

Pohyb těžkých kovů v environmentu

Martin Tomašík

Bakalářská práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin TOMAŠTÍK**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Pohyb těžkých kovů v environmentu**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Proveďte kritické srovnání nalezených informací.
3. Formulujte závěry.



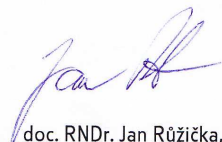
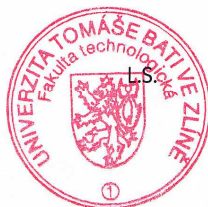
Rozsah práce:
Rozsah příloh:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Roman Slavík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
Datum zadání bakalářské práce: **15. února 2010**
Termín odevzdání bakalářské práce: **28. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: **Tomašík Martin**

Obor: **Chemie a technologie materiálů**

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12. srpna 2010

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Těžké kovy jsou kovy, které mají hustotu vyšší než $5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jsou nebezpečné zejména tím, že mají velmi často toxické účinky. Z tohoto důvodu je nebezpečná především rtuť, olovo, kadmium a arsen. V přírodě se vyskytují i přirozeně, ale to jen ve velmi malých dávkách. Za vyšší dávky těžkých kovů v životním prostředí odpovídá člověk. Pro emise těžkých kovů je zásadní spalování fosilních paliv, metalurgie a zanedbat nelze ani zemědělství.

Všechny procesy koloběhu látek, které v horninovém prostředí probíhají, patří do takzvaných geochemických cyklů. Vzhledem k interakci horninového prostředí s atmosférou, hydrosférou i biosférou, se látka může vyskytovat v různých speciálních formách, které závisí na podmínkách prostředí.

Nejčastěji se ze zdroje těžké kovy dostávají emisemi do atmosféry, a tak množství těžkých kovů v dané lokalitě závisí zejména na hustotě osídlení, dopravy a typu průmyslu v dané lokalitě. Ze vzduchu se dostávají do vod nebo půd atmosférickou depozicí. Množství kovu v půdě se dále zvyšuje s aplikací hnojiv nebo popílků. Do vody se mohou dále dostávat také výplachem z půd, popřípadě erozní činností. Z těchto důvodů je potřeba provádět neustálý (bazální) monitoring kvality a kvantity těžkých kovů v horninovém prostředí.

Klíčová slova: těžké kovy, speciace, horninové prostředí, atmosférická depozice

ABSTRACT

Heavy metals are metals with density over 5 g.cm^{-3} . They are danger because of the toxic effects. For that reason are most dangerous elements: mercury, lead, cadmium and arsenic. In the nature they appear in small quantities naturally. However, the anthropogenic activity is responsible for higher occurrence. The using of fossil fuels, metallurgy, and farming are major emitters of heavy metals.

In the rock environment proceeds the compounds cycle called geochemical cycle. The interaction of rock environment with the atmosphere, hydrosphere and biosphere cause the occurrence of compounds in various speciation forms which are depending on the environment conditions.

Mostly the heavy metals come from the source through emission into atmosphere, and its amount depends on population density, transportation and the type of industry in the locality. From the air they get by atmospheric deposition into water or rock environment. Amount of metals can be increased as well by application of fertilizers as by application of fly ashes. They can pass by natural mud or erosion activity into groundwater or surface water. For that reasons it is necessary to carry out instant (basal) monitoring of quality and quantity of the rock environment.

Keywords: heavy metals, speciation, rock environment, atmospheric deposition

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Romanu Slavíkovi Ph.D. za cenné rady a připomínky ohledně bakalářské práce.

OBSAH

ÚVOD	11
1 GEOCHEMICKÝ CYKLUS	12
2 CHARAKTERISTIKA TĚŽKÝCH KOVŮ	13
2.1 OLOVO	13
2.2 ARSEN	14
2.3 MĚĎ	15
2.4 ZINEK	16
2.5 KADMIUM.....	17
2.6 RTUŤ	18
2.7 CHROM.....	19
2.8 NIKL.....	20
2.9 MANGAN	21
3 TĚŽKÉ KOVY V PŮDÁCH	23
3.1 VSTUPY TĚŽKÝCH KOVŮ DO PŮD	23
3.1.1 Atmosférická depozice.....	23
3.1.2 Aplikace popílků	24
3.1.3 Aplikace organických hnojiv.....	24
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MOBILITU V PŮDĚ.....	24
3.2.1 Půdní reakce - vliv pH na mobilitu	25
3.2.2 Množství organické hmoty a její kvalita	25
3.2.3 Minerální složení půdy.....	25
3.2.4 Mikrobiální sorpce	26
3.3 OVLIVNĚNÍ PŮDNÍHO BIOSYSTÉMU	27
3.3.1 Krátkodobé působení.....	27
3.3.2 Dlouhodobé působení.....	27
3.4 RIZIKOVÉ PRVKY V PŮDÁCH	27
3.4.1 Olovo.....	27
3.4.2 Měď	28
3.4.3 Kadmium.....	28
3.4.4 Rtuť	28
3.4.5 Chrom.....	28
3.4.6 Nikl.....	29
3.4.7 Mangan.....	29
3.5 VÝSTUP Z PŮD	29
4 TĚŽKÉ KOVY VE VODĚ	30
4.1 VSTUP TĚŽKÝCH KOVŮ DO VOD	30
4.1.1 Výplach půd	30
4.1.2 Erozní činnost.....	30

4.2	PŘENOS LÁTEK VE VODĚ.....	31
4.3	MOBILITA TĚŽKÝCH KOVŮ VE VODĚ	32
4.4	TĚŽKÉ KOVY VE VODĚ	32
4.4.1	Olovo.....	32
4.4.2	Arsen	32
4.4.3	Kadmium.....	33
4.4.4	Rtuť	33
5	TĚŽKÉ KOVY V ATMOSFÉRE	34
5.1	VAZBA KOVU NA SLOŽKY ATMOSFÉRY	34
5.1.1	Množství těžkých kovů v atmosféře v průběhu roku	35
5.1.2	Dálkový transport částic.....	35
5.1.3	Doba setrvání částice v atmosféře.....	35
5.2	DEPOZICE	36
	ZÁVĚR	37
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	38
	SEZNAM OBRÁZKŮ	39
	SEZNAM TABULEK.....	40

ÚVOD

V přírodě se vyskytuje asi 90 prvků z cca 115 prvků obsažených v periodické tabulce. Z těchto 90 prvků patří značná část mezi kovy.

Kovy jsou prvky, které mohou předávat valenční elektrony jiným prvkům. Podle různých kritérií můžeme rozlišit například kovy těžké a toxické. I když značná část těžkých kovů zároveň patří mezi kovy toxické, nelze tyto dva pojmy libovolně zaměňovat, protože každý popisuje jinou vlastnost daného kovu.

Těžké kovy můžeme definovat jako kovy, které mají specifickou hmotnost (hustotu) větší než $5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Patří sem téměř všechny přechodné kovy (I – VIII.B skupina), kromě Sc, Ti a La. Dále mezi těžké kovy řadíme Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Se a As.

Toxické kovy jsou kovy, které již ve velmi malých dávkách působí negativně na životní prostředí nebo organismy, mají toxické účinky. Mezi vysoce toxické kovy patří Hg, Cd, Pb a As. Příčinou toxicity některých kovů je jejich schopnost vázat se na -SH, -COOH a -NH₂ skupiny biologických struktur, čímž přeměňují jejich strukturu a tím i funkci. Mohou například deaktivovat různé enzymy, katalyzovat reakce produkující volné radikály, nebo nahrazovat jiné důležité prvky v biomembránách. Celkový toxický účinek těchto kovů ovlivňuje nejen množství, ale i forma přijatého kovu, a cesta vstupu do organismu.

