v půdním sorpčním komplexu), vegetační období – z vody odčerpávány vegetací.

Minerální vody – obvykle chudé (stopové koncentrace), výjimkou jsou některé prameny ve Františkových lázních (desítky mg l^{-1})

Vlastnosti a význam dusičnanů

- ↪ Konečný produkt mineralizace organicky vázaného N
- ↪ Za oxických podmínek stabilní
- ↪ Za anoxických podmínek denitrifikace za vzniku elementárního N resp. N_2O

Vlastnosti a význam dusičnanů

↪ **Chemická redukce NO_3^-** - působením oxidu nebo hydroxidu Fe^{II} v alkalickém prostředí – dle látkového poměru počáteční koncentrace Fe^{II} a NO_3^- , teploty, pH, ORP, katalýzy aj. – vznikají různé produkty:



Chemická redukce NO_3^- elementárním Fe – výrazně závisí na pH, rychleji probíhá teprve při $\text{pH} < 4$, vzniká elementární nebo až amoniakální N

Vlastnosti a význam dusičnanů

- ↪ **Sorpční schopnost** oproti NH_4^+ je malá – snadno pronikají půdním sorpčním komplexem – významné **riziko možné kontaminace** podzemních vod
- ↪ Samy o sobě jsou škodlivé jen málo – jsou rychle vylučovány močí
- ↪ Nepřímo škodí v **gastrointestinálním traktu** – bakteriální redukce na toxičtější dusitany – **riziko methemoglobinemie** – viz dříve

Pitná voda – NMH (NO_3^-) = 50 mg l⁻¹

Kojenecká voda - NMH (NO_3^-) = 10 mg l⁻¹

Stolní voda - NMH (NO_3^-) = 25 mg l⁻¹

Povrchové vody – 11 mg l⁻¹ N_{NO_3} , vodárenské toky – 3,4 mg l⁻¹ N_{NO_3}

Dusičnany jsou **slabě toxické pro ryby** – toxické a letální účinky se projevují až při koncentracích nad 1 000 mg l⁻¹

Dusík

Zdrojem elementárního dusíku ve vodách je hlavně **atmosférický N₂**.

Tvorba také přímo ve vodě nebo v půdě **biochemickou denitrifikací NO₃⁻**.

Ve vodě méně rozpustný než O₂, ale má větší parciální tlak v atmosféře – vyšší koncentrace v povrchových vodách než O₂.

Dusík rozpuštěný ve vodě v široké oblasti pH a ORP je **stabilní a nepodléhá chemickým přeměnám**.

Některé organismy jsou schopny **fixovat elementární dusík** (bakterie *Clostridium*, *Azobacter*, *Rhizobium*, sinice *Anabaena*, *Nostoc*) – tedy dochází k redukci N₂ na amoniakální N uvnitř buňky za striktně anaerobních podmínek, následně inkorporace do biomasy.

Bez hygienického a technického významu, obsah ve vodách se nestanovuje.

Oxid dusný

- ↪ Vzniká denitrifikačními pochody
- ↪ Hlavním producentem je zemědělství – přes 80 %, dále emise ze spalování paliv
- ↪ Vznik při biologickém čištění OV a denitrifikačních pochodech v sedimentech a nádržích a jezer – pouze jednotky % z celkové produkce

Nádrže, jezera – jednotky $\mu\text{g l}^{-1} \text{N}_2\text{O}$

Atmosféra – ročně nárůst koncentrace N_2O o 0,2 – 0,3 %

- ↪ Nemá ve vodách hygienický ani technický význam, ale přispívá k narušování ozonové vrstvy ve stratosféře

Kyanidy, CN⁻

Geneze kyanidů

Ve vodách jsou většinou antropogenního původu – OV z:

- ↪ povrchových a tepelných úprav kovů
- ↪ tepelného zpracování uhlí
- ↪ výroby CaC₂
- ↪ fotografického průmyslu (komplexní kyanidy Fe)
- ↪ organických syntéz

Přírodní původ – jen zcela výjimečně:

- ↪ biologická hydrolýza rostlinných glykosidů se skupinou CN (amygdalin)
- ↪ produkce některých řas a bakterií – stopové koncentrace

Formy výskytu kyanidů

Jednoduchá forma CN⁻ a HCN:



Neutrální a kyselé prostředí – dominuje nedisociovaná HCN, těkavá, lze ji z roztoku vytěsnit provzdušňováním již ze slabě kyselého prostředí

pH > 9,2 – dominuje anion CN⁻ - schopnost vytvářet komplexní kyanidy

Komplexní forma – kyanokomplexy – [Cd(CN)₄]²⁻, [Zn(CN)₄]²⁻, [Cu(CN)₄]³⁻, [Cu(CN)₄]²⁻, [Ni(CN)₄]²⁻, [Co(CN)₄]²⁻, [Hg(CN)₄]²⁻, [Ag(CN)₄]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ - různá stabilita – nejstabilnější jsou komplexy s Fe Co, nejméně s Zn a Cd

Celkové kyanidy – jednoduché a komplexně vázané včetně organických sloučenin obsahujících skupinu CN – analytické stanovení rozkladem komplexních sloučenin v silně kyselém prostředí H₂SO₄ za přítomnosti ZnCl₂

Snadno uvolnitelné kyanidy – jednoduché kyanidy a kyanokomplexy s nízkými konstantami stability (Zn, Cd, Cu)

Výskyt kyanidů ve vodách, vlastnosti a význam

Přítomnost kyanidů ve vodách indikuje znečištění antropogenními zdroji.

Antropogenní zdroje:

- ↪ OV z tepelného zpracování uhlí – i stovky $\text{mg l}^{-1} \text{CN}^-$
- ↪ OV z galvanoven či fotografického průmyslu – jednotky mg l^{-1}

Vlastnosti a význam kyanidů

- ↪ **Jednoduché kyanidy** – jsou ve vodách málo stabilní – podléhají chemické hydrolyze a biochemické degradaci:



Vlastnosti a význam kyanidů

- ↪ **Chemická hydrolýza** vyžaduje alkalické prostředí, v neutrálním probíhá pomalu, biochemická naopak rychle
- ↪ **Fotochemický rozklad** komplexních kyanidů v přírodních vodách na jednoduché kyanidy – zvyšování toxicity
- ↪ **Eliminace z vody oxidací** – meziproduktem jsou obvykle kyanatany:
 - 1) **Oxidace O_3 , H_2O_2** – vyžaduje katalýzu kovy (Cu, Mn), i přes to kyanokomplexy Cu, Ni a Fe jsou oxidovatelné jen velmi obtížně

Vlastnosti a význam kyanidů

- 2) **Oxidace chlorem** – čištění OV z galvanoven – vzniká toxický **chlorkyan**, ten je v alkalickém prostředí hydrolyzován na mnohem méně toxický kyanatan. Proto se oxidace chlorem v praxi provádí obvykle při **pH 10,5-11** – účinné pro volné kyanidy a málo stabilní komplexy s Cd, Zn a Cu, pro komplexy s Fe a Co neúčinné



Vlastnosti a význam kyanidů

- ↪ **Toxicita** způsobená odštěpitelným HCN
 - **Silně toxické** – jednoduché kyanidy HCN, CN⁻ a komplexní kyanidy Cd, Zn, Cu
 - **Středně toxické** – komplexní kyanidy s Ni a Cu
 - **Slabě toxické** – komplexní kyanidy s Fe^{II}, Fe^{III}, Co
- ↪ **Toxicita klesá s rostoucím pH** - snižuje se podíl nedisociované HCN
- ↪ **Toxicita pro ryby a vodní organismy** – inhibice dýchacího enzymu cytochromoxidázy, nedisociovaná HCN proniká buněčnými membránami snáze než CN⁻ - projeví se již při koncentracích jednoduchých kyanidů 0,05-1 mg l⁻¹
- ↪ **Pitná voda** – NMH (CN⁻) = 0,05 mg l⁻¹
- ↪ **Kojenecká a stolní voda** - NMH (CN⁻) = 0,005 mg l⁻¹
- ↪ **Ostatní povrchové toky** – 0,2 mg l⁻¹ veškerých kyanidů
- ↪ **Vodárenské toky** – 0,01 mg l⁻¹)

Kyanatany, CNO^-

- ↪ Ve vodách nejsou přírodního původu
- ↪ Vznikají při chemickém čištění kyanidových OV oxidací chlorem, ozonem, H_2O_2
- ↪ Vznikají i při biologickém čištění OV s kyanidy
- ↪ V přírodních a užitkových vodách při běžném pH převažuje anion CNO^- - disociací kyseliny kyanaté:



- ↪ V alkalickém prostředí – kyanatany poměrně stálé
- ↪ Kyselé a neutrální prostředí – podléhají hydrolýze
- ↪ $\text{CNO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$
- ↪ Tisíckrát méně toxické než volné kyanidy

Eutrofizace vod

= růst obsahu minerálních živin **N** a **P** a jejich sloučenin ve vodách, doprovodným jevem je rozvoj fytoplanktonu, hlavně ve stojatých nebo pomalu tekoucích vodách

↪ **Trofický potenciál** – ukazatel obsahu biologicky využitelných živin:

- **Oligotrofní vody** – chudé na živiny, nízká primární produkce ($150 \text{ g C m}^2 \text{ rok}^{-1}$), sekundární produkce i produkce ryb
- **Eutrofní vody** – bohaté na živiny, velká primární produkce ($500 \text{ g C m}^2 \text{ rok}^{-1}$), sekundární produkce i produkce ryb, díky větší koncentraci organických látek dochází někdy k úplnému vyčerpání O_2 z hypolimnia

Sekundární znečištění vod - eutrofizace

Proces obohacování vod o rostlinné živiny (N, P, C) - stojaté nebo pomalu tekoucí vody.

Při nadbytku živin - bouřlivý rozvoj řas, jejich rychlé odumírání, rozklad bakteriemi, na rozklad se spotřebovává kyslík - vznik anaerobních podmínek.

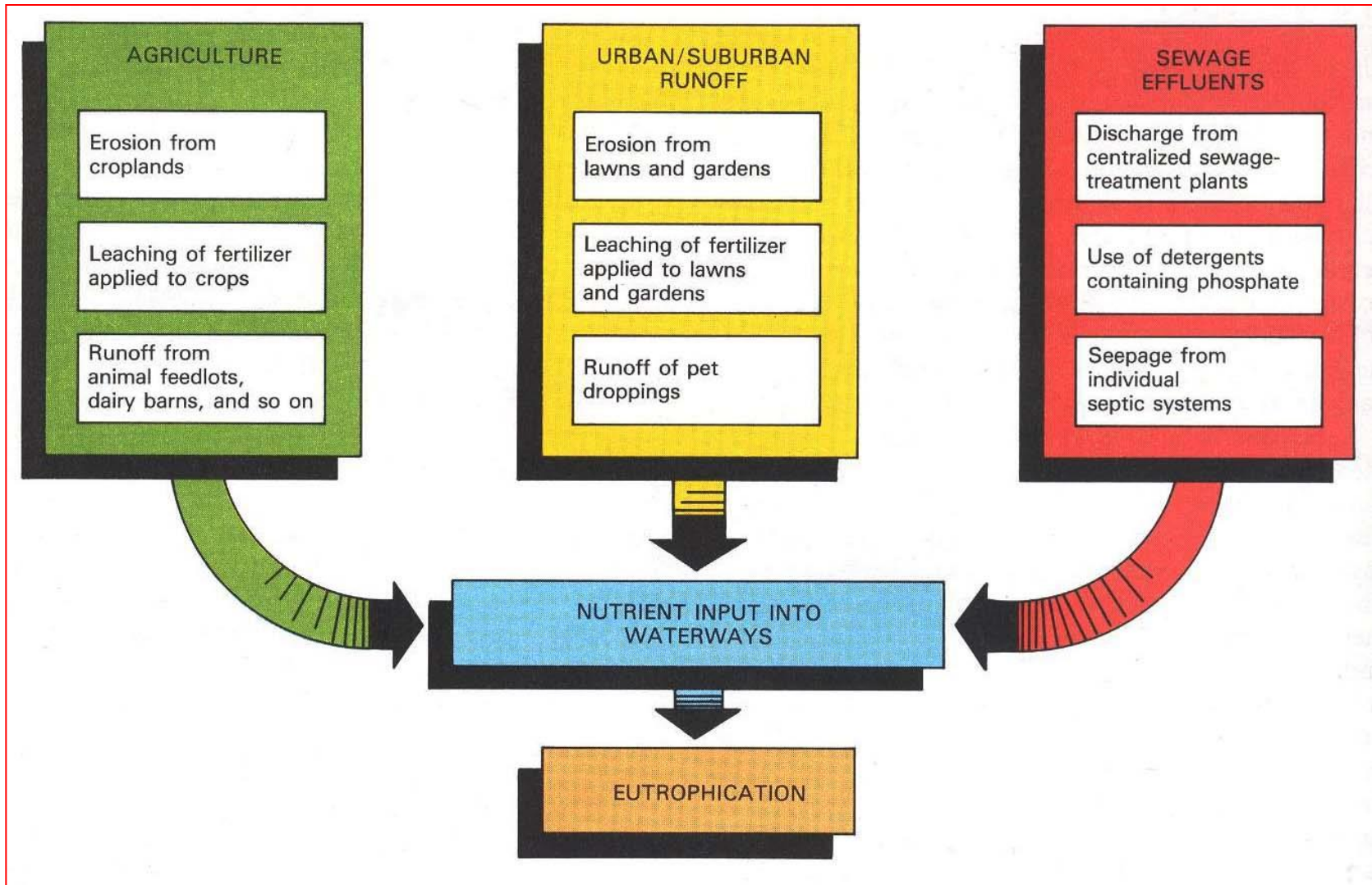
Ty neumožňují život vyšších forem života, voda je kalná, zapáchá, obsahuje **toxické produkty anaerobního rozkladu** (H_2S , NH_3).

Sekundární znečištění vod - eutrofizace

Přírodní - redukce objemu vody, zvětšování sedimentovaných nerozpuštěných podílů na dně (zásoby živin) - v rovnováze s rozpuštěnými anorganickými látkami.

Umělá (indukovaná, civilizační, kulturní) - povrchové toky a nádrže se obohacují anorganickými živinami v důsledku splachů dusíkatých a fosforečných hnojiv z polí, používání syntetických detergentů, atmosférického spadu, zvětšování množství splaškových OV ze zemědělských závodů.

Povrchové vody – znečištění – eutrofizace



Eutrofizace vod

- ↪ **Přírozená eutrofizace** – způsobená sloučeninami N a P z půdy, dnových sedimentů, rozkladu odumřelých organismů – nelze ji ovlivnit – vede ke „**stárnutí jezer**“ – velmi pomalá a přírozená přeměna původně oligotrofního jezera na eutrofní
- ↪ **Antropogenní (indukovaná) eutrofizace** – splachy hnojiv ze zemědělských půd, polyfosforečnany v pracích a čistících prostředcích, splaškové OV, atmosférická depozice s antropogenním podílem N a P
- ↪ **Přísun anorganických živin Na P porušuje biologickou rovnováhu ve vodě** v případě P nutně biologicky využitelné formy – orthofosforečnany **limitujícím faktorem je i CO₂** a jeho iontové formy – sinice a řasy jsou schopny získávat CO₂ i rozkladem hydrogenuhlíčanů.