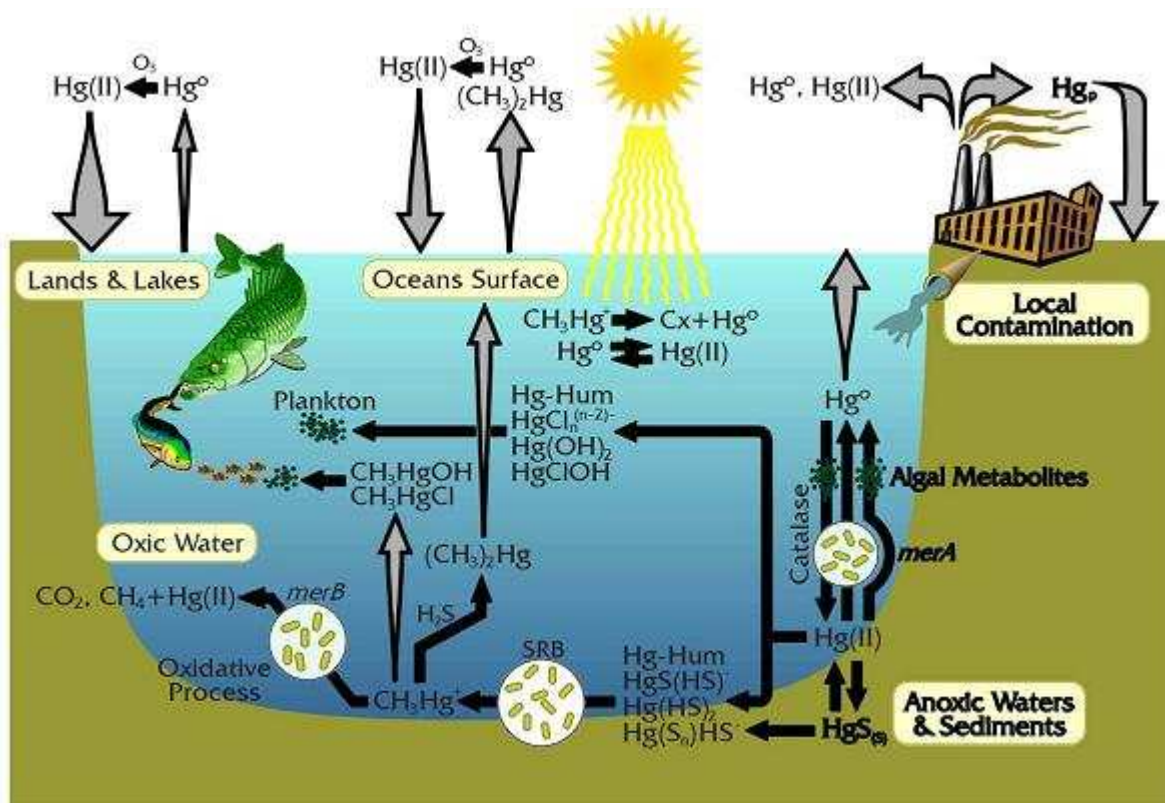
Existují také rizikové prvky. Tyto se vyznačují škodlivými vlastnostmi ve vyšších dávkách nebo při dlouhodobém působení.

Některé kovy jsou esenciální, to znamená, že jsou nepostradatelné pro správný chod organismu. Esencialita kovu souvisí s jeho dávkou. V malém množství jsou důležité pro organismus, protože jsou například složkou enzymů, biologických struktur nebo katalyzují funkce enzymů. Pokud jsou ale do těla dodávány ve vysokých dávkách, mají také škodlivé účinky.

1 GEOCHEMICKÝ CYKLUS

Geochemický cyklus zahrnuje všechny procesy koloběhu látek v horninovém prostředí. Protože horninové prostředí interaguje jak s atmosférou, tak i s hydrosférou a biosférou, mohou se látky vyskytovat v různých speciálních formách v závislosti na působících podmínkách (reakcích). Jde hlavně o různé redukce a biologické přeměny mezi anorganickými a organickými sloučeninami (např. metylace anorganických sloučenin rtuti). Ve vodách jsou časté biotransformační procesy a v horních vrstvách také fotolýza. Biotransformace probíhají mikrobiálně, a to jak za anaerobních, tak i aerobních podmínek. Vedou nejčastěji k produkci metylrtuti. S koncentrací Hg^{2+} , přítomností komplexotvorných látek (organických i anorganických), teplotou a množstvím a druhem mikroorganismů se mění rychlost metylace. Pokud jde o aerobní metylaci, je důležitá také koncentrace rozpuštěného kyslíku.

(1)



Obrázek 1 - Geochemický cyklus rtuti

(<http://aesop.rutgers.edu/~barkay/Mercurycolor.JPG>)

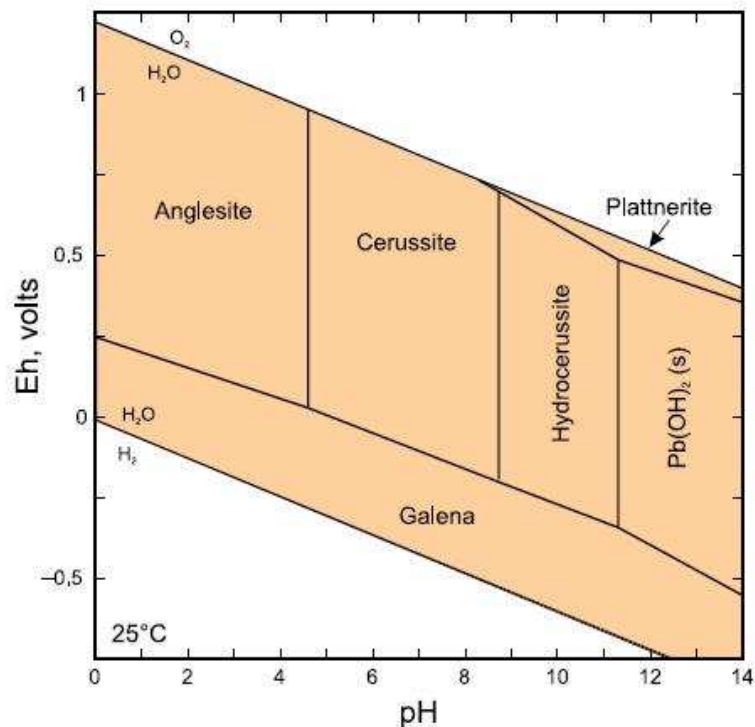
2 CHARAKTERISTIKA TĚŽKÝCH KOVŮ

V životním prostředí se těžké kovy ve velmi malých dávkách vyskytují přirozeně. Vyšší koncentrace těžkých kovů je většinou způsobena lidskou činností. Zdroje těžkých kovů jsou tedy hlavně antropogenní. Zásadní pro emise těžkých kovů je spalování fosilních paliv a průmyslová činnost – zejména pak metalurgie, povrchové úpravy kovů a smaltování. Dalším odvětvím, které vnáší do životního prostředí nezanedbatelné dávky těžkých kovů je zemědělství, těžké kovy jsou totiž účinnou složkou různých pesticidů, herbicidů a rodenticidů a jsou obsaženy i v organických hnojivech. Zanedbat nelze ani automobilovou dopravu a používání barviv a pigmentů. (1)

Některé těžké kovy mají výrazně toxické účinky a to i v elementární formě. Toxické účinky bývají mnohostranné a působí v podstatě na celý organismus. Toxicita je způsobena interakcí mezi cílovým orgánem a volným iontem. Toxické účinky těžkých kovů se mohou projevit různě, od dermatitid, přes zažívací potíže až k selhávání nebo poškození orgánů nebo k nádorovému bujení. U těžkých kovů je také nebezpečná jejich schopnost ukládat se v různých tkáních organismů. (1)

2.1 Olovo

- Vyskytuje se v oxidačních stavech Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} , jde o jeden z nejrozšířenějších kovů, získává se z rudy galenitu (PbS). (1)
- Závažným účinkem olova je jeho schopnost vytěšňovat vápník z kostí a zde se potom ukládat. V kostech poškozuje krvetvorbu tím, že z důvodu jeho kompetence s železem zabraňuje syntéze hemoglobinu. Ionty olova jsou potenciálně karcinogenní. (1) Olovo má dále nepříznivý účinek na centrální i obvodovou nervovou soustavu. (2)
- Používá se převážně k výrobě olovených akumulátorů. Dále pak k výrobě tzv. oloveného skla, které se vyznačuje vysokou odrazivostí. Dříve bylo užíváno jako anti-detonační směs do benzínu (zakázáno v důsledku vysoké kontaminace) nebo k výrobě vodovodního potrubí. Z důvodu nepropustnosti pro radiační záření se z něj vyrábějí ochranné pomůcky proti ozáření. Slouží také k výrobě slitin (pájecí kov), barviv a střeliva. (1)

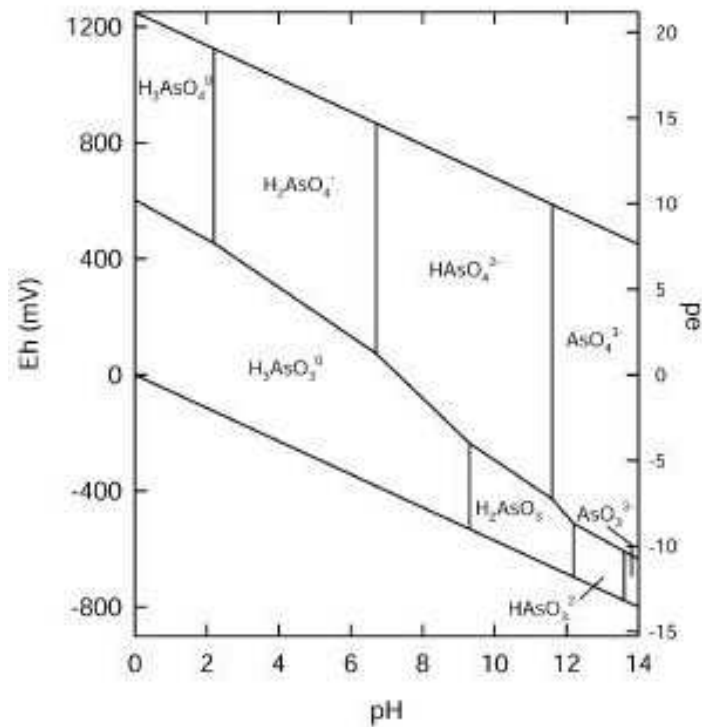


Obrázek 2 - Eh-pH diagram olova

(<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600R07140/600R07140.pdf>)

2.2 Arsen

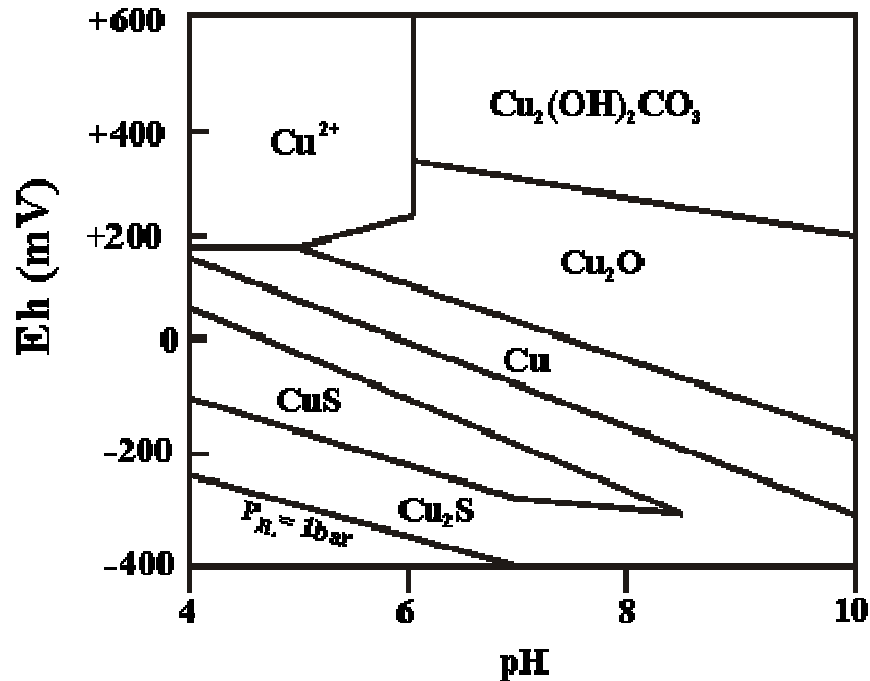
- Vyskytuje se v oxidačních stavech As^{3+} a As^{5+} . **(1)**
- Je přítomen ve všech složkách životního prostředí. Jeho sloučeniny jsou vysoce toxické. Obecně platí, že vyšší toxicitu vykazují sloučeniny v oxidačním stavu arsenu 3+ a oproti ostatním těžkým kovům jsou u arsenu více toxické anorganické sloučeniny než sloučeniny organické. Arsen je vysoce kumulativní. Ukládá se hlavně v játrech, ledvinách, vlasech a nehtech. Je teratogenní a karcinogenní. **(1)**
- Používá se především v zemědělství, jako účinná složka nejrůznějších pesticidů (herbicidy, fungicidy, rodenticidy). V lesnictví je využíván při konzervaci dřeva. Lze jej použít při výrobě skla a keramiky. Arsen dříve využívala i armáda jako součást bojových plynů. **(1)**



Obrázek 3 - Eh-pH diagram arsenu (<http://www.princeton.edu>)

2.3 Měď

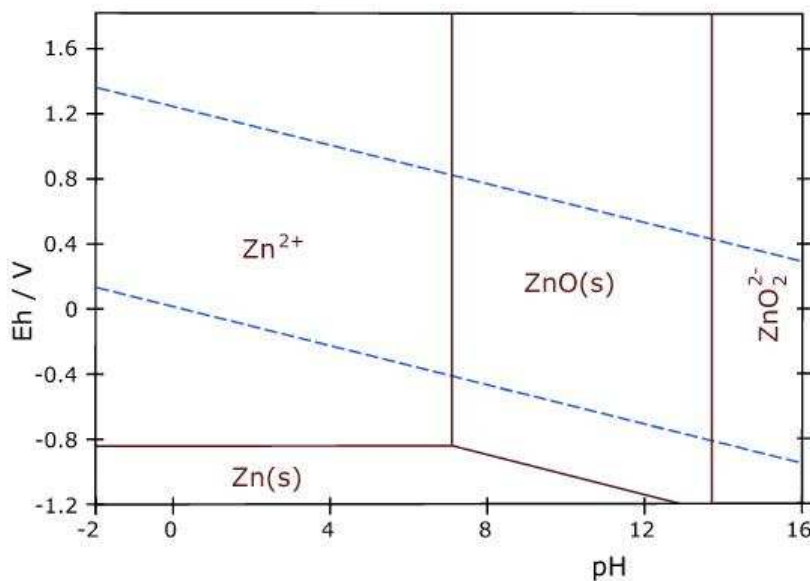
- Vyskytuje se v oxidačních stavech Cu^{1+} a Cu^{2+} . **(1)**
- Je esenciálním prvkem, protože je obsažena v enzymech zodpovídajících za správnou funkci metabolismu železa. Je odolná vůči korozi. **(1)**
- Kumuluje se především v játrech a kostní dřeni. Způsobuje anémii, zažívací potíže, poškození jater a ledvin. Je vysoce toxická pro nižší organismy (bakterie, plísně, houby). **(1)**
- Díky jejímu malému elektrickému odporu slouží k výrobě elektrických vodičů, elektromagnetických relé, slitin a pigmentů. Válcuje se na plechy (pokrývka střech). Z důvodu toxicity pro řasy a sinice se používá k výrobě algicidů. **(1)**



Obrázek 4 - Eh-pH diagram mědi (<http://cool.conservation-us.org>)

2.4 Zinek

- Je esenciálním prvkem, protože je součástí více než 200 enzymů. Je obsažen ve všech složkách životního prostředí. Jeho nedostatek způsobuje neuropsychické problémy, dermatitidy a poškození imunitního systému. Vysoké dávky zinku způsobují také dermatitidy, dále pak chudokrevnost, špatnou hojivost ran a neuropsychologické disfunkce. (1)
- Je mnohem toxičtější pro vodní organismy než pro lidi. (1)
- Používá se k ochraně proti korozi galvanickým pokovováním, vulkanizaci kaučuku a dále k výrobě barviv, pigmentů a kosmetiky. (1)

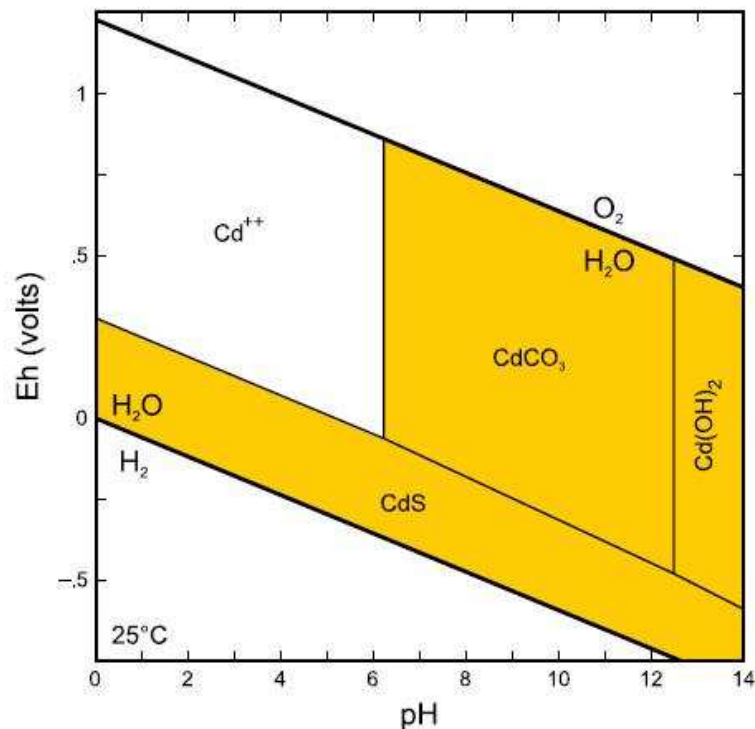


Obrázek 5 - Eh-pH diagram zinku

(<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bf/Zn-pourbaix-diagram.svg>)

2.5 Kadmium

- Vyskytuje se v oxidačním stavu Cd^{2+} , v přírodě se přirozeně vyskytuje ve stopovém množství v půdě. Ve vodě nemá výraznou schopnost tvorby komplexních sloučenin. Zesiluje toxické působení dalších těžkých kovů (Cu, Zn). **(1)**
- Je vysoce toxické. Jeho nejnebezpečnější vlastností je schopnost vytěšňovat zinek z biochemických struktur a tím měnit jejich funkci. Dále má schopnost narušovat metabolismus některých prvků, např. železa a vápníku. Narušení metabolismu železa způsobuje rozpad červených krvinek, v případě vápníku dochází hlavně k odvápnění kostí. Dále způsobuje vysoký krevní tlak, poškození reprodukčních orgánů a ledvin. **(1)** Při vdechování oxidů kadmia dochází k edému plic a nekrotám plicního epitelu. **(2)** Ionty Cd^{2+} způsobují křehnutí kostí. Kadmium je také vysoce kumulativní v některých rostlinách, např. v tabáku nebo v pšenici. **(1)**
- Vzhledem k jeho vysoké odolnosti proti korozi se používá především v metalurgii k výrobě slitin a ke galvanickému pokovování, především k povrchové úpravě plechů. Dále se používá k výrobě baterií (Ni-Cd), pigmentů, solárních panelů a fotoelektrických a optických zařízení. Kadmium je obsaženo i v organických hnojivech. Používá se také jako stabilizátor plastů. **(1)**