Sekundární znečištění vod - eutrofizace



Eutrofizace vod

- ↪ Intenzivnější primární produkce, za určitých podmínek **přemnožení fytoplanktonu** – zejména sinic, řas a rozsivek
- **Vegetační zabarvení** – zelená/modrozelená barva celého sloupce vody
 - **Vodní květ** – nahromadění sinic a řas v masách těsně u hladiny

Redfieldův poměr N:P

Produkce biomasy – nutně stechiometrický poměr **C:N:P = 106:16:1**

Molární poměr celkového dusíku k celkovému fosforu (N:P)

- ↪ **N:P > 16** – limitujícím prvkem růstu fytoplanktonu je **P**
- ↪ **N:P < 16** – limitujícím prvkem je **N**

V ČR většinou N:P >> 16 – P je klíčovým faktorem eutrofizace

Povrchové vody – znečištění – eutrofizace

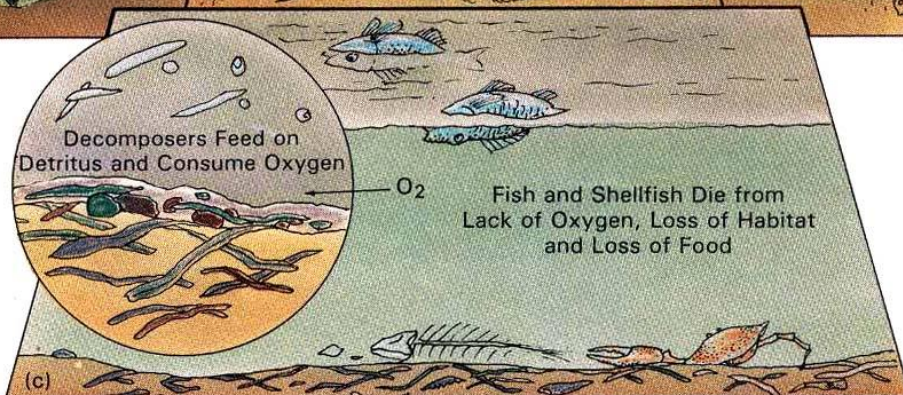
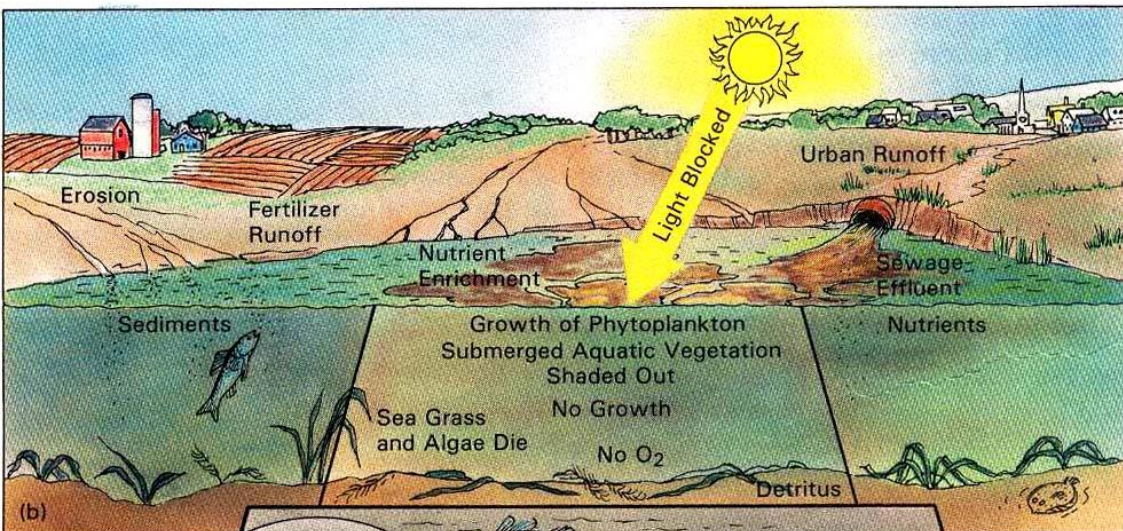
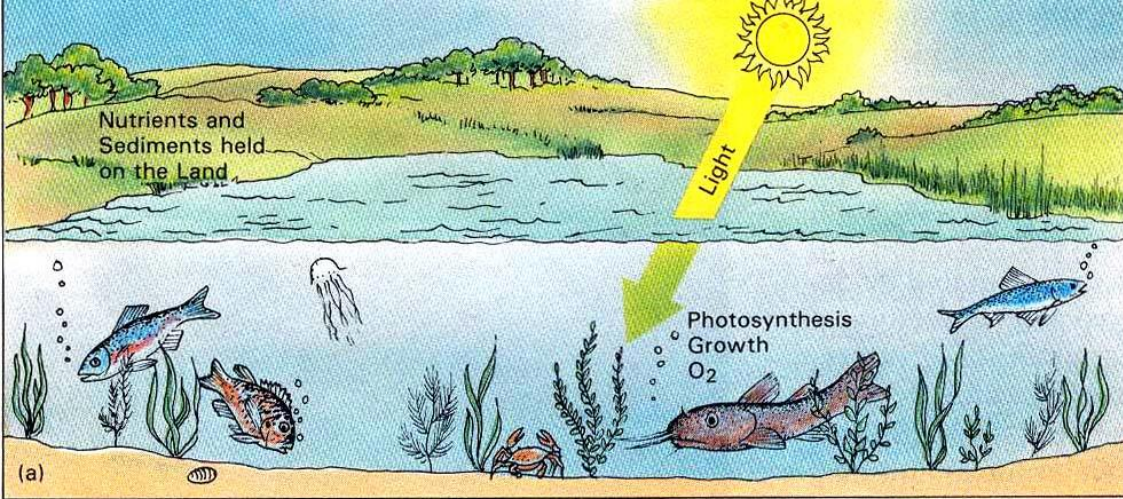
Následky:

- ↪ zvýšení množství organických látek
- ↪ zbarvení, snížení průhlednosti vody
- ↪ snížení obsahu kyslíku (odumírání, rozklad)
- ↪ hromadění H_2S , rozpouští se Fe, Mn, roste agresivita
- ↪ rozvojem vyšších vodních rostlin se snižuje kapacita říčních koryt
- ↪ úhyn ryb, zvýšený obsah toxických složek
- ↪ obtížná technologie úpravy pitné i průmyslových vod

Eutrofizace vod

- ↪ Nebezpečí sekundárního znečištění vody organickými látkami – vznikajícími životní činností fytoplanktonu
- ↪ Zhoršení organoleptických vlastností vody – zápach
- ↪ Tvorba toxických organických látek – cyanotoxiny (*Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae*, r. *Mycrocystis*, r. *Oscillatoria*, r. *Nostoc* aj.)
 - Poruchy zažívacího traktu
 - Alergické respirační reakce
 - Dermatitidy
 - Onemocnění jater

Eutrofizace

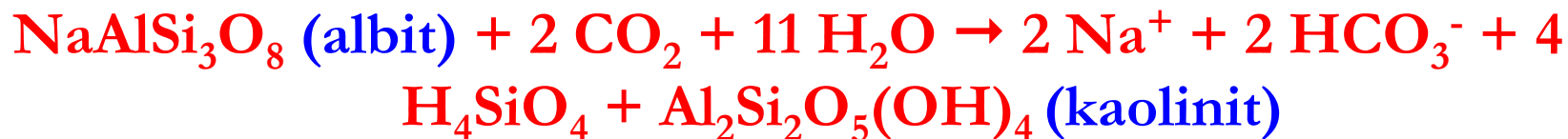


Křemík, Si

Obsah v zemské kůře – Si – 26-28 hmot. % - druhý nejvíce zastoupený prvek

Geneze Si

- ↪ Tvoří minerály jako například živce, slídy, pyroxeny, amfiboly
- ↪ Křemen – krystalický SiO_2 – různé odrůdy podle příměsí a vzniku
- ↪ Do vod přechází zvětráváním křemičitanů a hlinitokřemičitanů vlivem CO_2 (nebo i bez něj) a H_2O :



Křemík, Si

Geneze Si

- ↪ **Podzemní vody** – hlavní zdroj Si (a alkalických kovů) – zvětrávání křemičitanů a hlinitokřemičitanů a dále značná rozpustnost amorfního i krystalického SiO₂ – rozpustnost závisí na T, pH



Antropogenní zdroje:

- ↪ Některé **průmyslové OV** z výroby skla a keramiky
- ↪ **Úprava vody** - sloučeniny Si jsou přidávány do vody pro zamezení vylučování Fe a Mn z vody a zmenšení koroze potrubí

Křemík – krystalické formy

Křišťál



Záhněda



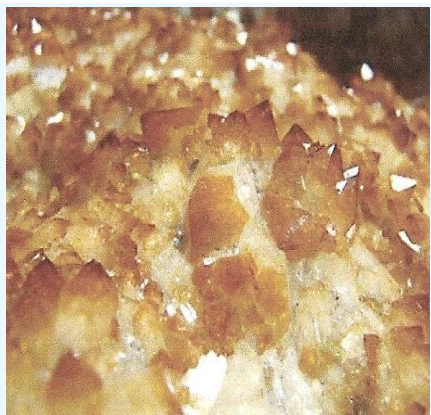
Růženín



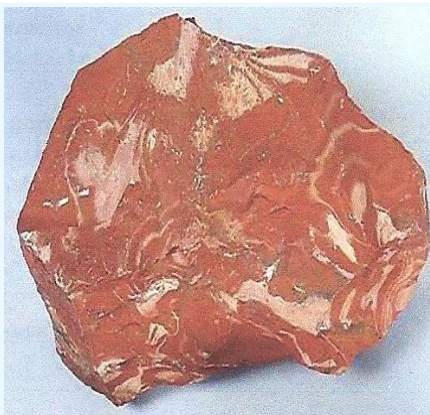
Ametyst



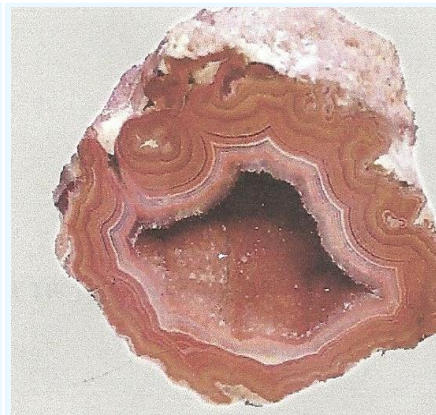
Citrín



Jaspis



Achát



Achát



Formy výskytu Si ve vodách

Kyselina tetrahydrogenkřemičitá Si(OH)_4 (formálně H_2SiO_3)

Vzniká rozpouštěním SiO_2 – rovnováha se ustavuje zvolna a snadno vznikají přesycené roztoky – polymerizace – v závislosti na pH – vznik polykřemičitanů

Přírodní vody – pH < 9 - Si převážně v rozpuštěné monomerní formě Si(OH)_4 a jen částečně ve formě koloidní

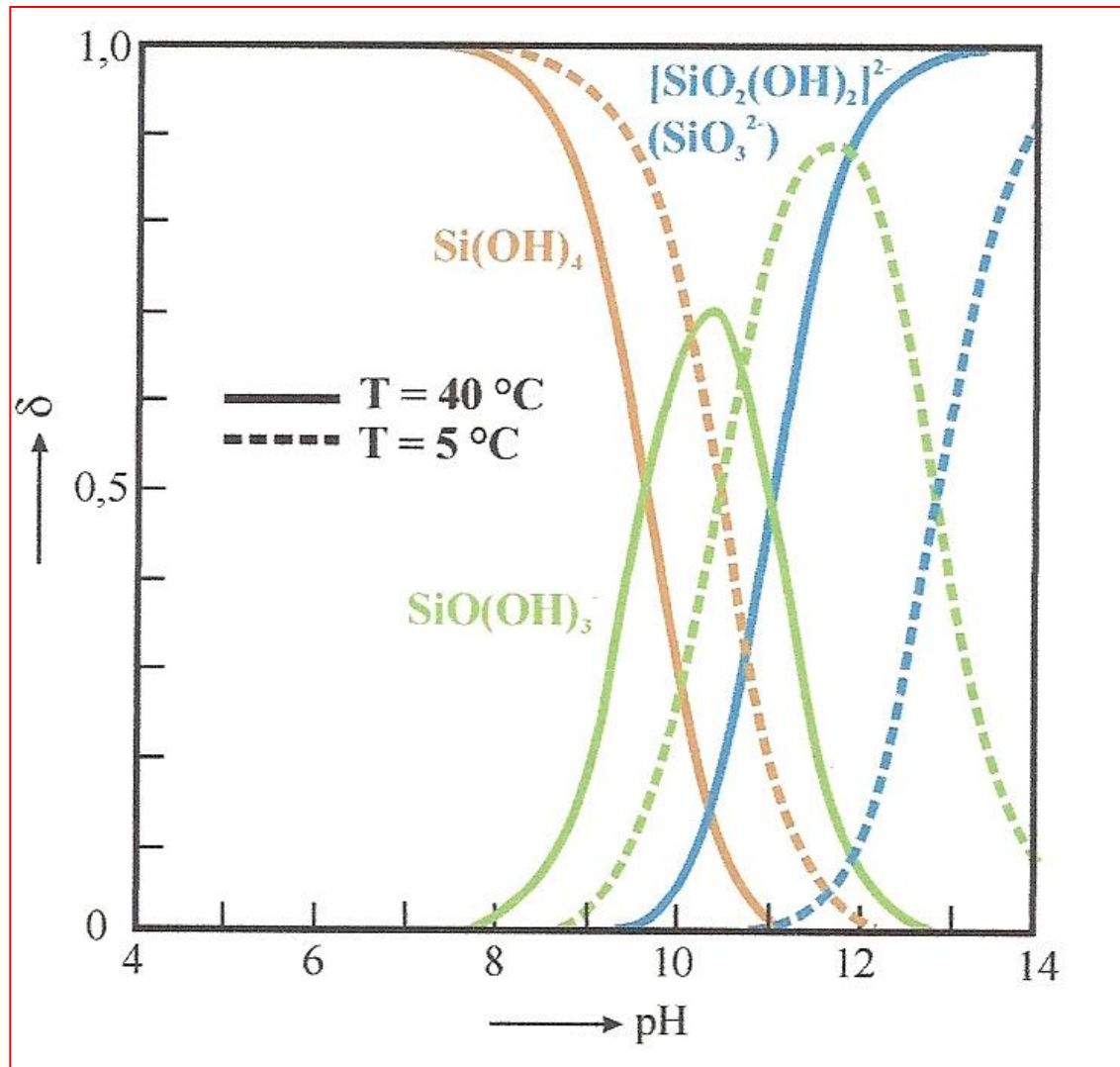
Kyselina tetrahydrogen křemičitá – velmi slabá kyselina, disociace:

↪ **První stupeň $[\text{SiO(OH)}_3]^-$ (formálně HSiO_3^-), $\log K_1 = -9,85$ (25 °C)**

↪ **Druhý stupeň $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ $\log K_2 = -11,8$ (25 °C)**

Formy výskytu Si ve vodách

Distribuční diagram
kyseliny křemičité pro
dvě teploty, $I = 0$



Formy výskytu Si ve vodách

Alkalické prostředí (pH > 9):

↪ Iontové formy Si

↪ $c > 1 \text{ mmol l}^{-1}$ – polymerizace na polykřemičitany, například $[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6]^{2-}$ nebo $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$

↪ Vznik prvního komplexu lze znázornit reakcí:



→ Zvyšuje rozpustnost Si ve vodách

- **Kyselé prostředí** – koagulace koloidně disperzních forem → koloidní hydratovaný SiO_2 – záporný povrchový náboj, vynikající sorpční schopnosti zejména kationtů

Výskyt Si ve vodách

Křemičitany - v každé vodě – malý hygienický význam – běžně se nestanovují

Podzemní vody

- ↪ V kontaktu s hlinitokřemičitany – průměr – 10 mg l^{-1} Si (max. 50)
- ↪ V kontaktu s jinými druhy hornin nebo půd – jednotky mg l^{-1} Si
- ↪ Minerální vody – vyšší koncentrace Si – karlovarské prameny – průměr 30 mg l^{-1}
- ↪ **Horké vulkanické vody (gejzíry)** – $100\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$ – ochlazováním a odpařováním se vylučuje hydratovaný SiO_2 jako **opál**
- ↪ **Labská voda** – do 5 mg l^{-1} – při rozvoji rozsivek pod 1 mg l^{-1}
- ↪ **Pitná voda v ČR**
 - Povrchový původ – průměr $3,4 - 7,7 \text{ mg l}^{-1}$ Si
 - Podzemní původ $6,5 - 8,7 \text{ mg l}^{-1}$
- ↪ **Mořská voda** – průměr kolem 2 mg l^{-1}

Vlastnosti a význam Si

Vodní organismy - například rozsivky – vytvářejí buněčnou stěnu prostoupenou SiO_2 – křemičité schránky odumřelých rozsivek = **křemelina** – vhodný filtrační a sorpční materiál v technologii vody.