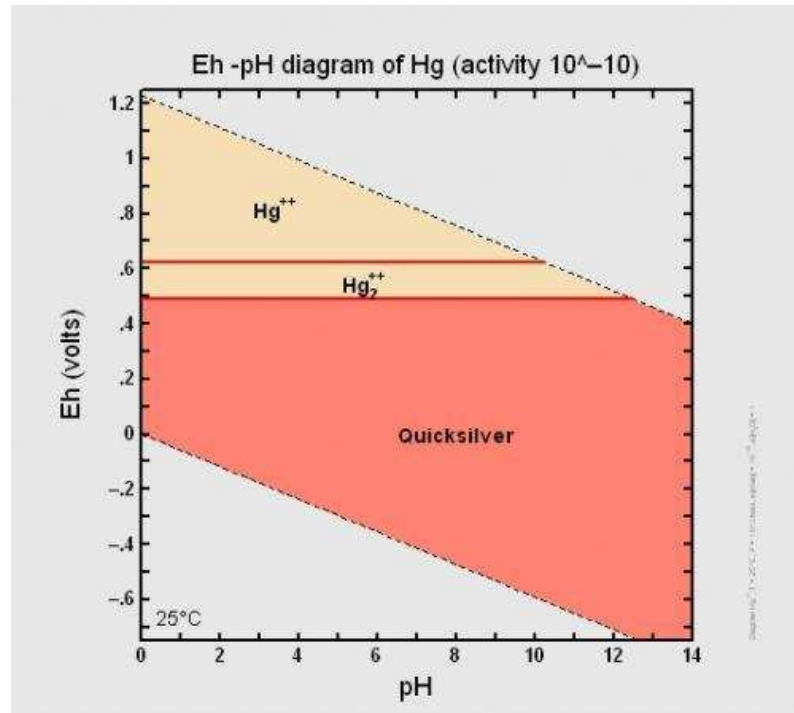
Obrázek 6 - Eh-pH diagram kadmia

(<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600R07140/600R07140.pdf>)

2.6 Rtuť

- Vyskytuje se v oxidačních stavech Hg^0 , Hg_2^{2+} a Hg^{2+} . Je jediným kovem, který je za normální teploty kapalný. V horninách se vyskytuje v rudě rumělice (HgS). (1)
- Jednotlivé formy rtuti (elementární rtuť, páry, organické a anorganické sloučeniny) se liší silou jejich účinku. Elementární rtuť je těkavá a vysoce toxická při vdechnutí. Anorganické sloučeniny s iontem Hg_2^{2+} jsou málo rozpustné a proto poměrně málo toxické, sloučeniny s iontem Hg^{2+} jsou toxické. Organické sloučeniny rtuti jsou vysoce toxické. Rtuť má vysokou afinitu k síře, což je důsledkem její vazby na sérový albumin. Elementární rtuť je nebezpečná z důvodu možnosti metylace na organickou metylrtuť. Ta je mutagenní, teratogenní a z důvodu její schopnosti procházet přes placentu může poškozovat plod. (1) Po vdechnutí par se rtuť dostává do mozku přes hemiencefalitickou přepážku a způsobuje tak třes a psychopatologické symptomy (plachost, nespavost, deprese). (2)

- Rtuť nachází uplatnění především při výrobě měřících zařízení - teploměrů (do cca $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) a tlakoměrů. Dále se používá k výrobě elektrod pro elektrochemii. V zemědělství se využívá k moření osiva. Slitiny s dalšími kovy, tzv. amalgámy, se používají v zubním lékařství jako zubní výplň. Vyrábí se z ní také rtuťové lampy a trubky určené k vedení rentgenového záření. (1)



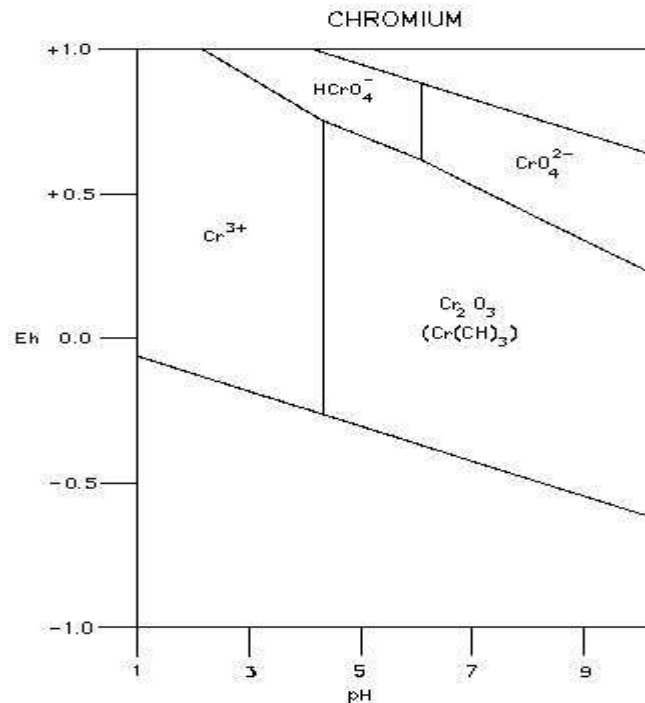
Obrázek 7 - Eh-pH diagram rtuti

(<http://coalgeology.com/eh-ph-diagram-of-mercury-quicksilver-hg-mercury-geochemistry/26/>)

2.7 Chrom

- Vyskytuje se v oxidačních stavech Cr^{3+} a Cr^{6+} . Nejstálejší jsou sloučeniny trojmocného chromu, sloučeniny šestimocného chromu jsou toxicitější. Antidotem chromu je vitamin C. (1)
- Je esenciálním prvkem (forma Cr^{3+} zvyšuje účinnost inzulinu). Šestimocné sloučeniny jsou karcinogenní, některé mutagenní, mohou poškozovat játra, ledviny a způsobovat dermatitidy. Chrom se neukládá v potravním řetězci. Kumuluje se v půdách nebo vodách. (1)
- Používá se hlavně v metalurgii jako nerezavějící složka do oceli, nebo ke galvanickému pokovování. Důležitý je v kožedělném průmyslu, kde se používá při činění

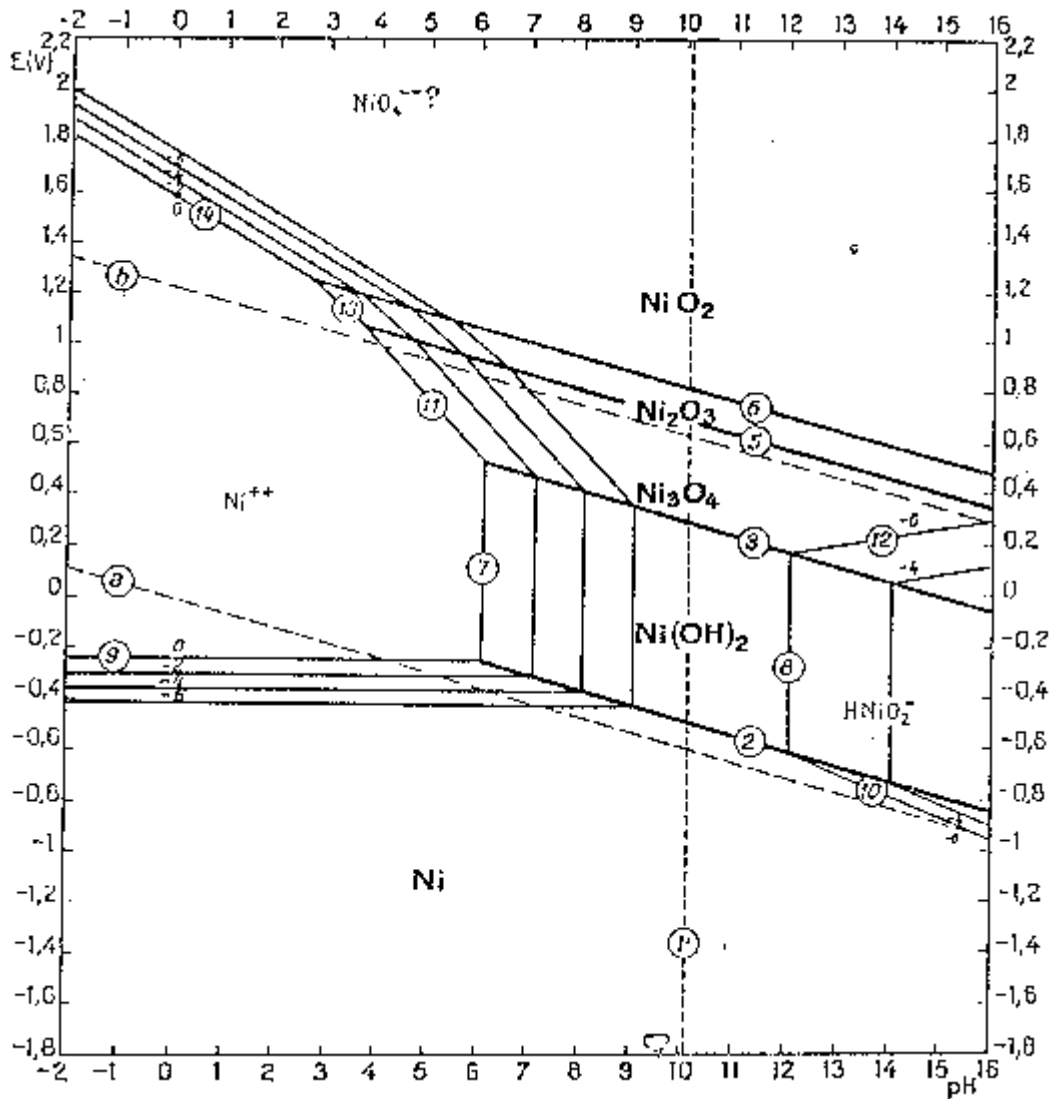
kůží, nebo v zemědělství k dezinfekci osiva. Dále se využívá v pyrotechnice a fotografickém průmyslu. Dříve se používal k výrobě kazetových pásků. (1)



Obrázek 8 - Eh-pH diagram chromu (<http://www.cce.vt.edu>)

2.8 Nikl

- Vyskytuje se v oxidačním stavu Ni^{2+} .
- Je silně toxický, niklový prach může způsobovat rakovinu plic a poškození sliznice nosu a hrtanu. Samotný nikl pak způsobuje poškození kůže, srdce, ledvin a centrální nervové soustavy. (1)
- Používá se převážně v metalurgii jako nerezavějící složka do ocelí, případně ke galvanickému pokovování. Vzhledem k jeho tepelným vlastnostem se používá při výrobě tryskových motorů a plynových turbín. Je také významným katalyzátorem chemických reakcí. (1)

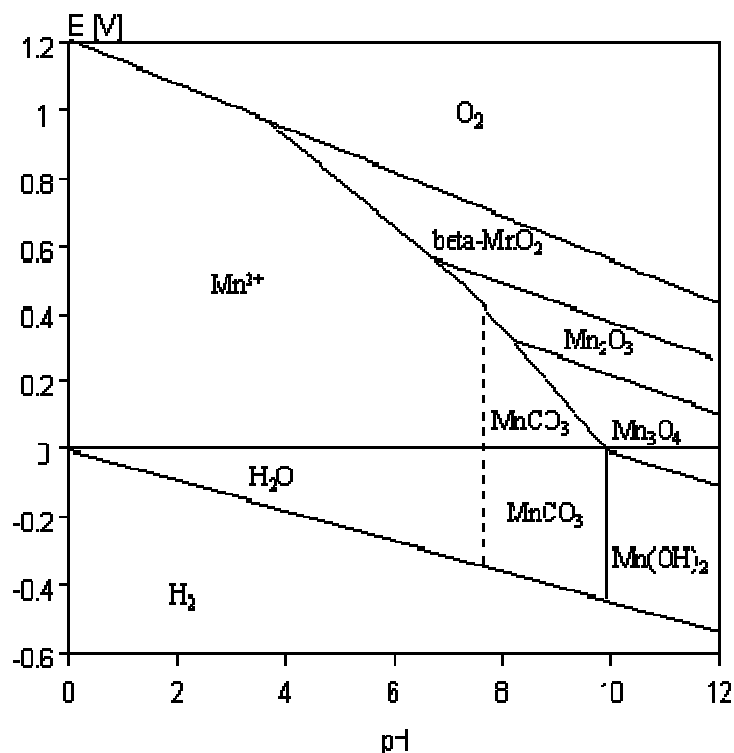
Obrázek 9 - Eh-pH diagram niklu (<http://yu.ac.kr>)

2.9 Mangan

- Vyskytuje se v oxidačních stavech Mn^{1+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} , přičemž nejstabilnější soli jsou v oxidačním stavu 2^+ , 4^+ , 6^+ a 7^+ . Oxidy s nižším oxidačním číslem jsou zásadité, s vyšším kyselé. (5)
- Je esenciální pro rostliny i živočichy. U rostlin aktivuje enzymy metabolizující organické kyseliny, fosfor a dusík. Je důležitý i v chloroplastech. U živočichů je ko-faktorem mnoha enzymů (hydrolasy, kinasy, dekarboxylasy). Při požití je jen málo toxický, nebezpečný je při inhalaci par. V případě inhalace totiž postihuje nejdříve mozek. Pak působí neurotoxicky, poškozují respirační systém a způsobuje třes. Při

požití jsou nejdříve intoxikováni játra, která mohou mangan metabolizovat a eliminovat. (5)

- Používá se jako aditivum do benzínu, kde nahrazuje sloučeniny olova, dříve využívané jako antidetonační složky. (5)



Obrázek 10 - Eh-pH diagram manganu (<http://www.soils.wisc.edu>)

3 TĚŽKÉ KOVY V PŮDÁCH

Půda se dělí na saturevanou a nesaturevanou zónu. Jde o třífázový systém, v půdě se totiž vyskytuje jak pevná, tak i kapalná a plynná složka. Pevná složka může být anorganické i organické povahy. Těžký kov je v půdě přítomen jako rozpuštěná látka v půdní vodě. Množství je pak dáno koncentrací rozpuštěné látky. Rozpuštěné látky mohou být přítomny ve formě sraženiny nebo mohou být zadržovány na částicích půdy. V půdě dochází k transportu hmoty dvěma základními mechanismy:

- Prouděním – jde o pasivní transport rozpuštěné látky ve vodě vlivem průtoku vody půdou
- Molekulární difuzí – jde o aktivní transport díky náhodnému tepelnému pohybu molekul v rozpouštědle. Tento proces není závislý na pohybu vody v půdě. (2)

Míru znečištění dané lokality mnohem lépe odráží obsah kontaminantů v půdě a sedimentech než v atmosféře nebo ve vodě. Na znečištění půdy se totiž podílí jak atmosférická depozice, tak přenos látek vodou. Celkový obsah kovů v půdě je součtem všech forem, které se v půdě vyskytují. Mobilita, přístupnost pro živé organismy a přeměna těžkých kovů v půdě se dá předpovídat na základě informací o jednotlivých složkách půdy, ve kterých se kov nachází. (6) Pro většinu těžkých kovů platí, že půda významně snižuje jejich množství v ostatních složkách životního prostředí. Velkou měrou zadržuje kadmium, arsen a nikl (70 – 80%), dále rtuť a olovo (50%). Jedinou výjimkou je chrom a kobalt, u kterých jsou hodnoty na výstupu z půdy vyšší než hodnoty na vstupu do půdy. (10)

3.1 Vstupy těžkých kovů do půd

Vzhledem k tomu, že je atmosférické znečištění mnohem vyšší než znečištění půdy, velká část znečištění půd pochází právě z atmosféry. Těžké kovy se ale do půd dostávají například i aplikací popílků nebo organických hnojiv. (10)

3.1.1 Atmosférická depozice

Většina těžkých kovů se do půdy dostává z atmosféry. Například u Cd, As, Pb, Zn pochází z ovzduší přibližně 90% celkových vstupů, u Cu 65%, u Cr a Co jsou zdroje z imisí nižší a to 38% u Cr, respektive 30% u Co. Znečištění půd těžkými kovy souvisí tedy s jejich obsahem v atmosféře. Podle toho bývá nejvyšší zatížení v zimních a nejnižší naopak v letních

měsících. Z výše uvedeného vyplývá, že snížení obsahu těžkých kovů v půdách se dá dosáhnout jen snížením míry znečištění ovzduší. (10)

3.1.2 Aplikace popílků

Do popílku vstupují těžké kovy z uhlí, ve kterém se vyskytují jako nerozpustné anorganické nebo organické sloučeniny. Při spalování se část těchto kovů přemění vlivem vysoké teploty na rozpustné sloučeniny (zejména sloučeniny Hg, Se, Be). Tyto odchází ve formě par ve spalinách. Z těžko tavitelných kovů vzniká kondenzací popílek. Ten má podobu kulovitých částic o průměru 0,01 – 100 mikrometrů. Platí, že čím jsou částice popílku menší, tím vyšší je pak koncentrace těžkých kovů. A to z důvodu zvětšování měrného povrchu částic. Proto je v popílku mnohem vyšší koncentrace těžkých kovů než v samotném popelu. (10)

3.1.3 Aplikace organických hnojiv

Také organická hnojiva používaná v zemědělství obsahují těžké kovy, převážně pak kadmium. Nejvíce znečišťujícími jsou fosfátové hnojiva. (10)

Vápenatá hnojiva obsahují nevýznamné množství těžkých kovů. Vápník ale může omezit mobilitu určitých kovů (např. Co, Cd, Hg) nebo ji naopak výrazně zvýšit, zejména u As, Se a Mo. Dusíkatá a draselná hnojiva jsou téměř bez příměsí těžkých kovů. (10)

3.2 Faktory ovlivňující mobilitu v půdě

Mobilita těžkých kovů je ovlivněna zadržovacími a uvolňovacími reakcemi. Ty zahrnují srážení a rozpouštění, iontovou výměnu a adsorpčně-desorpční děje. Zadržovací a uvolňovací reakce jsou ovlivňovány několika vlastnostmi půdy:

- Půdní reakcí
- Obsahem a kvalitou organické hmoty
- Minerálním složením půdy
- Činností půdních mikroorganismů
- Dále množstvím humusu, jílu a typu kontaminace (6)

3.2.1 Půdní reakce - vliv pH na mobilitu

Hodnota pH půdní reakce je důležitým faktorem, protože ovlivňuje hlavně to, jak velké množství sloučenin bude v půdě přítomno ve formě dostupné pro živé organismy. S hodnotou pH půdy se mění selektivita sorbentů vůči kovům. Náboje půdních sorbentů jsou totiž ovlivněny hodnotou pH půdní reakce. K nejnižší sorpci dochází při nízkém pH, protože se na půdní sorbenty naváží protony. (6)

- Olovo – je obecně málo mobilní, váže se hlavně s jílovými oxidy železa, manganu, hliníku a organickou hmotou. Rozpustnost olova je tím menší, čím větší je obsah $(\text{PO}_4)^{3-}$. Čím více je v půdě přítomno uhličitanů, tím snadněji bude docházet k tvorbě organických komplexů olova. (6)
- Měď – se většinou ukládá v povrchové vrstvě půdy, protože má vysokou schopnost kumulace v organické hmotě. Nejnižších hodnot rozpustnosti dosahuje měď při hodnotách pH 7–8. Schopnost vytvářet organické komplexy se zvyšuje s rostoucí alkalitou půdy. S rostoucím pH se zvyšuje i stabilita komplexů. (6)
- Kadmium – je nejmobilnější při pH 4,5–5,5, v půdách s vyšším pH je většinou jen málo mobilní. V alkalickém prostředí se kadmium váže na povrch jílových materiálů. (6)

3.2.2 Množství organické hmoty a její kvalita

Důležitou součástí půdy, která výrazně ovlivňuje biologické, fyzikální a chemické vlastnosti půdy je humifikovaná organická hmota. Množství humusu ovlivňuje mobilitu těžkých kovů, zejména Cd, Zn, Pb, a také jejich transport do rostlin. Důležitá je přítomnost kvality organické hmoty. Mobilitu nejvíce snižuje rašelina. Organická hmota v půdě má tři základní složky – huminové a fulminové kyseliny a humin. Při imobilizaci těžkých kovů se přítom nejvíce uplatňují huminové kyseliny. Huminové kyseliny navíc ovlivňují ještě rozklad, biopřístupnost a toxicitu těžkých kovů pro rostliny. Dále také velmi dobře těžké kovy absorbují. Organická hmota při interakci s kovy nejčastěji vytváří komplexní sloučeniny. (6)

3.2.3 Minerální složení půdy

Biopřístupnost kovu je ovlivněna i minerálním složením půdy. Těžký kov se může buď sorbovat na nějaký pevný povrch, nebo může při interakci kovu a minerální fáze vytvořit

určitou anorganickou formu kovu. Pokud je totiž kov sorbován na minerální povrch, může dojít snadno k jeho desorpci, například při změně pH. Důležitou funkci tady hraje charakter interakce s povrchem. Ionty kovů se vzhledem k jejich kladnému náboji velmi často váží na povrch jílu, které mají většinou permanentně záporný náboj. Typ vazby vzniklé mezi iontem a minerálním povrchem dále ovlivňuje i to, jak rychle bude sorpce probíhat a zda bude vratná. (6)

Interakce mohou být dvojího druhu:

- elektrostatická interakce – tyto jsou relativně slabé, lze je proto celkem jednoduše přerušit, například změnou pH. Sorpce těžkých kovů na minerální materiál je rychlá a vratná. (6)
- tzv. chemisorpce – těžký kov se na povrch minerálu naváže kovalentní vazbou. Výhodou chemisorpčních procesů je, že kovalentní vazba má vysokou energii, její přerušování je tedy složitější, protože je k němu potřebné větší množství energie. Při této interakci je sorpce nevratná. (6)

Čím silnější je přitom vazba mezi povrchem a iontem těžkého kovu, tím hůře je kov z povrchu desorbovatelný a tím je tedy méně mobilní. (6)

3.2.4 Mikrobiální sorpce

V půdě se přirozeně vyskytují mikroorganismy. Tyto mikroorganismy mohou ovlivňovat osud těžkých kovů v půdě, protože mají podíl na jejich rozpustnosti, mobilitě a biodostupnosti. Mobilitu kovů mohou mikroorganismy ovlivňovat několika mechanismy. Buď mohou způsobit oxidačně-redukční reakce, při kterých se změní oxidační číslo kovu, mohou také ale změnit pH okolí, čímž ovlivní iontový stav kovů. Změnou oxidačního čísla nebo iontového stavu kovu se změní jeho rozpustnost a tím i mobilita. Dále může docházet k extrakci nebo tvorbě stabilních minerálů. Mikroorganismy umí z prostředí kumulovat velké množství kovů. Příjem kovu mikroorganismem probíhá ve dvou stupních. Prvním procesem, který je obvykle velmi rychlý, je navázání kovu na buněčnou stěnu. Druhým, o hodně pomalejším procesem, je transport kovu přes buněčnou membránu. Transport přes buněčnou stěnu je v podstatě difuzní proces, proto jej ovlivňují faktory prostředí (koncentrace kovu, teplota, pH, iontová síla). Větší množství kovů je mikroby většinou vázáno nit-

robuněčným přenosem. Pokud dojde ke zvýšení koncentrace těžkých kovů, mikroorganismus zvýší produkci intracelulárních proteinů, které mají schopnost těžké kovy vázat. (6)

3.3 Ovlivnění půdního biosystému

Těžké kovy v půdě ovlivňují fyzikální, chemické a biologické procesy. Změna půdních podmínek může vést k poklesu počtu jedinců i celých druhů půdních organismů. Tento proces přitom může být krátkodobý nebo dlouhodobý. (10)

3.3.1 Krátkodobé působení

V tomto případě dochází jen k úbytku půdních mikroorganismů. Tento úbytek vede ke snížení stability půdního biosystému, nicméně po odstranění imisí dojde k obnovení původního složení mikroorganismů. (10)

3.3.2 Dlouhodobé působení

V případě dlouhodobého působení dochází vlivem určitých mezí tolerance biosystému ke třem stavům:

- Adaptaci mikroorganismů na dané podmínky.
- Vymizení některých druhů mikroorganismů a postupná stabilizace biosystému na určité úrovni.
- Úplná destrukce biosystému, při které dojde k prudkému poklesu počtu jedinců i celých druhů. (10)

3.4 Rizikové prvky v půdách

3.4.1 Olovo

Má schopnost tvořit cheláty nebo komplexy s organickým materiálem. Vykazuje také vysokou afinitu k jílovým minerálům. Jeho vlastnosti v půdách jsou ovlivněny hlavně přítomností uhličitánů. V nevápenatých půdách je rozpustnost olova kontrolována různými hydroxidy a fosforečnany např. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Která z těchto sloučenin bude určovat vlastnosti olova, je závislé na pH. Např. PbOH_2 řídí děje při pH pod 9. Absorpci olova v půdě ovlivňuje přítomnost oxidů železa nebo manganu. V přítomnosti manganu je

olovo adsorbováno asi čtyřicetkrát více než v přítomnosti oxidů železa a mnohem více než další kovy. (9)

3.4.2 Měď

V půdách tvoří několik sloučenin, které se vyskytují buď v roztoku, nebo v pevné fázi. Vzhledem k její vysoké afinitě k organické složce půdy je její rozdělení v půdě ovlivněno především obsahem organické hmoty. K rozpuštěným organickým látkám se také váže v půdním roztoku. Velice účinným mechanismem zadržování mědi v půdách je její vazba na huminové a fulminové kyseliny. (9)

3.4.3 Kadmium

Často nahrazuje v oxidech železo a mangan. Kadmium z antropogenních zdrojů je daleko dostupnější než to, které se vyskytuje přirozeně. V půdním roztoku je nejčastěji přítomno jako volný Cd^{2+} iont, může být ale i vázáno. S chlorem nebo sírany tvoří v půdě organokomplexy. Při malých koncentracích se v půdách váže především adsorpcí, která je ovlivněna hlavně přítomností vápníku a zinku. Tyto ionty jsou totiž schopny desorbovat kadmium z půd. (9)

3.4.4 Rtuť

V půdách její osud závisí na formě, ve které se vyskytuje, reaktivitě půdních koloidů, pH půdy, typu iontů v půdě, redox potenciálu a množství organického materiálu a jílu. Nejdůležitějším parametrem je ale pH prostředí. Rtuť má vysokou afinitu k chloridům. Obecně je rtuť v půdách a sedimentech nestabilní a je předmětem mnoha fotochemických, chemických a biologických reakcí. Organické sloučeniny jsou rozkládány na elementární rtuť, která je těkavá a může se tak uvolňovat do atmosféry. Rtuť také může být půdními mikroorganismy přeměněna na alkylrtuti. (9)