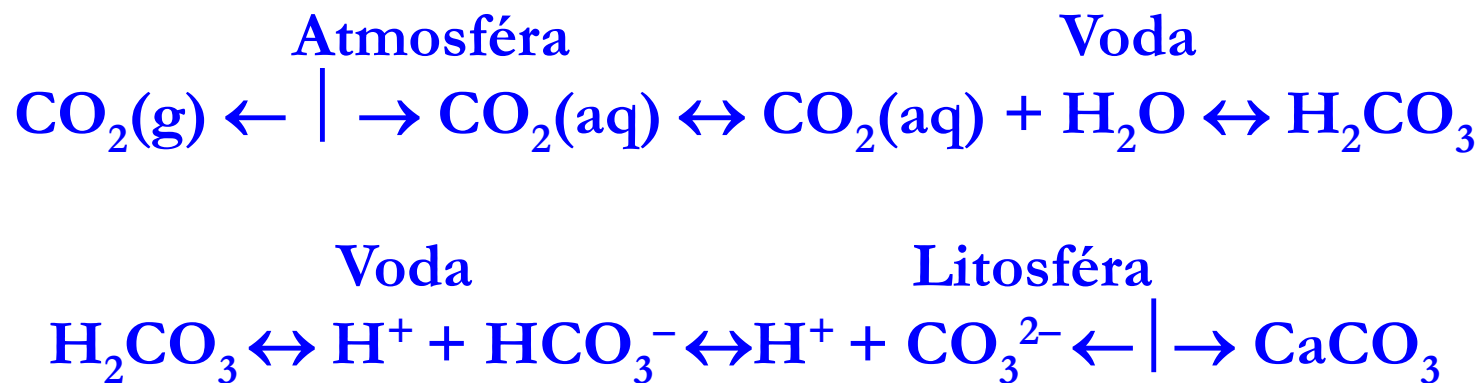
Dávkování Si do vody:

- ↪ Ochrana ocelového a litinového potrubí proti korozi
- ↪ Stabilizace Fe a Mn ve vodách

Si má význam při hydrochemické klasifikaci podzemních vod – je součástí rozborů

Si je závadný v provozních vodách při výrobě kvalitního papíru nebo textilního materiálu, obzvláště závadným je v kotelní vodě a napájecí vodě pro parní kotle – vytváří křemičitanové nánosy – je nutná **desilikace**

Uhlík, C



Uhlík, C

Oxid uhličitý, CO₂

Původ:

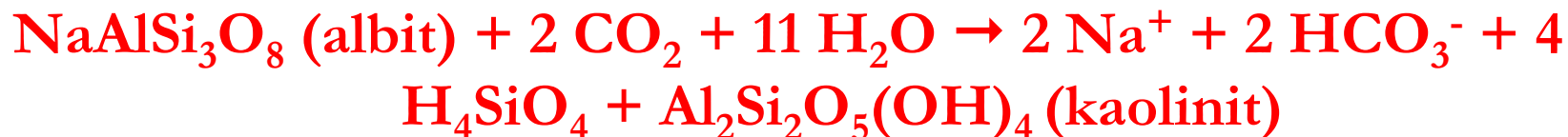
- ↪ **Atmosférický** – neznečištěný vzduch – 0,03 obj. % CO₂
- ↪ **Biogenní** – aerobní a anaerobní rozklad organických látek
- ↪ **Hlubinný** – magma, termický rozklad uhličitanových minerálů, rozklad uhličitanových minerálů kyselými vodami

Uhlík, C

Hydrogenuhlíčitany, HCO_3^-

Vznik:

Chemické zvětrávání hlinitokřemičitanů:



Reakcí uhličitánových minerálů (kalcit) a CO_2 :



Uhlík, C

Uhličitany, CO_3^{2-}

- ↪ Nízké koncentrace v přirozených vodách – srážení málo rozpustných uhličitánů kovů – CaCO_3
- ↪ Vyšší koncentrace pouze při $\text{pH} > 8,3$ – například při intenzivní fotosyntetické asimilaci CO_2 fytoplanktonem, v OV z textilního průmyslu, cukrovarů atd.

Formy výskytu CO_2

Volný oxid uhličitý (H_2CO_3^*) – oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě

- ↪ Volně hydratované molekuly CO_2 (aq)
- ↪ Nedisociovaná H_2CO_3 (< 1 % rozpuštěného CO_2)



Formy výskytu CO₂

Vázaný oxid uhličitý = $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$

Celkový oxid uhličitý = $c(\text{CO}_2)_T$

$c(\text{CO}_2)_T = c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{C}_{\text{anorg}}) = c(\text{TIC})$

1 mol CO₂ = 1 mol HCO₃⁻ = 1 mol CO₃²⁻ = 1 mol C

1 mg C = 3,66 mg CO₂ = 5,08 mg HCO₃⁻ = 5,00 mg CO₃²⁻ = 83,26
μmol C

Uhličitanový systém (CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-})

Nejvýznamnější protolytický systém přírodních vod.

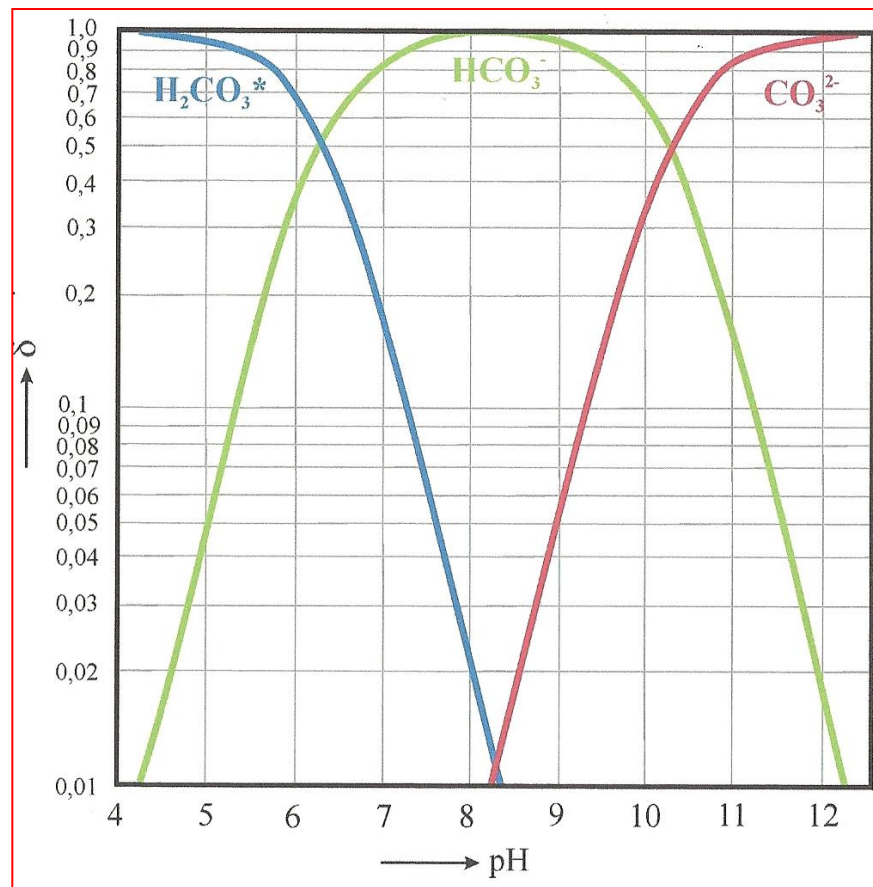
Ovlivňuje hodnotu pH, neutralizační a tlumivou kapacitu, agresivitu a inkrustační účinky vody.

Distribuční diagram uhličitanového systému

pH 6,35 – rovnovážná koncentrace H_2CO_3^* a HCO_3^-

pH 10,33 – rovnovážná koncentrace HCO_3^- a CO_3^{2-}

pH 8,3 – maximální koncentrace HCO_3^-



Uhličitanový systém (CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-})

Distribuční diagram otevřeného uhličitanového systému

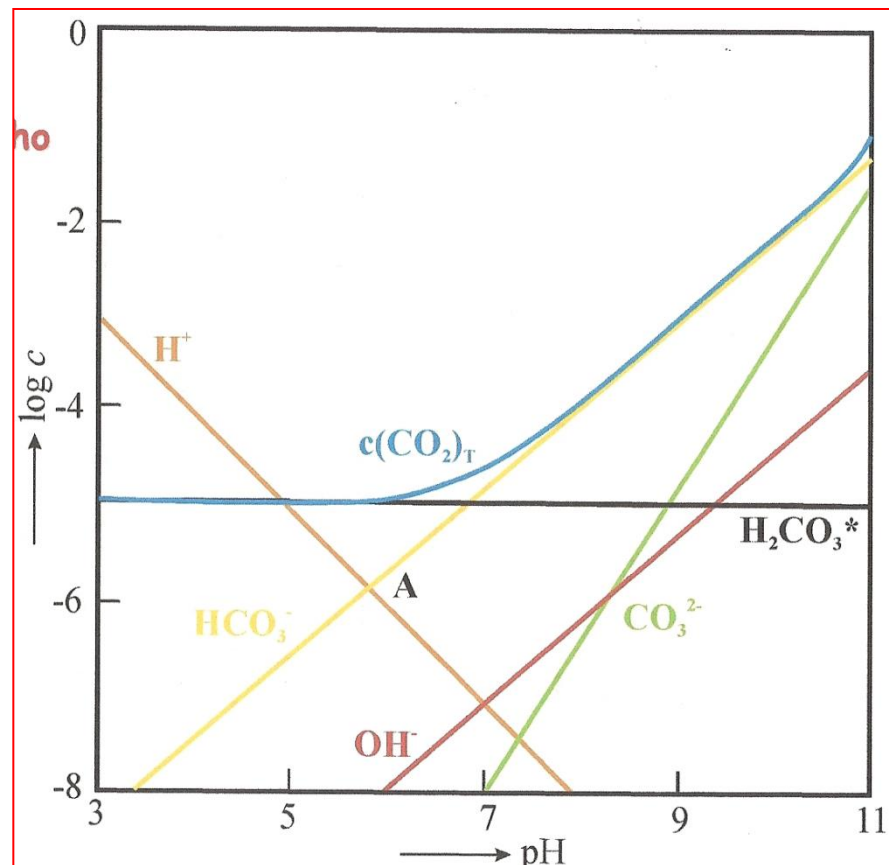
$P(\text{CO}_2) = 30 \text{ Pa}$

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Otevřený uhličitanový systém

↪ Výměna CO_2 mezi kapalnou a plynnou fází

↪ Konstantní koncentrace $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$



Výskyt CO₂ ve vodách

Volný CO₂

Ve vodách s pH < 8,3

Vertikální stratifikace volného CO₂ ve stojatých vodách je dána vlivem fotosyntetické asimilace a disimilace planktonních mikroorganismů.

- ↙ Epilimnion – nízké koncentrace až celkové vyčerpání, nárůst pH do alkalické oblasti – při celkovém vyčerpání až nad pH 8,3
- ↙ Hypolimnion – vyšší koncentrace – 20 mg l⁻¹ i více

Při intenzivním výskytu fytoplanktonu se objevují výkyvy koncentrace volného CO₂ a pH v průběhu dne:

Světelná fáze dne – fotosyntetická asimilace – vyčerpání volného CO₂, nárůst hodnoty pH

Tmavá fáze dne – disimilace – uvolnění CO₂ – pokles hodnoty pH

Výskyt CO₂ ve vodách

Hydrogenuhličitany

- ↪ Společně se sírany a chloridy jsou **nejčastějšími ionty** přírodních vod
- ↪ Vyskytují se jako **jednoduché ionty HCO₃⁻** nebo **iontové asociáty**, například [CaHCO₃]⁺, [MgHCO₃]⁺, [NaHCO₃]⁰
- ↪ **Zahříváním vody** dochází k jejich postupnému rozkladu:



Výskyt CO₂ ve vodách

Uhličitany

- ↪ **Velmi nízké koncentrace** (analyticky nezjistitelné) – při rozkladu hydrogenuhlíčanů **okamžitě reagují s kovy** – nejčastěji jako CaCO₃
- ↪ **Vyšší výskyt pouze v eutrofizovaných vodách** – vyčerpání volného CO₂ – posun uhličitánové rovnováhy ke tvorbě uhličitánů – zvýšení pH nad 8,3 – srážení CaCO₃
- ↪ **Výskyt jako jednoduché ionty CO₃²⁻ nebo iontové asociáty** jako jsou například [CaCO₃(aq)]⁰, [MgCO₃(aq)]⁰

Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Hodnota pH

Hodnota pH, neutralizační a tlumivá kapacita vody je ovlivňována chemickými a biochemickými pochody

Přímý vliv – uvolňování nebo spotřeba H⁺ nebo OH⁻

Nepřímý vliv – uvolňování nebo spotřeba H₂CO₃*

pH < 4,5 – přítomnost volných anorganických nebo organických kyselin

pH 4,4 – 9,5 – dáno především uhličitánovou rovnováhou, dále také obsahem organických látek a kationtů podléhajících hydrolýze (Al, Fe, Mn...)

pH > 8,3 – vedle HCO₃⁻ také CO₃²⁻

pH > 10,00 – významný vliv OH⁻

Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK_{4,5}

1) Hydrolýza iontů kovů



2) Oxidace Fe a Mn



3) Oxidace sulfidů a sulfidických rud



4) Nitrifikace



Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy snižující hodnotu pH a KNK_{4,5} / II

5) Vylučování uhličitanů



6) Chlorace vody



7) Respirace (disimilace, aerobní biologický rozklad)



8) Methanogeneze (anaerobní biologický rozklad)



9) Adsorpce kationtů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech

Výskyt CO₂ ve vodách – vliv pH

Procesy zvyšující hodnotu pH a KNK_{4,5} /II

1) Redukce Fe a Mn



2) Redukce síranů



3) Zvětrávání (hydrolyza) hlinitokřemičitanů



4) Denitrifikace



5) Fotosyntéza (asimilace)



6) Adsorpce aniontů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech

Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

- ↪ Schopnost vody vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty
- ↪ Obecná vlastnost všech vod způsobená různými protolytickými systémy
- ↪ V přírodních vodách dominuje **uhličitanový systém**

NK (mmol l⁻¹) – množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH

KNK – kyselinová neutralizační kapacita – titrace kyselinou

ZNK – zásadová neutralizační kapacita – titrace zásadou

$$NK = \int_{pH_1}^{pH_2} \beta d(pH)$$

β – tlumivá kapacita

pH₁ – počáteční hodnota pH

pH₂ – konečná hodnota pH na konci titrace

Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

Stanovení NK

KNK – titrace jednosytnou kyselinou (HCl) do bodu ekvivalence

ZNK - titrace jednosytnou zásadou (NaOH) do bodu ekvivalence

Bod ekvivalence – hodnota pH, do které se titrace provádí

Tento bod je volen na základě **analytického** nebo **technologického** hlediska

Analytické hledisko

Bod ekvivalence pH = 4,5 a 8,3

Technologické hledisko

Bod ekvivalence například pH = 7 – neutralizace OV

Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK

Titrační křivka uhličitánového systému

X - $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) \approx c(\text{CO}_2)_T$, $\text{pH} = 4,5$

A - $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{HCO}_3^-)$

$\text{pH} = -\log K_1 = 6,35$

Maximální β

0,5 mol OH^- na 1 mol $c(\text{CO}_2)_T$

Y - $c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{CO}_2)_T$, $\text{pH} = 8,3$