3.4.5 Chrom

V půdách a sedimentech se vyskytují hlavně 4 sloučeniny. Z nich jsou dvě s Cr^{3+} a dvě s Cr^{6+} . Trojmocné sloučeniny chromu snadno tvoří komplexy s ligandy kyslíku a dusíku. Pro mobilitu chromu je velmi důležitý oxidační stav. Zatímco chrom v oxidačním stavu III je téměř nemobilní, v oxidačním stavu VI je vysoce mobilní. Mobilita v půdách roste

s poklesem pH. To zejména proto, že povrch půdních částic je kladně nabitý, což znesnadňuje průběh sorpce. Chrom je v půdě nejvíce vázán na jíly a oxidy železa a manganu. Adsorpce roste s rostoucí pH a zvyšujícím se obsahem organické hmoty. (9)

3.4.6 Nikl

V půdách se vyskytuje v několika formách. V půdním roztoku ve formě volných iontů Ni^{2+} nebo ve formě komplexů s organickými nebo anorganickými ligandy. V oxidačním stavu II je stálý v redukčních podmínkách a širokém rozmezí hodnot pH. Sorpce v půdách je silně závislá na pH. (9)

3.4.7 Mangan

Formy manganu vyskytující se v životním prostředí ovlivňuje mnoho fyzikálních, chemických a mikrobiálních procesů. V půdách, ať už kyselých nebo zásaditých, převládají hlavně rozpuštěné ionty Mn^{2+} . Adsorpce manganu v půdách roste se zvyšujícím se podílem organického materiálu a amorfních oxidů železa. Adsorpce dále roste se zvyšujícím se pH (vznik negativního náboje). Mangan je jako většina těžkých kovů silně vázán jílovými částicemi. (9)

3.5 Výstup z půd

Těžké kovy jsou z půd odnášeny především povrchovými, ale i podzemními vodami, dále erozí a pěstováním zemědělských plodin. Lidská činnost odnos těžkých kovů do větší míry neovlivňuje, hlavními faktory ovlivňujícími odnos prvků je klima a geologické, hydrogeologické a vegetační podmínky. Schopnost uvolňovat se z půdy má každý kov specifickou. Tato schopnost je závislá hlavně na půdních podmínkách a vlastnostech daného kovu. (10)

4 TĚŽKÉ KOVY VE VODĚ

Voda má díky její struktuře a schopnosti tvořit vodíkové můstky řadu specifických vlastností. Díky vysoké tepelné kapacitě vody dochází k tzv. termální rozvrstvení. Jde o to, že voda zůstává v jednotlivých vrstvách o určité teplotě a nemísí se. Tyto vrstvy pak mají rozdílné chemické vlastnosti. Horní vrstva je díky světlu a řasám obvykle dostatečně nasycena kyslíkem, je tedy aerobní. Spodní vrstvy bývají anaerobní. Většina chemických sloučenin proto zůstává ve spodnější vrstvě, zatímco v horní vrstvě zůstávají jen ty sloučeniny, které se váží na organickou hmotu. (2)

S reakcemi a ukládáním těžkých kovů a ostatních sloučenin obecně souvisí hlavně alkalita a acidita vody a oxidačně-redukční děje ve vodě. (2)

4.1 Vstup těžkých kovů do vod

Do povrchových vod se těžké kovy mohou dostávat buď přímo spadem z atmosféry nebo výplachem z půd, popřípadě erozní činností. (10)

4.1.1 Výplach půd

Do řek se těžké kovy dostávají ve formě rozpuštěných sloučenin ve vodě, nebo jsou navázány na povrch pevné látky, která je pak vodou unášena. Kovy se většinou váží na organický materiál. Organická složka bývá lehká, proto má vyšší tendenci k tvorbě suspenzí než k sedimentaci. Schopnost prvků vystupovat z půd do povrchových vod souvisí hlavně s rozpustností kovu ve vodě. Chemismus vody je přitom nejvíce ovlivněn horninami, se kterými je voda ve styku. Tyto horniny tak ovlivňují konečnou mineralizaci vody. Dále záleží také na typu půdy, ze které má být kov vyplaven, a vlastnostech daných kovů. Obecně se z půd do vod dobře vyplavují hlavně Cd, Zn, Cu, Cr, Ni. Za přirozených podmínek bývá ve vodě asi 4krát méně látek nerozpustných než rozpustných. (10)

4.1.2 Erozní činnost

Erozní činnost je na počátku transportu látek, které nejsou rozpustné. Eroze postupně narušuje půdu a tím umožňuje odnos části sedimentů z půdy. Eroze v přirozeném prostředí probíhá rychleji než tvorba půdy, na zemědělsky obhospodařovaných plochách je tento rozdíl

ještě větší. Hmoty, která se erozí uvolňuje obsahuje značné množství jílu a organické hmoty, což jsou materiály s vysokou schopností sorpce těžkých kovů. **(10)**

Tento transport je celkem nerovnoměrný, protože dochází k postupnému usazování materiálu. Tím se část zachytí ještě před vstupem do povrchových vod, část se pak usadí v povrchových vodách. To, jak silně bude eroze probíhat ovlivňuje několik činitelů – vegetační, geologické, hydrogeologické poměry a hlavně srážky. K největšímu odnosu kovů z půd erozí dochází u Hg, Cd, Zn, a Cr. **(10)**

4.2 Přenos látek ve vodě

Jen málo reakcí ve vodě probíhá v roztoku, k většině jich dochází při interakci látek rozpuštěných ve vodě s ostatními fázemi. Velká část látek je ve vodě přenášena ve formě suspenzí velmi malých částic rozptýlených ve vodě. Část nebezpečných látek se ukládá v sedimentech. Odsud mohou být postupně uvolněny, a tak způsobovat znečištění. V sedimentech na dně vod se váže velké množství různých chemických látek a dochází v nich k mnoha biologickým a chemickým procesům. V sedimentech jsou také přítomny anaerobní bakterie, které zpracovávají organickou hmotu a produkují nejen metan, oxid uhličitý a sulfan, ale jsou schopny z anorganického substrátu vytvořit metylované organokovové sloučeniny. Toto je nebezpečné hlavně z toho důvodu, že sedimenty jsou místem akumulace velkého množství organických a anorganických sloučenin těžkých kovů. Těžké kovy ve vodě mají organoleptické vlastnosti, to znamená, že přítomnost těžkých kovů ve vodě obvykle postihuje chuť a vzhled vody. Závažným problémem je, že těžké kovy mohou i ve velmi malých koncentracích kriticky ovlivnit stabilitu vodního ekosystému. Mají také schopnost se ve vodě ukládat do živých organismů. **(2)** K rozdělení sloučenin těžkých kovů ve vodách je důležitá podobnost vlastností těchto sloučenin s vlastnostmi vody. Hlavní úlohu pak hrají chemické a mikrobiologické vlastnosti vody. Z chemických vlastností je nejdůležitější hodnota pH. Mezi další důležité chemické vlastnosti vody patří množství rozpuštěného kyslíku, uhlíku a dalších sloučenin, redoxní podmínky a teplota. **(8)** Činnost mikroorganismů se zpomaluje v kyselých vodách, tím dochází ke zeslabení rozkladu organické hmoty, čímž se zpomaluje odbourávání těžkých kovů. V kyselém prostředí také klesají koncentrace rozpustných forem, takže se více těžkých kovů váže na pevné částice. S těmito pak těžké kovy klesají na dno do vrstvy sedimentů. **(10)**

4.3 Mobilita těžkých kovů ve vodě

Chování těžkých kovů ve vodním prostředí určuje jejich pohyb ve vodě. Mobilita pak závisí hlavně na pH, redox potenciálu a i na schopnosti kovu tvořit komplexy. Rozpustnost těžkých kovů ve vodě roste s klesajícím pH, čím nižší je pH okolního prostředí, tím lépe se kovy rozpouštějí a vstupují do vody. (3)

Relativní mobilita	Podmínky			
	Oxidační	Kyselé	Zásadité	Redukční
Velmi vysoká			Se	
Vysoká	Se	Se, Hg		
Střední	Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	Tl
Nízká	Pb, As, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl, In	
Velmi nízká	Te	Te	Te, Hg	Te, Se, Hg, As, Cd, Pb, Bi, Tl

Tabulka 1 – Relativní mobilita těžkých kovů

(BRADL H. B. *Heavy metals in the environment*, volume 6, London, Elsevier LTD, 2005, ISBN 0-12-088381-3)

4.4 Těžké kovy ve vodě

4.4.1 Olovo

Anorganické olovo se ve vodě vyskytuje hlavně z průmyslu. Hlavním zdrojem olova ve vodě jsou sloučeniny olova z olovnatých paliv, které se do vody dostanou vymýváním z kontaminované půdy a depozicí ze vzduchu. K přítomnosti olova v některých lokalitách přispívá také ruda galenit. Množství uvolňovaného olova se ale postupně snižuje a to hlavně díky zákazu používání olovnatých paliv. (2) Olovo se ve vodách vyskytuje hlavně ve formě uhličitánů, hydrogenuhličitánů a chloridů. Větší množství olova v oxidačním stavu 2+ se vyskytuje jen v kyselých vodách. Ve vodách vznikají převážně uhličitany. Pokud jsou dostatečné redukční podmínky, může ve vodách vznikat nerozpustný sulfid olovnatý. Mezi nejčastěji se vyskytující sloučeniny olova ve vodě patří PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$, PbCl^+ , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$. (7)