1,0 mol OH^- na 1 mol $\approx c(\text{CO}_2)_T$

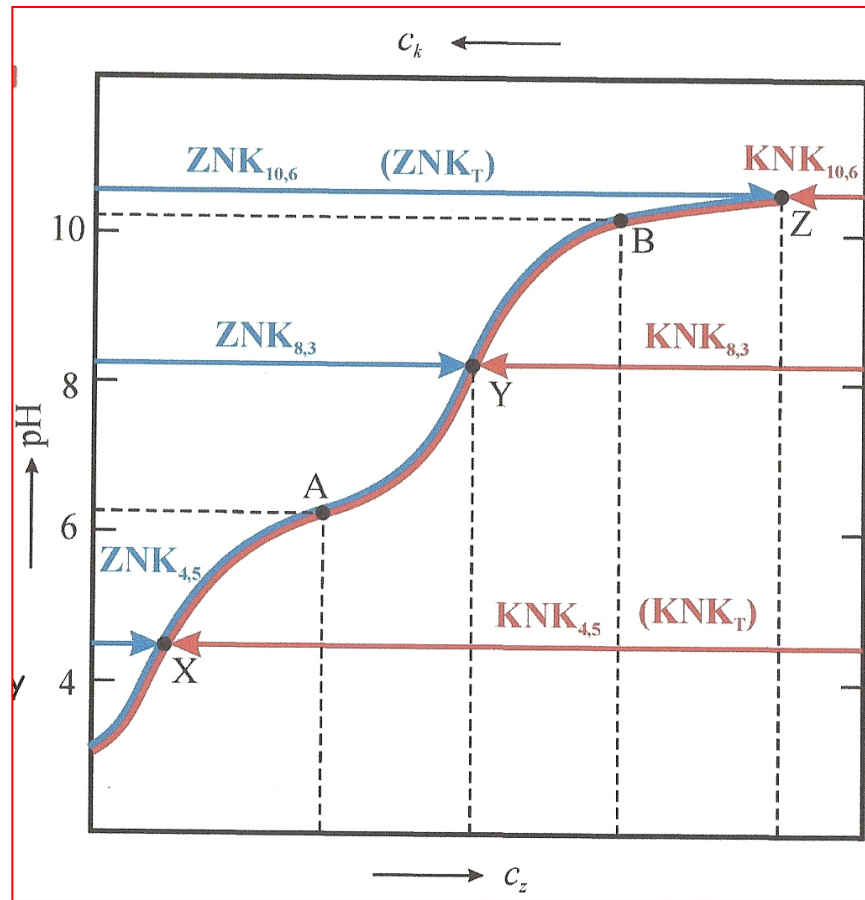
B - $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$

$\text{pH} = -\log K_2 = 10,33$

1,5 mol OH^- na 1 mol $\approx c(\text{CO}_2)_T$

Z - $c(\text{CO}_3^{2-}) \approx c(\text{CO}_2)_T$, $\text{pH} = 10,6$

2,0 mol OH^- na 1 mol $\approx c(\text{CO}_2)_T$



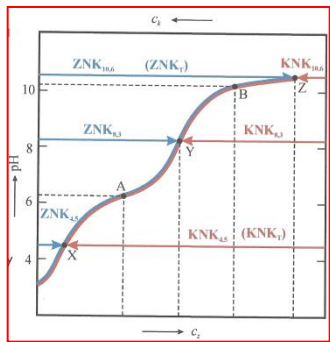
c_k – přidavek silné jednosytné kyseliny

c_z – přidavek silné jednosytné zásady

KNK_T – celková kyselinová NK

ZNK_T – celková zásadová NK

Neutralizační (acidobazická) kapacita - NK



pH bodů ekvivalence je **závislé** na koncentraci celkového CO_2 - $c(\text{CO}_2)_T$

Se snižující se koncentrací celkového CO_2 se hodnota pH bodu ekvivalence zvyšuje cca o 0,5 na každé 10-ti násobné snížení CO_2

KNK – donor protonů / **ZNK** – akceptor protonů

Bod ekvivalence X

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{4,5} = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{ZNK}_{4,5} = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) - c(\text{HCO}_3^-) - 2c(\text{CO}_3^{2-}) \approx c(\text{H}^+)$$

Bod ekvivalence Y

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{8,3} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) - c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$$

$$\text{ZNK}_{8,3} = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) - c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{OH}^-)$$

Bod ekvivalence Z – není inflexní bod – uplatňuje se již tlumivá kapacita čisté vody

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{OH}^-)$$

$$\text{KNK}_{10,6} = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) - 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) - c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{OH}^-)$$

$$\text{ZNK}_{10,6} = c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{OH}^-)$$

KNK_{4,5} = celková kyselinová neutralizační kapacita (KNK_T)

ZNK_{10,6} = celková zásadová neutralizační kapacita (ZNK_T)

Vody s pH < 4,5 také

$\text{ZNK}_{4,5}$

Vody s pH > 8,3 také $\text{KNK}_{8,3}$

Karbonátový systém

TABLE 3.1
pH Dependence of Carbonate Fractions

pH	Fraction as CO ₂	Fraction as HCO ₃ ⁻	Fraction as CO ₃ ²⁻
≪6.35	Essentially 1.00	Essentially 0	Essentially 0
6.35	0.50	0.50	Essentially 0
$\frac{1}{2}(6.35 + 10.33) = 8.34$	0.01	0.98	0.01
10.33	Essentially 0	0.50	0.50
≫10.33	Essentially 0	Essentially 0	Essentially 1.00

Note: Data from Figure 3.2.

Tlumivá kapacita vody - β

Schopnost vody tlumit změny hodnoty pH po přidavku kyselin nebo zásad

$$\beta = dc_Z / dpH = - dc_K / dpH$$

C_Z – přidavek silné jednosytné zásady
[mol l⁻¹]

C_K – přidavek silné jednosytné kyseliny
[mol l⁻¹]

β_T – celková tlumivá kapacita vody = součet dílčích tlumivých kapacit jednotlivých systémů – nejčastěji uhličitanový tlumivý systém a tlumivá kapacita vody (silně kyselá a silně alkalická pH)

$$\beta_T = \beta_{H_2O} + \beta_{H_2CO_3} + \beta_{HCO_3^-}$$

Další tlumivé systémy – křemičitany, fosforečnany, boritany, sulfidy, $NH_3 - NH_4^+$, organické kyseliny, proteiny

Tlumivá kapacita vody - β

Průběh tlumivé kapacity čisté vody a uhličitanového systému

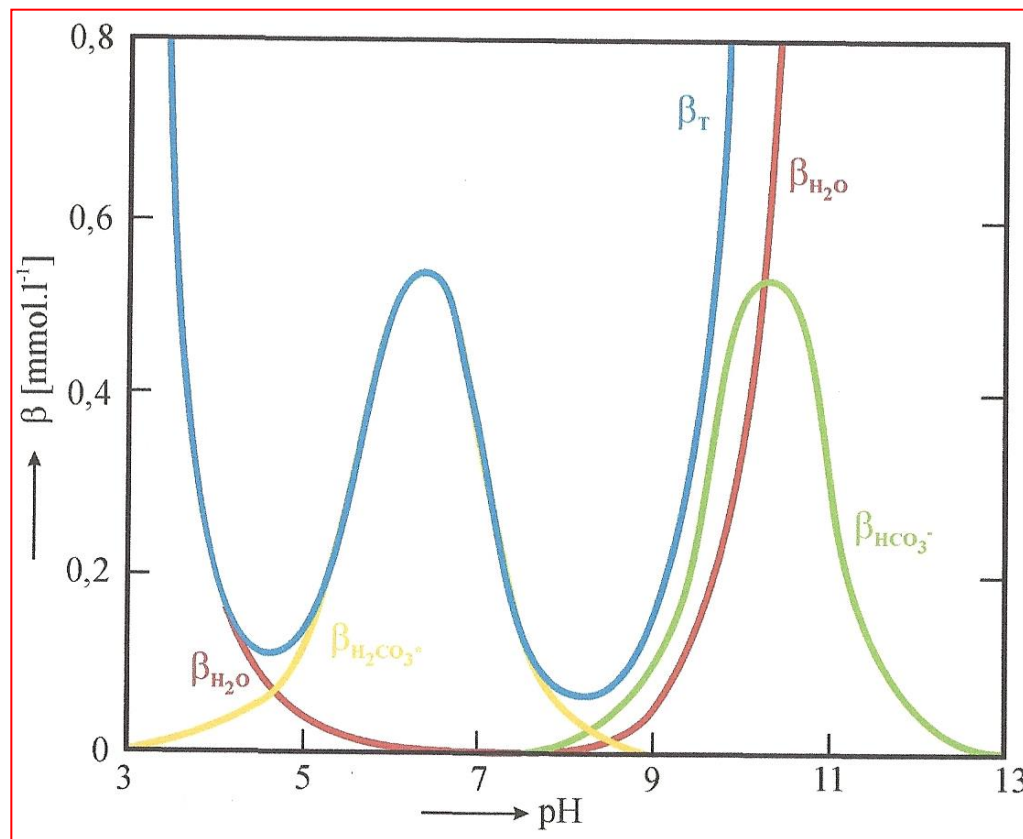
Maximální β :

1) $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{HCO}_3^-)$
 $\text{pH} = -\log K_1 = 6,35$

2) $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$
 $\text{pH} - \log K_2 = 10,33$ – neprojeví
se – zcela překryto velkou
tlumivou kapacitou čisté
vody

Minimální β :

$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{CO}_3^{2-})$
 $\text{pH} = -0,5 \log K_1 * K_2 = 8,30$



Vápenato-uhličitanová rovnováha

Využívá se při **hodnocení** agresivních a inkrustujících účinků, řízení odkyselování a rekarbonizace atd.

Je dána koncentracemi H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^-

K řešení je možné využít rovnice:

1) Disociačních konstant K_1 a K_2 kyseliny uhličitě

2) Součinu rozpustnosti $\text{CaCO}_3(\text{s}) - K_s$

3) Iontového součinu vody – K_w

4) Elektroneutrality



5) Analytických koncentrací



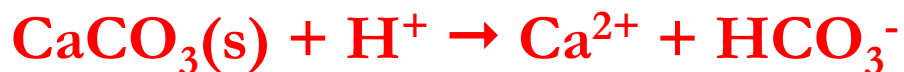
Dále závisí na teplotě a iontové síle vody.

Vápenato-uhličitanová rovnováha

Rovnice vápenato-uhličitanové rovnováhy:



$$K_A = K_1 * K_S / K_2 = 10^{-4,345} \text{ (T = 25 } ^\circ\text{C)}$$



$$K_B = K_S / K_2 = 10^{2,01} \text{ (T = 25 } ^\circ\text{C)}$$

Rovnovážný oxid uhličitý – $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ – volný oxid uhličitý, který je v rovnováze s $c(\text{Ca}^{2+})$ a $c(\text{HCO}_3^-)$

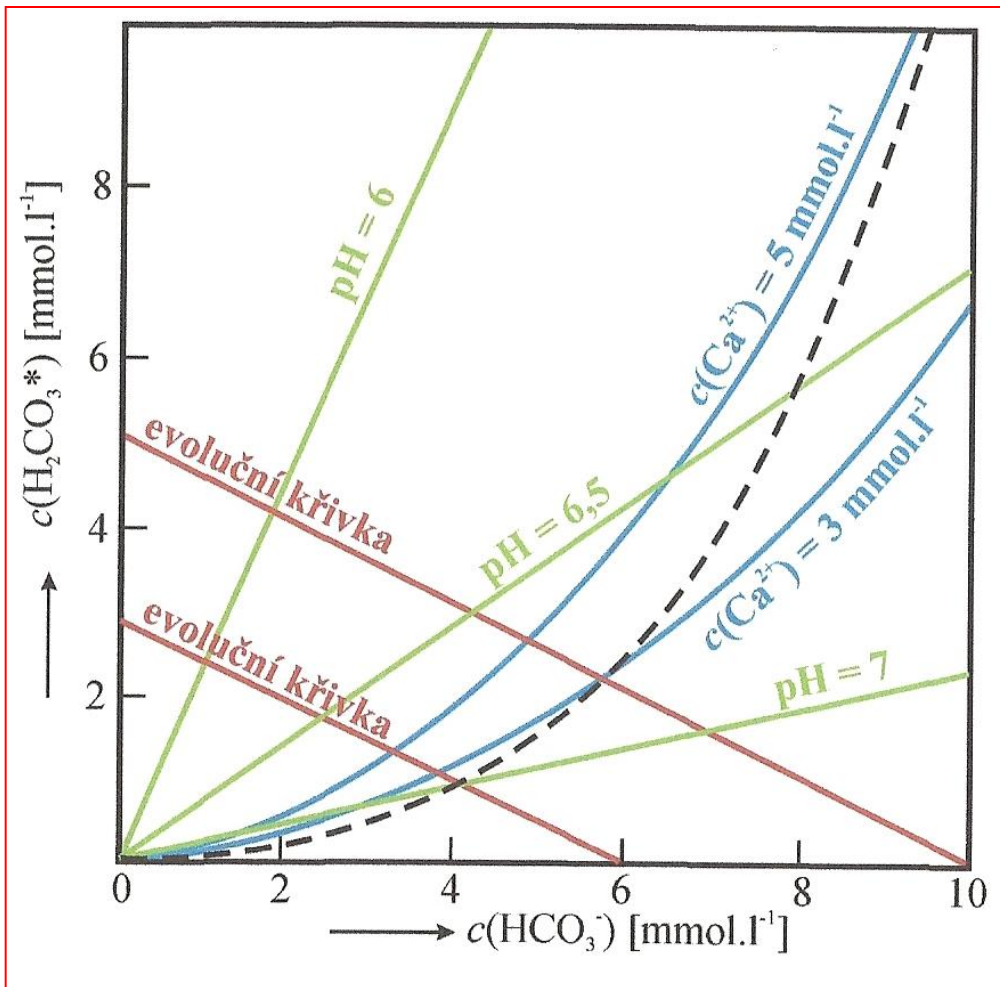
$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) < c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ - vylučování CaCO_3 z vody - **inkrustace**

$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) > c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ rozpouštění CaCO_3 – **agresivita**

Stabilní voda – nevylučuje se ani se nerozpouští CaCO_3

Stabilizace vody – úprava do vápenato-uhličitanové rovnováhy

Proběh rovnovážných křivek vápenato-uhličitanové rovnováhy



- **rovnovážná křivka**
 $c_r(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = (K_A)_e^{-1} \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HCO}_3^-)$
- - **Tillmansova rovnovážná křivka**
 (předpoklad: $2 c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-)$)
 $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{1}{2(K_A)_e} \cdot c^2(\text{HCO}_3^-)$
- **evoluční křivka**
 (= křivka konstantních vlastností)
 $2c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) + c(\text{HCO}_3^-) = \text{konst.}$
- **křivka konstantních hodnot pH**
 $c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{c(\text{H}^+)}{(K_1)_e} \cdot c(\text{HCO}_3^-)$

Vápenato-uhličitanová rovnováha

Index nasycení (Langelierův, saturační) – I_s

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

pH – naměřená hodnota pH vody

pH_s – saturační (rovnovážná) hodnota pH, tj. pH vody, kterého by dosáhla, kdyby při daném složení byla v rovnováze

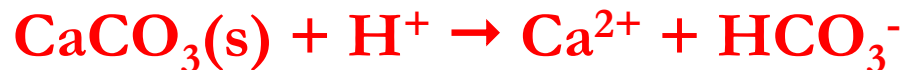
$$\text{pH} = \log K_B - \log c(\text{Ca}^{2+}) - \log c(\text{HCO}_3^-)$$

Zdánlivá (fiktivní) hodnota pH_s' - rozpouštění nebo vylučování CaCO_3 je doprovázeno změnou koncentrací Ca^{2+} a HCO_3^- a iontové síly roztoku, do rovnice pro výpočet hodnoty pH_s se však dosazují původní (naměřené) hodnoty těchto iontů

Agresivní vody - $\text{pH}_s' > \text{pH}_s$

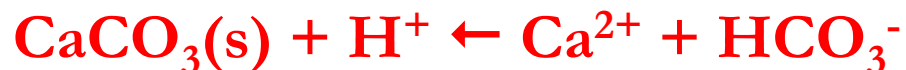
Vápenato-uhličitanová rovnováha

$I_s < 0$ – voda je agresivní, rozpouští CaCO_3



$I_s = 0$ – voda se nachází ve vápenato-uhličitanové rovnováze
(hodnoty od -0,05 do 0,05 se obvykle považují za rovnovážný stav)

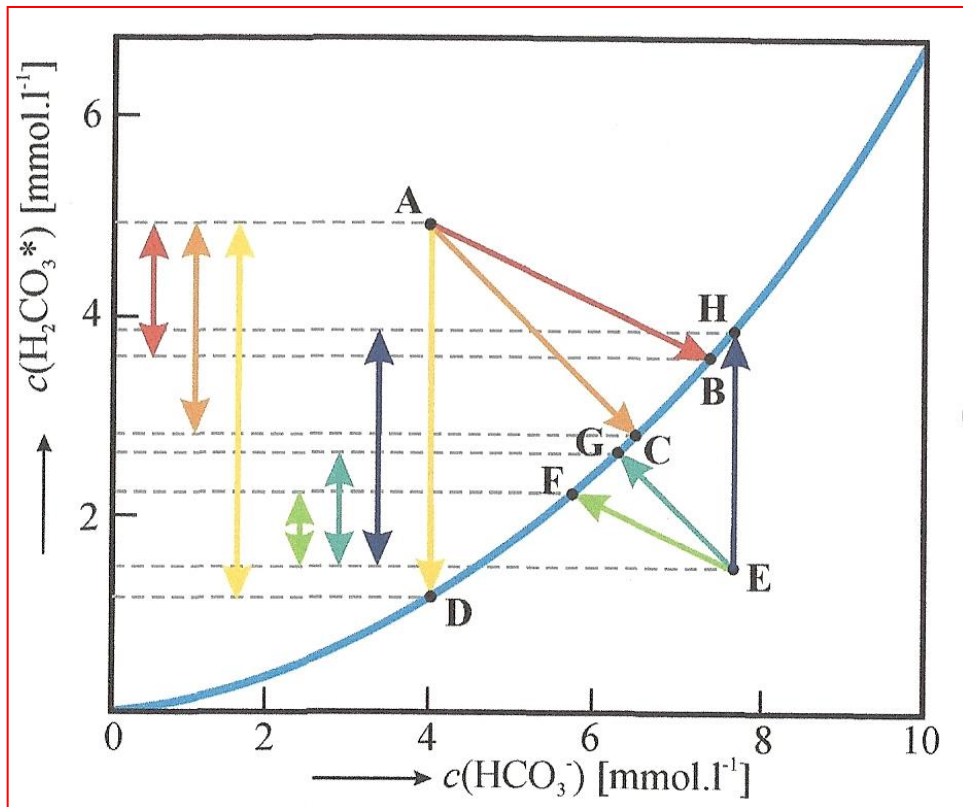
$I_s > 0$ – voda je inkrustující, vylučuje CaCO_3



Ryznarův index stability – RI_s

$$RI_s = 2 \text{pH}_s - \text{pH} = \text{pH} - 2 I_s$$

Vápenato-uhličitánová rovnováha



inkrustující CO₂ vzhledem k CaCO₃



agresivní CO₂ vzhledem k CaCO₃

inkrustující CO₂ vzhledem k CaO



agresivní CO₂ vzhledem k CaO

inkrustující CO₂ vzhledem k Fe



agresivní CO₂ vzhledem k Fe

Kyslík, O₂

Kyslík se dostává do vody jednak:

- Difuzí z atmosféry
- Při fotosyntetické asimilaci vodních rostlin a řas



Atmosféra obsahuje ca 21 obj. % O₂, jeho parciální tlak je tedy asi 21 kPa

Rozpustnost kyslíku ve vodě, která je ve styku s atmosférou, závisí na T, koncentraci rozpuštěných látek, tlaku

Teplota [°C]	Rozpustnost O ₂ [mg l ⁻¹]
0	14,63
10	11,28
20	9,08
30	7,57
40	6,47

Výskyt kyslíku ve vodách

Kyslíkové poměry se kromě koncentrace rozpuštěného kyslíku, vyjadřují také procentem nasycení.

Pokud voda není kyslíkem nasycena, vyjadřuje se někdy toto nenасыcení tzv. **kyslíkovým deficitem** vyjádřeným buďto v mg l⁻¹ nebo v % (méně častý způsob).

Podzemní vody jsou na kyslík poměrně **chudé** – kyslík rozpuštěný v infiltrujících vodách je při průchodu půdou a horninami **spotřebováván chemickými a biochemickými pochody**.

Kyslík se výrazně podílí na **oxidačně-redukční zonálnosti** podzemních vod :

- Povrchová oxidační zóna – ORP - +0,4 V
- Hlubší vrstvy, anoxické podmínky - ~ 0 V
- Nejhlubší vrstvy, anaerobní podmínky - - 0,2 až – 0,4 V

Po vývěru na povrch dochází ke snadnému nasycení kyslíkem.

Výskyt kyslíku v povrchových vodách

Koncentrace kyslíku kolísá podle toho, zda jde o tok nebo nádrž či jezero a dále závisí na organickém znečištění vody, vzhledem k tomu, že při biochemických rozkladných procesech se z vody odčerpává kyslík.

Toky – neustálé promíchávání vrstev – vertikální zonace rozpuštěného kyslíku není výrazná – nasycení se pohybuje mezi 85 a 95 %.

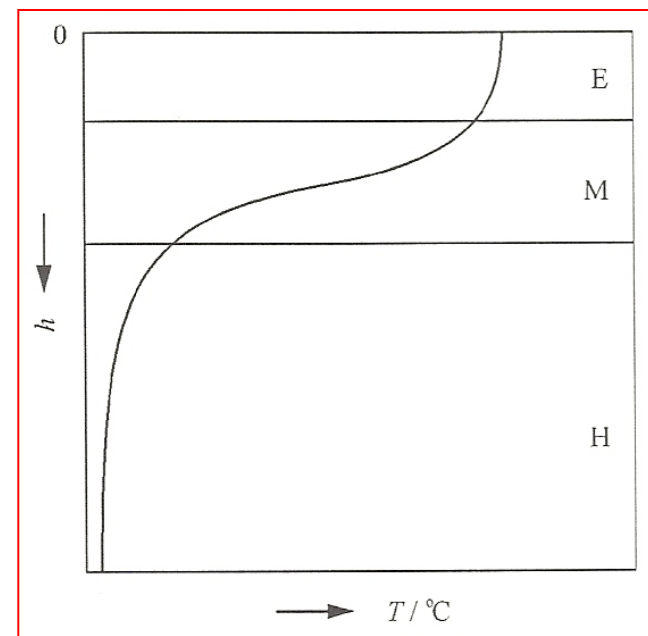
Za určitých podmínek může dojít k přesycení kyslíkem (v desítkách % až trojnásobku nasycení:

- Při mimořádné turbulenci vody (peřeje, jezy, vodopády)
- Intenzivní fotosyntetické asimilaci zelených organismů

Výskyt kyslíku v povrchových vodách

Nádrže a jezera – voda v epilimniu je kyslíkem téměř nasycena a eutrofizované vody s nadměrnou produkcí řas mohou být v letním období při intenzivním slunečním svitu kyslíkem i **přesyceny**.

V období letní stagnace dochází pod skočnou vrstvou (metalimniem) k **rychlému poklesu** koncentrace kyslíku, v hypolimniu – koncentrace v desetinách mg l^{-1} , **nad dnem hlubokých nádrží** se mohou vyskytovat až **anoxické podmínky**.



Teplotní stratifikace v jezerech a nádržích

Spotřeba kyslíku ve vodách

Kyslík se vodě spotřebovává při:

- Anaerobním biologickým rozkladu organických látek, disimilaci zelených organismů (vodních rostlin a fytoplanktonu) a při respiraci zooplanktonu
- Nitrifikaci
- Oxidaci Fe, Mn, sulfidů

Přítomnost kyslíku ve vodách – indikace stavu jakosti vody, určuje zda budou probíhat aerobní či anaerobní procesy.

Kyslík je nezbytný pro **zajištění aerobních pochodů** při **samočištění povrchových vod a při biologickém čištění odpadních vod.**

Je-li ve vodě vyčerpán – mikroorganismy jej získávají nejprve **redukcí některých anorganických látek (dusičnany)** a po jejich vyčerpání redukcí síranů na organolepticky závadný a **toxický sulfan a organických látek na methan.**

Kyslík je nezbytný pro život ryb.

Význam kyslíku

Význam koncentrace kyslíku:

- je důležitým indikátorem čistoty povrchových vod – jeden z prvních příznaků organického znečištění vod – pokles koncentrace kyslíku – třídy čistoty povrchových vod.;
- hodnocení agresivity vody vůči kovům – kyslíková koroze
- posouzení stavu provozu biologických čistíren OV

Nárok ryb na koncentraci kyslíku – podle druhů ryb a podle podmínek

Obsah kyslíku ve vodách v závislosti na výtoku odpadních vod

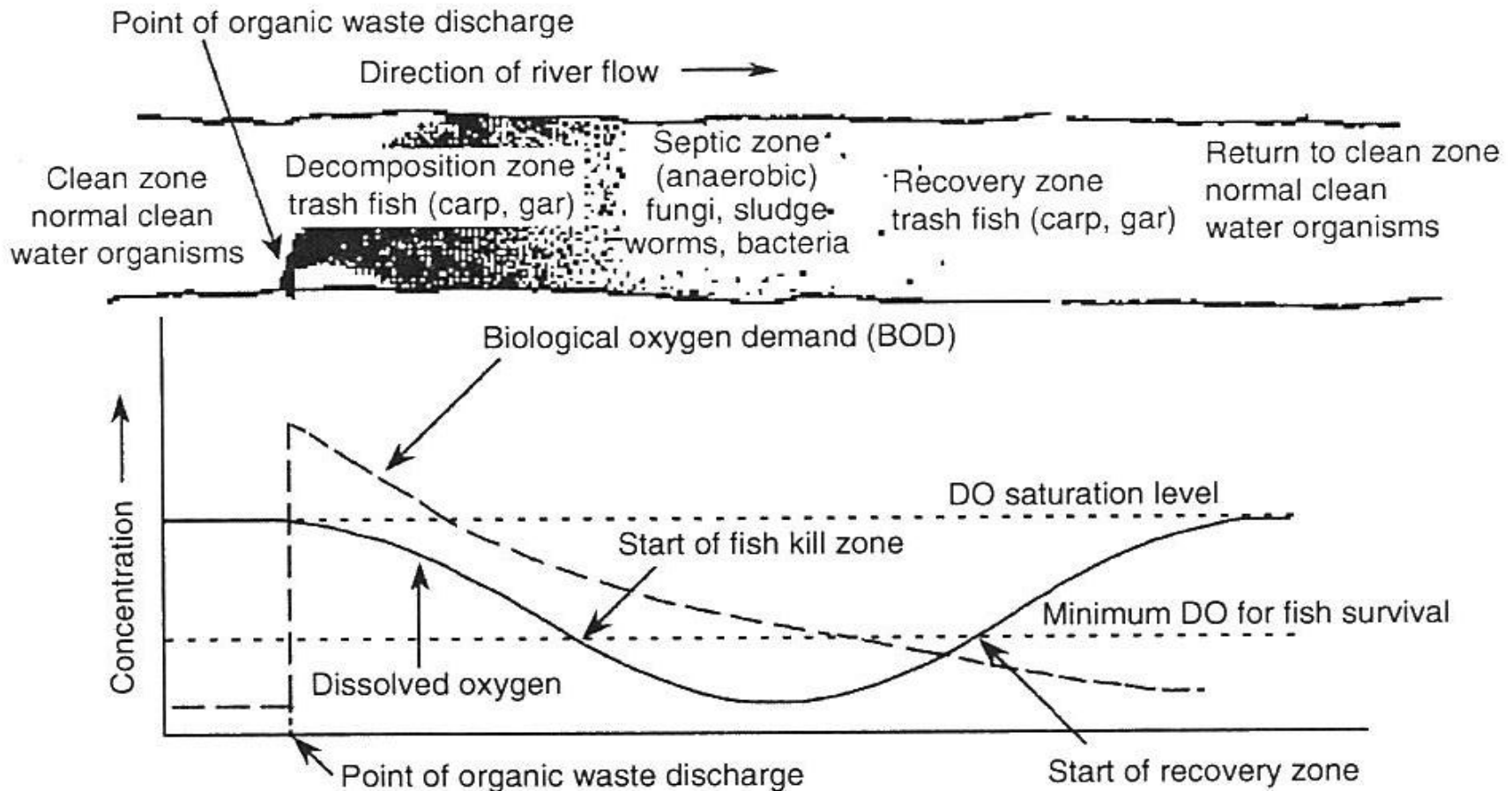


FIGURE 3.6 Dissolved oxygen sag curve caused by discharge of organic wastes into a river.

Vztah mezi chlorací a odstraňování amoniaku z OV

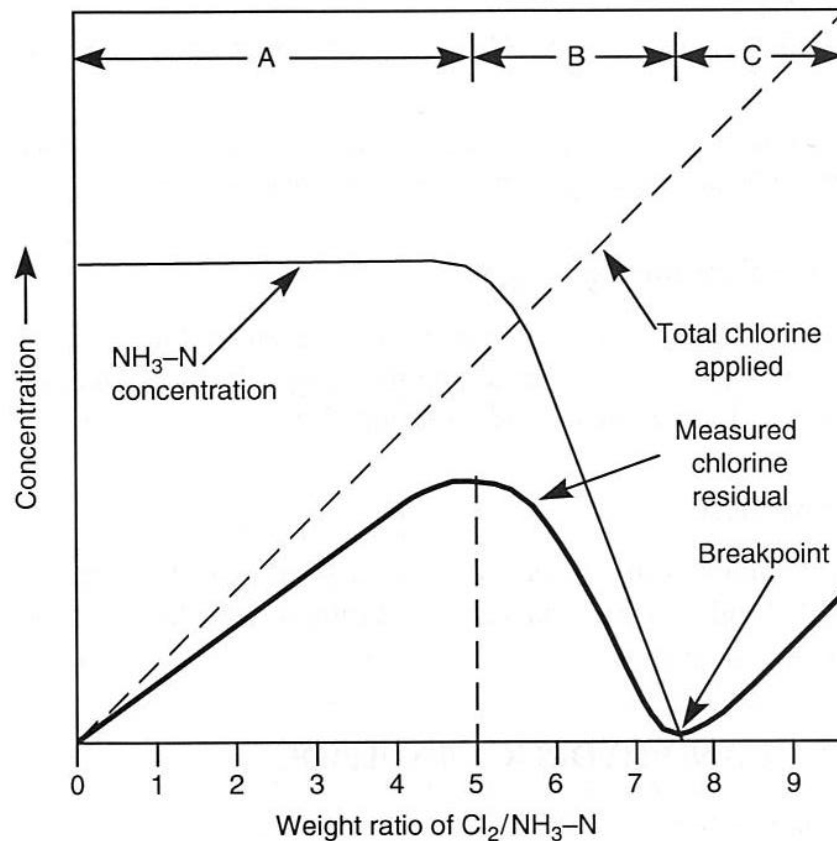


FIGURE 3.9 Breakpoint chlorination curves showing removal of ammonia from wastewater. In Region A, easily oxidizable substances such as Fe^{2+} , H_2S , and organic matter react. Ammonia reacts to form chloramines. Organics react to form chloroorganic compounds. In Region B, adding more chlorine oxidizes chloramines to N_2O and N_2 . At the breakpoint, virtually all chloramines and a large part of chloroorganics have been oxidized. In Region C, further addition of chlorine results in a free residual of HOCl and OCl^- .

Samočistící schopnost vody

Schopnost povrchových vod znovu získat svou čistotu po vstupu znečišťujících látek - přírodní - jarní tání, antropogenní - vypouštění odpadních vod

Samovolné čištění - usazování tuhých částic, oxidace

Samoznečištění vod - odumírání živé hmoty, rozkladné procesy

Samočistící schopnost vody

Samočištění:

- ↪ **fyzikální procesy:** sedimentace, koagulace, rozpouštění kyslíku ze vzduchu, unikání plynných produktů z biochemických reakcí, rozptýlení a zředění znečišťujících látek ve vodách
- ↪ **chemické procesy:** oxidace, redukce, neutralizace, srážení, fotochemický rozklad, komplexace
- ↪ **biologické procesy:** mineralizace biologicky rozložitelných látek působením mikroorganismů

Samočistící schopnost vody

Biologické procesy:

- ↪ **Aerobní děje** – proudící voda, letní období (rozklad fenolu – v zimě po více než 100 km, v létě kolem 10 km)
- ↪ **Anaerobní děje** – vznik nežádoucích produktů (H_2S , NH_3 , CH_4)

Samočistící schopnost vody

Kyslíkové poměry v tocích

Kyslík ve vodách:

↪ Reaerace – výměna plynů

↪ Fotosyntetická asimilace

Kyslík rozpuštěný ve vodách se spotřebovává aerobními procesy při biochemickém rozkladu organických látek

Klidná hladina přijímá	1,4 mg O ₂ .m ⁻² .den ⁻¹
Zčeřená hladina přijímá	5.5 mg O ₂ .m ⁻² .den ⁻¹
Prudce zčeřená hladina přijímá	50 mg O ₂ .m ⁻² .den ⁻¹
1 m ³ řas (světlo, teplo) vyprodukuje	23 g O ₂ .m ⁻³ .den ⁻¹

Denní/sezonní variace

Samočistící schopnost vody

Kyslíkové poměry:

$$G = \beta * \Delta c - F \text{ [g.h}^{-1}\text{]}$$

Kde:

G = množství kyslíku prostupující za časovou jednotku
fázovým rozhraním plochy F [m^2]

β = součinitel přestupu hmoty [m.h^{-1}]

Δc = hnací potenciál přestupu kyslíku [g.m^{-3}]

Samočistící schopnost vody

Koncentrace kyslíku v čase t je c_t – hnací potenciál se v tomto okamžiku rovná deficitu:

$$\Delta c = D_t = c_r - c_t$$

Kde:

c_r = rovnovážná koncentrace kyslíku

c_t = koncentrace kyslíku c čase t

Samočistící schopnost vody

Trvalý pohyb vody – neustálé obnovování koncentračního spádu
– kyslík se neustále rozpouští.

Množství kyslíku přecházejícího za časovou jednotku do vody
způsobí zvýšení jeho obsahu o hodnotu Δc_t , které se rovná
snížení deficitu za stejný čas o ΔD_t .

Pro každou vrstvu vody musí platit:

$$d c_t / d t = - d D_t / d t$$

Samočistící schopnost vody

Množství kyslíku, který prošel za jednotku času do jednotky objemu vzduchu, je úměrný deficitu:

$$- dD_t / dt = K_r * D_t$$

Po integraci dostaneme:

$$D_t = D_0 * e^{-K_r * t}$$

Kde:

K_r = koeficient reaerace [d^{-1}], obvykle = 0,2 – závisí na druhu recipientu

D_0 = počáteční deficit v čase $t = 0$ [$mg.l^{-1}$]

Samočistící schopnost vody

Při přestupu kyslíku ze vzduchu do vody platí Henryho zákon (rozpuštění plynu nereagujícího s vodou).

Rozpustnost za stálé teploty je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad rozpouštědlem a jeho koncentrace je dána výrazem:

$$C = B * p_i$$

Kde:

B = konstanta úměrnosti

P_i = parciální tlak kyslíku v plynné fázi

Samočistící schopnost vody

Všeobecně platí:

$$P_i = H_i * x_i$$

Kde:

H_i = Henryho konstanta ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_i = 4,05 \text{ GPa}$)

x_i = molární zlomek látky i v kapalně fázi

Samočistící schopnost vody

Obsah rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹] nebo míra nasycení vody kyslíkem (N) (zavisí na T):

$$N = c * 100 / c_r$$

Kde:

c = koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹]

c_r = rovnovážná koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹]

Zvýšení teploty vede ke zvýšení kyslíkového deficitu – zpomalení nebo až zastavení biochemických aerobních procesů – zákaz vypouštění OV s T > 30 °C.

Samočistící schopnost vody

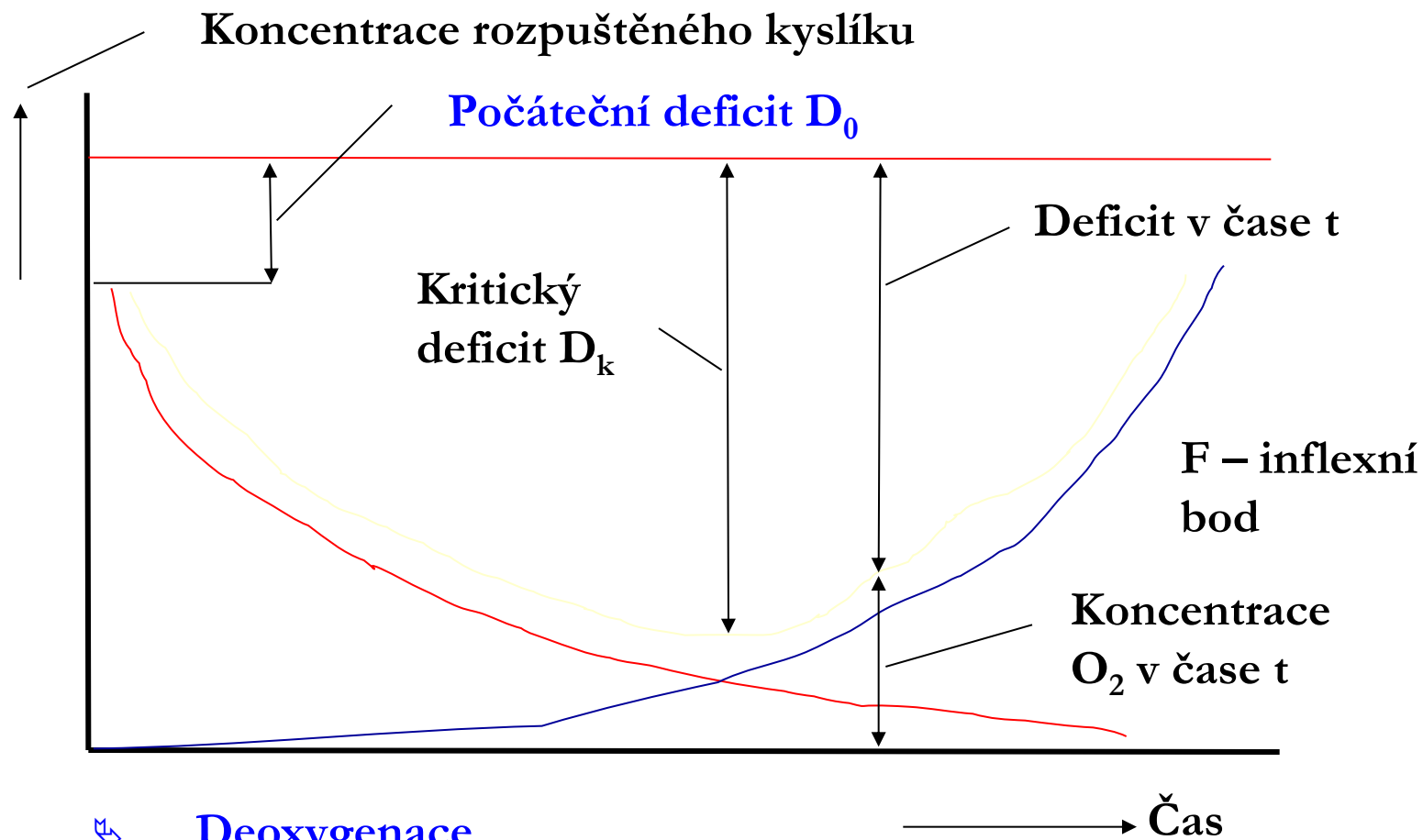
Spotřeba rozpuštěného kyslíku aerobními procesy při biochemickém rozkladu organických látek – **deoxygenace**.

Kyslíková rovnováha:

Poměr mezi spotřebou a dodávkou kyslíku – v rozhodující míře ovlivňuje samočistící schopnost toku – je dána deoxygenací a reaerací vody.

Deoxygenace (způsobená znečištěním) a reaerace (vyvolaná vznikem kyslíkového deficitu) – vede k ustálenému stavu mezi zdrojem a spotřebou kyslíku v recipientu.

Samočistící schopnost vody



- ↙ Deoxygenace
- ↙ Reaerace
- ↙ Kyslíková křivka

Samočistící schopnost vody

Množství rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹] při dané teplotě:

T [°C]	0	10	15	20	25	30
Množství O ₂ [mg.l ⁻¹]	14,62	11,33	10,15	9,20	8,38	7,63

Při koncentraci < 4 mg.l⁻¹ – úhyn ryb a vodních organismů

V nádržích závisí množství rozpuštěného kyslíku na hloubce vodní vrstvy:

Hloubka [m]	2	1	0,5	0,25
Porovnávací číslo	1	2	4	8

Samočistící schopnost vody

Porovnávací číslo = koncentrace kyslíku v objemu vody s jednotkovou plochou hladiny při proměnné výšce vodního sloupce

Přesycení vody kyslíkem – v letním období v důsledku intenzivní asimilační činnosti, současně se zvyšuje pH.

Samočistící schopnost vody

Znečišťující látky ovlivňující kyslíkovou bilanci:

- ↪ Látky rozpuštěné a nerozpuštěné (nesedimentující) ovlivňující kyslíkovou bilanci vody
- ↪ Nerozpustné látky sedimentující
- ↪ Toxické látky

Znečišťující látky mohou spotřebovávat kyslík chemickou nebo biologickou cestou.

Samočistící schopnost vody

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) – množství kyslíku, které se spotřebuje na oxidaci oxidujících se látek přítomných ve vodách – oxidovatelnost organických látek dvojchromanem draselným v silně kyselém prostředí za katalýzy Ag_2SO_4

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) – množství kyslíku potřebné na biochemickou stabilizaci organických látek;

Samočistící schopnost vody

BSK₅ – pětidenní biochemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy během 5 dnů na rozklad (mineralizaci) organických látek za aerobních podmínek (BSK₂₀).

Organické látky – potrava pro heterotrofní bakterie – část aerobní asimilace – zisk E, část syntéza biomasy.

Asimilace – spotřebovává se kyslík, produkce CO₂ a H₂O.

BSK – množství kyslíku je úměrné množství přítomných rozložitelných organických látek – odhad stupně znečištění OV.

Samočistící schopnost vody

Organická látka - spotřebována při dostatečném přísunu kyslíku asi za 20 dnů - sleduje se z praktických důvodů **BSK₅**.

Přepočet BSK₅ na BSK₂₀:

- ↪ pomocí tabulek,
- ↪ ČOV - BSK₅ při 20 °C \cong 68 % BSK₂₀,
- ↪ přepočet podle vztahu:

$$L_t / L = 10^{-k * t}$$

kde:

L = původní BSK odpadní vody

L_t = výsledná BSK po dokončení rozkladného procesu

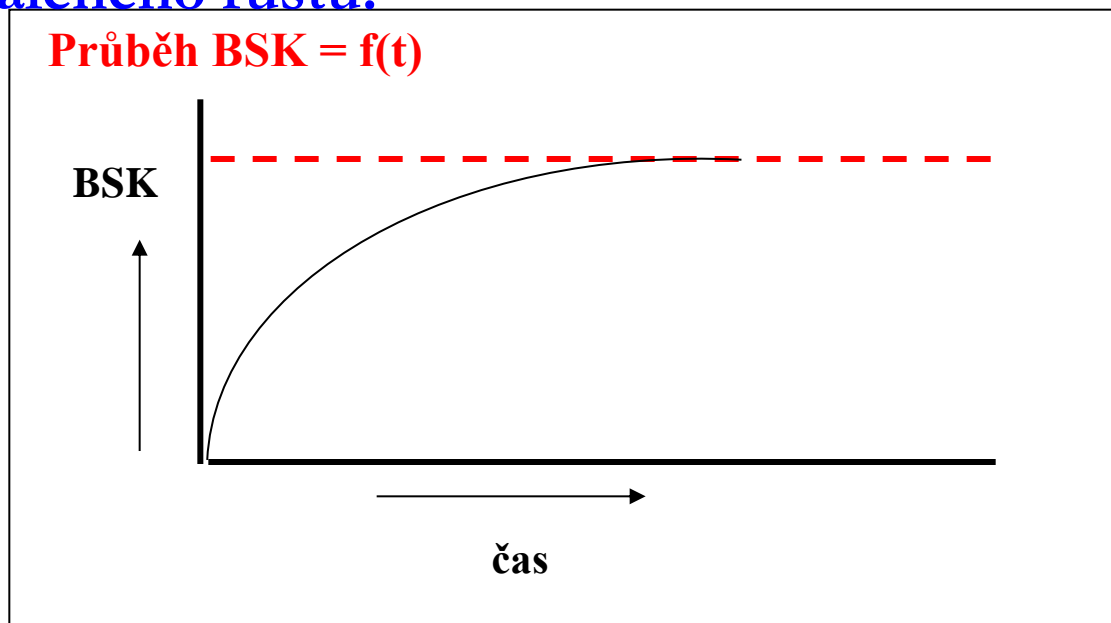
k = součinitel závislý na druhu OV - splaškové OV = 0,1

t = počet dnů

Samočistící schopnost vody

Lagové stádium - buňka má ve své struktuře konstitutivní enzymatický systém, který je schopen organickou látku rozložit.

Některé mikroorganismy jej nemají, ale buňka je schopna si tento systém vybudovat (adaptivní enzymy) \Rightarrow počáteční fáze zpomaleného růstu.



Samočistící schopnost vody

BSK : CHSK - odhad zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě \Rightarrow čím je hodnota vyšší, tím jsou přítomné organické látky biologicky snáze rozložitelné \Rightarrow **vyhodné biologické čištění - hranice použitelnosti BKS : CHSK = 0,5.**

Saprobita - souhrn vlastností vodního prostředí - biologický stav - vyvolaný znečištěním vody (přírodním, antropogenním) biochemicky rozložitelnými látkami.

Stanovuje se analýzou společenstev - určení druhů žijících (nebo chybějících) na dané lokalitě.

Rozpuštěný kyslík – vliv organických odpadů vypouštěných do řeky

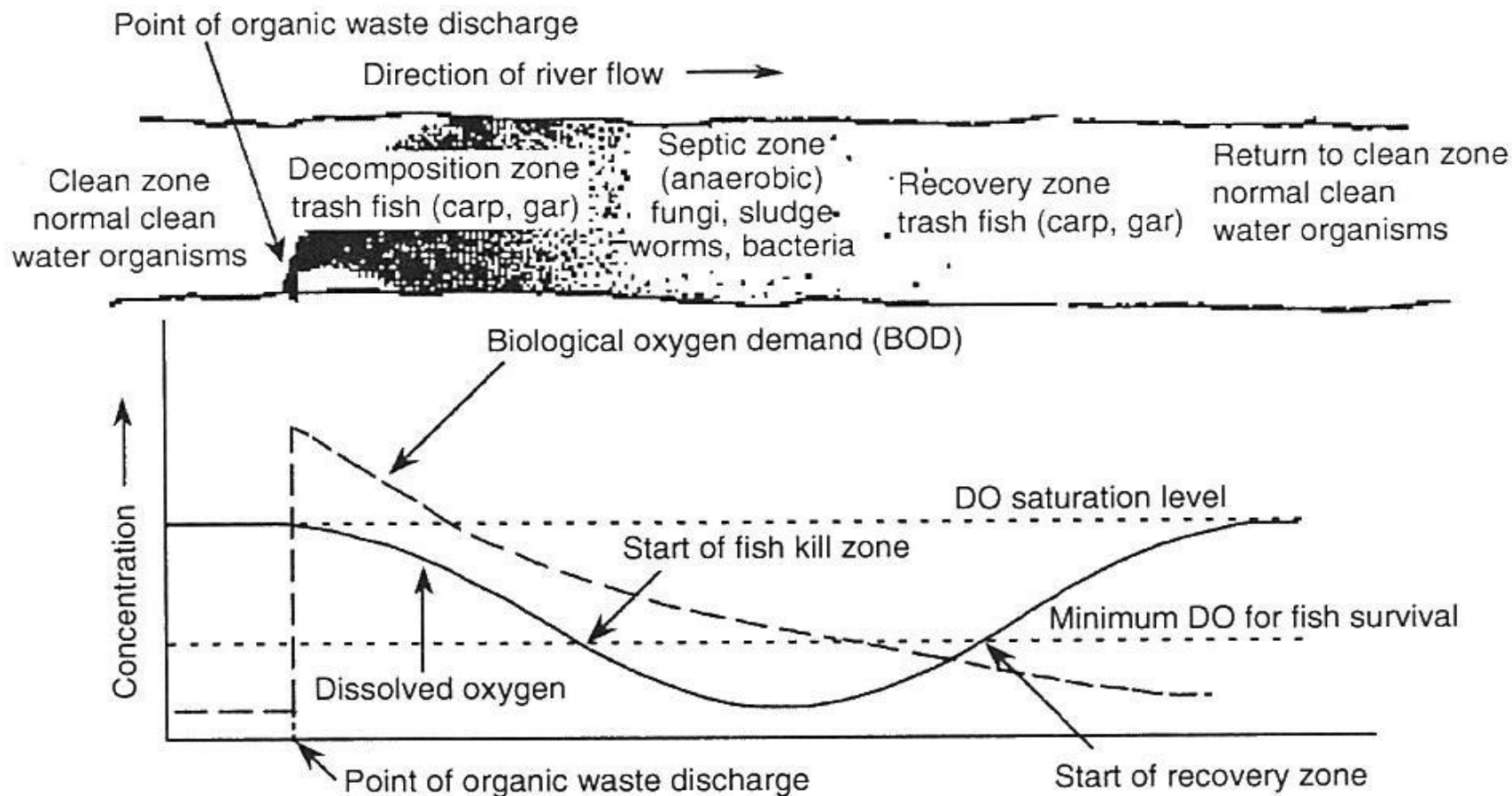


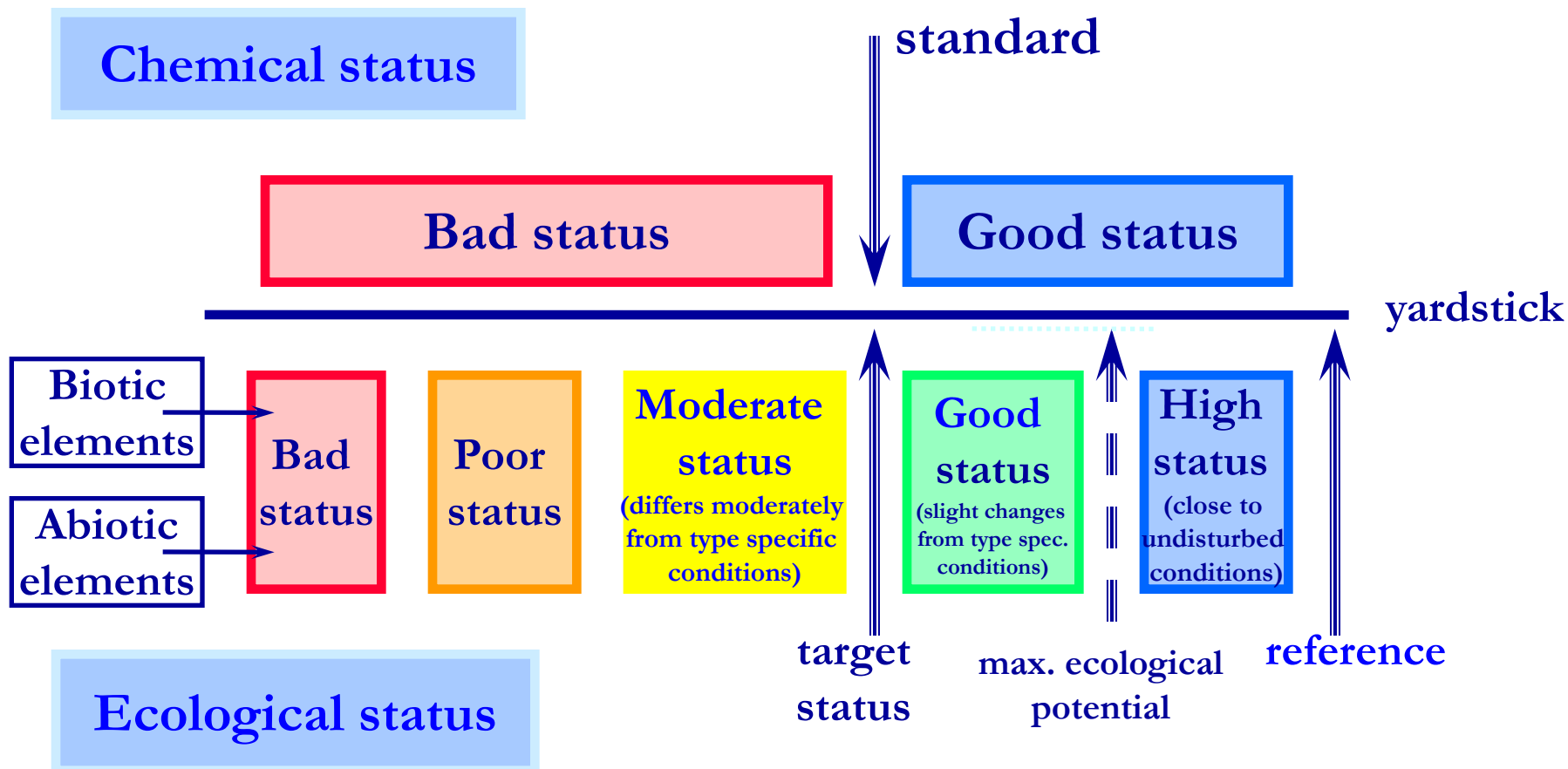
FIGURE 3.6 Dissolved oxygen sag curve caused by discharge of organic wastes into a river.

Objective of the Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD)

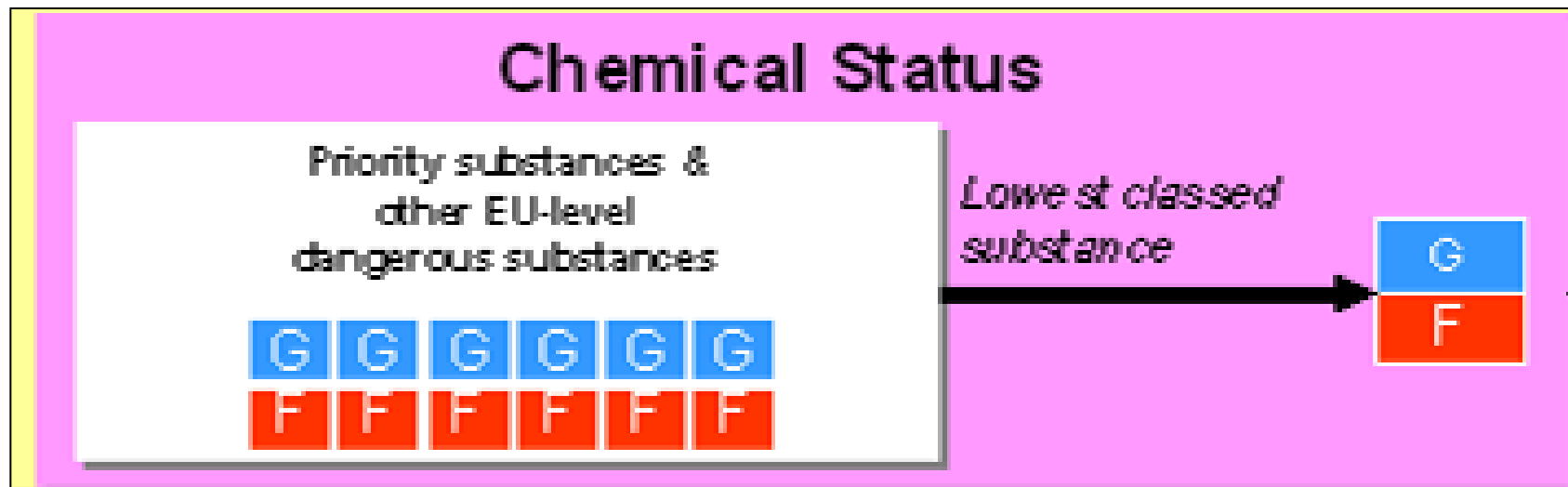
- ↪ Protection of aquatic ecosystems
- ↪ No deterioration principle
- ↪ Water management based on river basin districts
- ↪ Environmental quality standards and emission controls
- ↪ „Phasing out” of priority hazardous substances
- ↪ Integration of other directives related to water issues
- ↪ **Objective:** To achieve good water status (ecological and chemical) by December 2015

Ecological assessment: classification & presentation

Water-quality status = Chemical status + Ecological status / potential



Chemical status



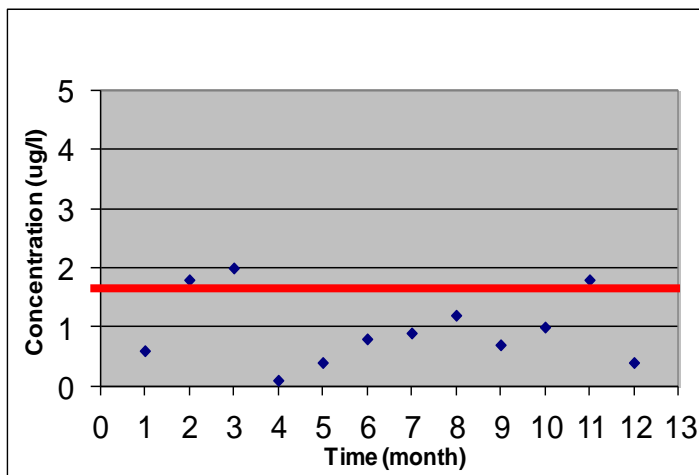
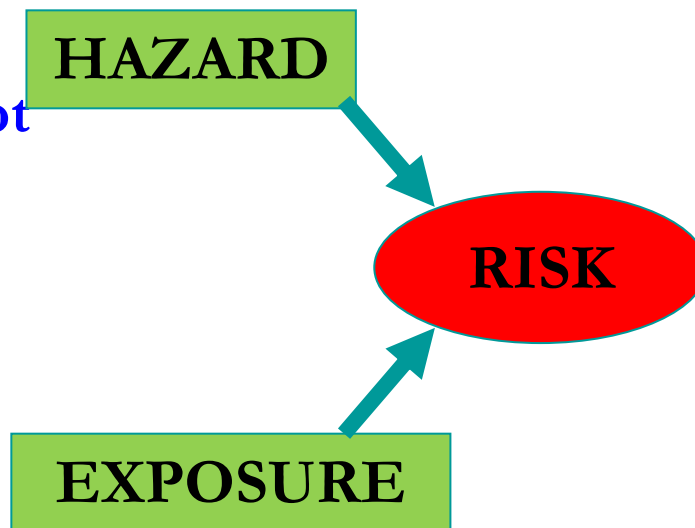
- ↪ Values of priority substances must not exceed the environmental quality standards
- ↪ The rule „one out – all out“ applies

What are EQSs?

↪ Environmental Quality Standards

↪ Thresholds below which we do not expect adverse effects to occur

- ❖ Hazard-based
- ❖ Analyse environmental samples to assess compliance (= risk)



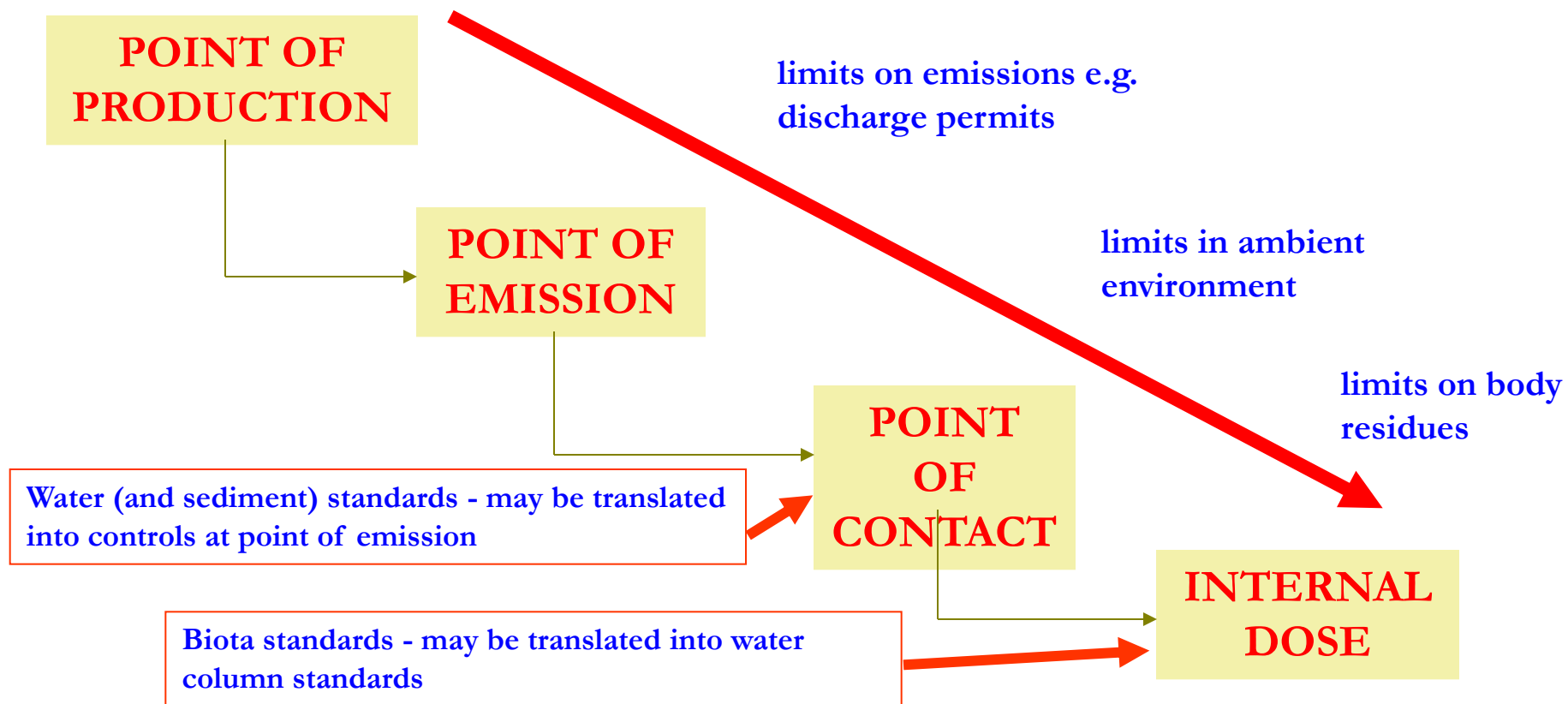
EQS

↪ EQS expressed as

- ❖ a numerical value (concentration)
- ❖ period over which the standard applies (e.g. a year) and
- ❖ compliance statistic (e.g. mean)

Points of protection

controls on raw materials, processes



Environmental Quality Standards (EQS) Directive

2008/105/EC and its update 2013/39/EU

- ↪ sets out environmental quality standards (EQS) of certain pollutants and substances or groups of substances identified as priority on account of the substantial risk they pose to or via the aquatic environment
- ↪ **AA-EQS** - the average value or concentration of the substance concerned calculated over a one-year period. The purpose of this standard is to ensure the long-term quality of the aquatic environment;
- ↪ **MAC-EQS** the maximum allowable concentration of the substance measured specifically. The purpose of this second standard is to limit short-term pollution peaks.
- ↪ Member States must ensure compliance with these standards. They must also verify that the concentration of substances concerned does not increase significantly in sediments and/or the relevant biota.

Priority Substances according to 2008/105/EC

Priority Hazardous Substances

Anthracene
Brominated diphenylethers
Cadmium and its compounds
C10-C13-Chloroalkanes
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)
Endosulfan
Hexachlorobenzene (HCB)
Hexachlorobutadiene (HCBD)
Hexachlorocyclohexane
Mercury and its compounds
Nonylphenols
Pentachlorobenzene
Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs)
Tributyltin compounds
Trifluralin

**Toxic, persistent, liable to
bioaccumulate**

Priority Substances

Alachlor
Atrazine
Benzene
Chlorfenvinphos
Chlorpyrifos (ethyl)
1,2-Dichloroethane
Dichloromethane
Diuron
Fluoranthene
Isoproturon
Lead and its compounds
Naphthalene
Nickel and its compounds
Octylphenols
Pentachlorophenol
Simazine
Trichlorobenzenes
Trichloromethane

Other specific pollutants

DDT / *p,p'*-DDT
Aldrin
Dieldrin
Endrin
Isodrin
Carbontetrachloride
Tetrachloroethylene
Trichloroethylene

New Priority Substances: 2013/39/EU

- ↪ 10 additional Priority Substances (PS)
- ↪ Pesticides and biocidal products
- ↪ Industrial chemicals (POPs)
- ↪ Pharmaceuticals (only included to Watchlist)
- ↪ **Stricter EQS for some existing PS**
- ↪ **Biota standards for several substances**

Monitoring under WFD

All surface waters

- ↪ Rivers, lakes, artificial waters
- ↪ Transitional waters (partly saline)
- ↪ Coastal waters (up to one sea mile)

Types of Chemical Monitoring

- ↪ Surveillance (12 samples per year)
- ↪ Operational
- ↪ Investigative

What to monitor?

↪ **Priority Substances – Compliance with EQS**

↪ **“Other pollutants” relevant at river basin level**

→ Compliance with national EQS

↪ **Physico-chemical parameters supporting interpretation of biological data**

↪ **Parameters required for interpretation of the results of chemical measurements (e.g., DOC, Ca, SPM)**

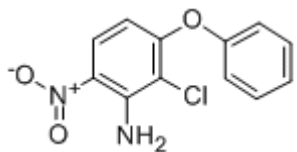
Long term trend monitoring and analysis

- ↪ Directive 2008/105/EC: long-term trend analysis of those PS that tend to accumulate in sediment and biota
- ↪ Anthracene, PBDEs, Cd, C₁₀₋₁₃ chloroalkanes, DEHP, Fluoranthene, HCB, Hexachlorobutadiene, HCH, Pb, Hg, Pentachlorobenzene, PAHs, TBT
- ↪ It must be ensured that concentrations do not significantly increase in S&B (no deterioration objective)
- ↪ Mercury: EQS 20 µg/kg
- ↪ HCB: EQS 10 µg/kg
- ↪ Hexachlorobutadiene: EQS 55 µg/kg

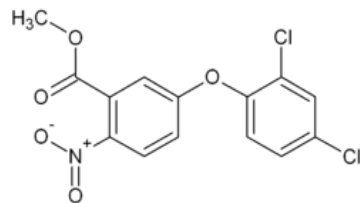
New PS: Pesticides and biocidal products

Aclonifen

(Herbicide)



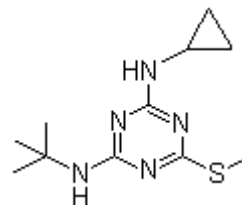
Bifenox (Herbicide)



Cybutryne

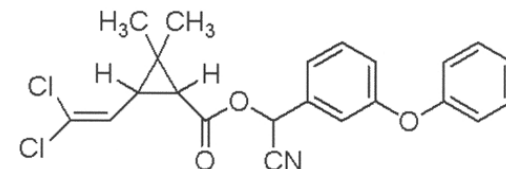
(Irgarol)

(Triazine herbicide = algicide)



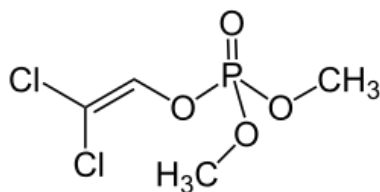
Cypermethrin

(Pyrethroide Insecticide)



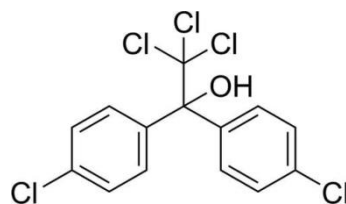
Dichlorvos

(Phospho-ester Insecticide)



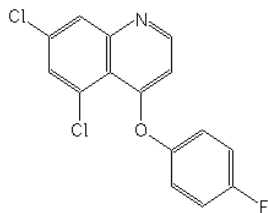
Dicofol

(Miticide)



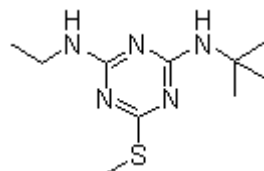
Quinoxifen

(Fungicide)



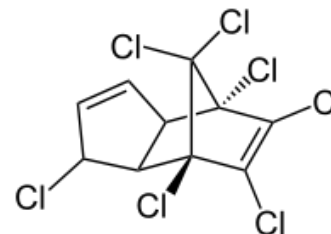
Terbutryn

(Triazine herbicide = algicide)



Heptachlor (epoxide)

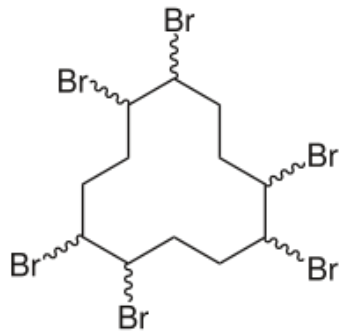
(Insecticide)



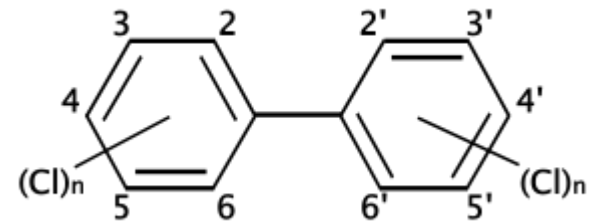
New PS: POPs - Industrial chemicals

Hexabromocyclododecane (HBCDD)

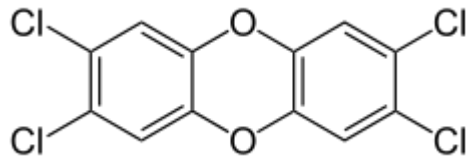
(Brominated flame retardant)



PCBs



2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxin



PFOS

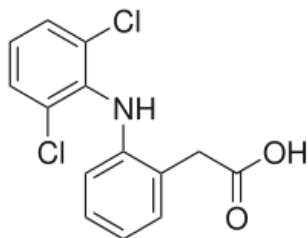
(Fluorosurfactant)



Pharmaceutical compounds – only on Watchlist

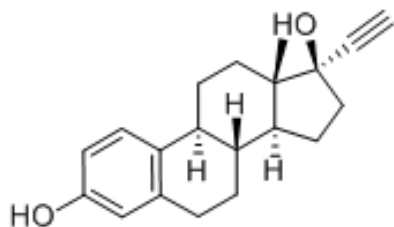
Diclofenac

(Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug)



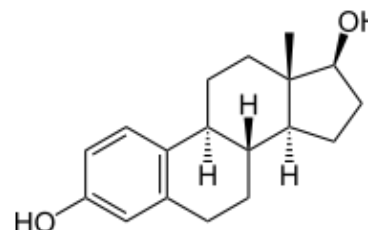
17 α -ethinyl-estradiol

(Contraceptive pill)



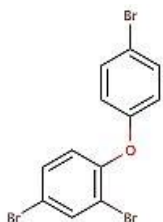
17 β -estradiol

(Estradiol is the predominant sex hormone present in females)

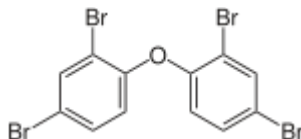


Brominated Diphenylethers (BDEs) - Σ BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153 and BDE154

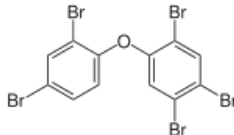
Commercial “pentaBDE” is a technical mixture of different PBDE congeners, with BDE-47 (2,2',4,4'- tetrabromodiphenyl ether) and BDE-99 (2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether) as the most abundant.



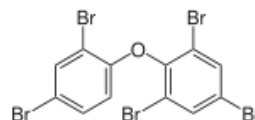
BDE28



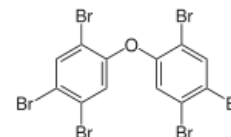
BDE47



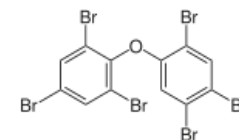
BDE99



BDE100



BDE153



BDE154

EQS (2008)

AA-EQS:

Fresh water: 0.5 ng/l NO

Salt water: 0.2 ng/l NO

EQS (2013)

AA-EQS:

MAC-EQS:

Fresh: 0.14 μ g/l

Salt: 0.014 μ g/l

Biota: 0.0085 μ g/kg

= 8.5 ng/kg

Major anthropogenic threats – example: waters

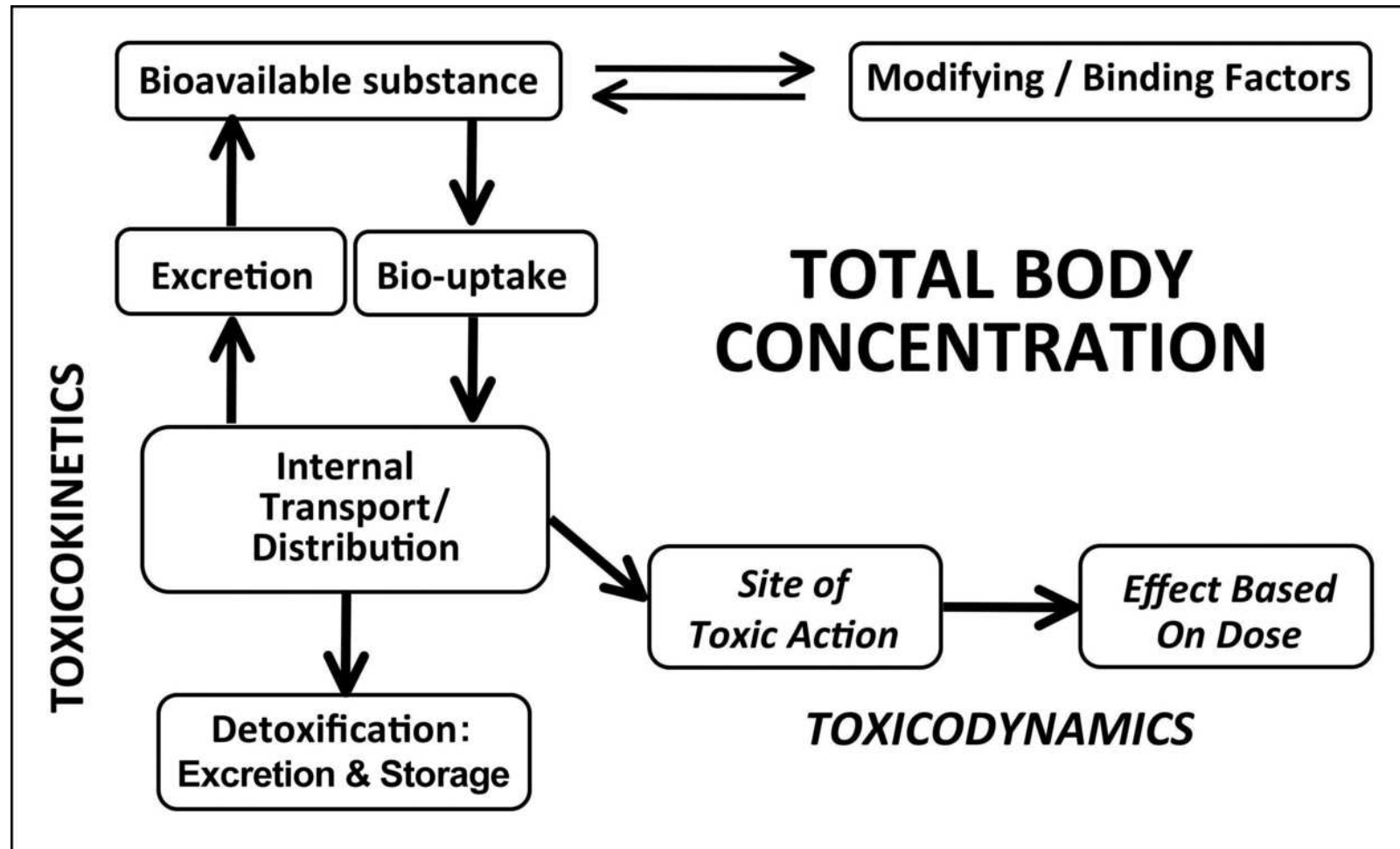
Direct



Indirect

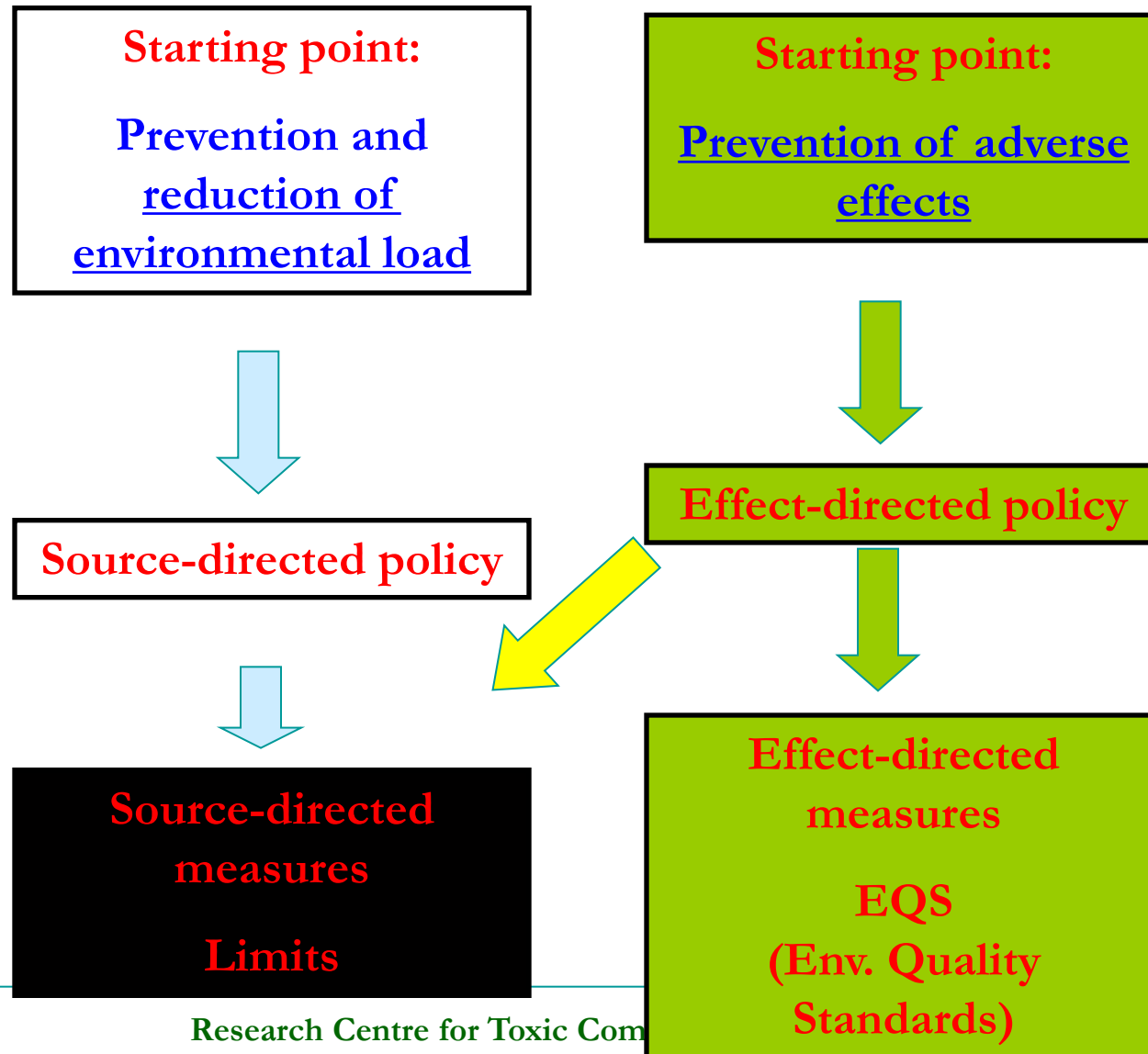


Substance Uptake, Internal Distribution, Effects



Landrum PF, Chapman PM, Neff J, Page DS. 2012. Evaluating the aquatic toxicity of complex organic chemical mixtures: Lessons learned from polycyclic aromatic hydrocarbon and petroleum hydrocarbon case studies. *Integr Environ Assess Manage* 8: 217-230

Environmental policy: Limitations of sources and effects



Risk assessment & management