4.4.2 Arsen

Ve vodě se nejčastěji vyskytuje s oxidačním číslem V. Sloučeniny vznikají většinou za podmínek vysokého množství rozpuštěného kyslíku, zásaditého pH, vysokého redox po-

tenciálu a redukčních podmínkách v organickém materiálu. Sloučeniny s oxidačním číslem III vznikají většinou za opačných podmínkách. Neakumuluje se v potravním řetězci a relativně málo se kumuluje v organismech. (9)

4.4.3 Kadmium

Ve vodě se vyskytuje z průmyslově vypouštěných a těžebních vod. Geochemické procesy většinou podstupuje společně se zinkem. Ve vodě se nejčastěji vyskytují sloučeniny kadmia v oxidačním stavu 2+ a to jak v kyselém, tak i alkalickém prostředí. Tyto kademnaté ionty snadno tvoří komplexy. (2)

4.4.4 Rtuť

Vysoký podíl na znečištění vod rtutí má její schopnost přenosu na methylových skupinách anaerobními bakteriemi. (2) Rtuť se vyskytuje ve třech oxidačních stavech (0, I, II). Z jednomocných sloučenin rtuti jsou ve vodě velmi obvyklé hlavně halogenidy Hg_2^{2+} . V povrchových vodách mají největší zastoupení rtuťnaté sloučeniny. Dvojmocná rtuť vytváří sulfidy, oxidy, halogenidy a také dusičnany, chloristany a sírany. Dalšími sloučeninami rtuti jsou organokovové sloučeniny. Ty obsahují buď jeden nebo dva uhlovodíkové zbytky na atomu rtuti. (8) Ve vodě se částečně vyskytuje i rozpuštěná elementární rtuť, ta se ale neukládá a dochází k jejímu odpařování zpět do atmosféry. Přenos a rozdělení rtuti ve vodě je dán hlavně konečnou formou rtuti. Rozdělení rtuti nejvíce ovlivňuje schopnost sorpce sloučeniny na částice sedimentů. Protože se rtuť váže hlavně na thiolové skupiny, které se vyskytují v organické hmotě, je největší zastoupení rtuti v povrchových vodách hlavně v horní vrstvě vody a v sedimentech na dně vod. Na částice organické hmoty se váže více než polovina sloučenin rtuti vyskytujících se ve vodě. Tyto částice pak sedimentují na dno, kde dojde k jejich uložení. Nejvyšší koncentrace rtuti se pak nacházejí na rozhraní mezi vodou a sedimenty dna. Sloučeniny ze sedimentů se pak mohou dále pohybovat a to buď odtokem nebo uvolněním z organické hmoty. Toto uvolnění má povahu chemickou nebo biologickou a jedná se o redukci na elementární rtuť nebo těkavé organické sloučeniny rtuti. Vzhledem k jejich liofilní povaze mají tyto sloučeniny vysokou schopnost akumulace. (4)

5 TĚŽKÉ KOVY V ATMOSFÉŘE

Vzduch obsahuje 78,08% dusíku, 20,95% kyslíku a minoritní složky jako argon, oxid uhličitý a vzácné plyny. Navíc obsahuje další polutanty – mezi ty patří hlavně prach, kouř, saze, výfukové a další plyny i pevné částice. Koncentrace těchto polutantů v atmosféře závisí na mnoha faktorech – hustotě osídlení a dopravy, množství populace, dále třeba na místě a typu průmyslu v dané lokalitě. **(4)** Množství kovu v atmosféře ovlivňuje také tlak par dané látky. Ten totiž udává horní limit koncentrace dané látky v atmosféře. Čím vyšší bude tlak par určité sloučeniny, tím vyšší koncentrace se ho může vyskytovat v atmosféře. **(5)** Tlak par navíc určuje míru vypařování sloučenin do atmosféry a jejich navázání na pevný podíl. V atmosféře jsou dále obsaženy aerosoly. Sloučeniny kovů se až na některé výjimky ve vzduchu vyskytují ve formě částic, které se sorbují právě na částice aerosolu. **(4)**

Množství těžkých kovů v atmosféře stále roste, největší zastoupení přitom ve vzduchu mají Pb, Ni, Zn, Cu a Cd. To. Jaký těžký kov bude ve vzduchu obsažen nejvíce záleží hlavně na druhu průmyslu v dané oblasti. Emise do ovzduší představují největší zdroj těžkých kovů. Odsud se dále dostávají do dalších složek životního prostředí. **(4)**

5.1 Vazba kovu na složky atmosféry

Kov je většinou navázán na částice atmosférického aerosolu. V aerosolu těchto kovů může být až 5%. **(4)**

Částice těžkých kovů se dělí na hrubou a jemnou frakci.

- Jemná frakce jsou částice do velikosti 2,5 μm , tyto pocházejí většinou z antropogenní činnosti. **(4)** Částice v jemné frakci mohou být malé nebo střední velikosti. Částice malé velikosti (0,005–0,1 μm) vznikají kondenzací vodních par při spalování, nebo v důsledku chemických reakcí. Částice střední velikosti (0,1–2,5 μm) vznikají koagulací částic. **(10)**
- Hrubá frakce, která může být i přírodního původu, má velikost částic nad 2,5 μm . Tyto částice vznikají při erozi, abrazi a spalování fosilních paliv.

Kovy se můžou v aerosolech vyskytovat ve více formách, tyto jsou pro každé kovy různé. **(4)** Největší množství těžkých kovů se váže právě na částice o rozměrech 0,1–10 μm . Tyto

mohou být organického i anorganického původu a to buď plynné nebo pevné. (10) Dále se kovy liší mírou toxicity a rozdílným koeficientem rozpustnosti ve vodě. (4)

5.1.1 Množství těžkých kovů v atmosféře v průběhu roku

Množství kovu na aerosolech se samozřejmě v průběhu času mění. Závislé je hodně na ročním období. (4) Vysoké koncentrace těžkých kovů jsou přítomny hlavně v zimě, zejména v lednu a únoru, nejnižší koncentrace bývají naopak přítomny v letních měsících. Množství těžkých kovů je v zimě v průměru asi o 35 % nižší. Tento rozdíl je u některých kovů ještě výraznější. Například Cd je v zimním období asi poloviční množství než v letním, Zn asi 40%, Pb a Cu okolo 27%. (10) Další faktory ovlivňující množství kovů v atmosféře jsou meteorologické podmínky, umístění lokality, možnosti dálkového transportu a množství emisí. (4)

5.1.2 Dálkový transport částic

Dálkový transport těžkých kovů probíhá díky vzdušným masám. K pohybu vzdušných mas dochází v rámci severní a jižní polokoule a to od rovníku směrem k pólům. Pohyb vzdušných mas je způsoben rozdílem teplot vzduchu u povrchu země a ve vyšších vrstvách atmosféry. Tyto rozdílné teploty způsobují, že teplejší vzduch, který je lehčí, proudí vzhůru a studený vzduch dolů. Díky tomu mohou být polutanty rozšířeny i do oblastí, kde se nevykytují žádné jejich zdroje. Příkladem mohou být vysoké koncentrace těžkých kovů v tělech organismů žijících za severním nebo jižním polárním kruhem. (4)

5.1.3 Doba setrvání částice v atmosféře

O tom, jak dlouho se daný kov vyskytuje ve vzduchu rozhoduje především velikost částice, na kterou je kov navázán, a výška, ve které se tato částice nachází. Obecně platí, že čím větší je částice, tím kratší dobu setrvává ve vzduchu. Velmi pomalu se usazují částice velikosti 10 μm a menší. Ty zůstávají ve vzduchu rozptýleny po velmi dlouhou dobu. Dalším nebezpečím těchto částic je, že jejich velikost jim umožňuje vstup hluboko do dýchacího systému. Částice o velikosti do 2,5 μm jsou přitom schopny prostupovat dýchacím systémem až do plicních sklípků. Toto je důvodem jejich vysoké nebezpečnosti. (4)

Dalším faktorem ovlivňujícím dobu setrvání je výška, ve které se částice nachází. Čím výše se částice v atmosféře nachází, tím déle v ní zpravidla setrvává. Zatímco například ve stratosféře, což je vrstva atmosféry ve výšce 10 – 50 km nad hladinou moře, může být částice přítomna i několik let, v troposféře, která sahá do výšky 11 km nad hladinu oceánu (respektive 18 km na rovníku), bývají částice přítomny pouze po dobu řádově několika dnů. **(10)**

Transport těžkých kovů může probíhat do určité vzdálenosti od zdroje. Podle ní se potom rozlišují tři typy transportu:

- Lokální, který probíhá do vzdálenosti maximálně 50 km od zdroje, jde vlastně o téměř okamžitý spad k povrchu.
- Regionální, který probíhá do vzdálenosti několika stovek kilometrů.
- Globální, probíhající na obrovském území, obvykle na jednotlivých polokoulích směrem k pólům. **(10)**

5.2 Depozice

Depozicí se nazývá proces přenosu látek z atmosféry k zemskému povrchu. Jde o proces podílející se na samočistění ovzduší. Hnací silou depozičních procesů je samozřejmě gravitační síla. **(10)**

Depozice může probíhat dvěma různými mechanismy:

- Suchá depozice - jde o proces, při kterém se částice obsažené v atmosféře dostávají k zemi vlivem jiných procesů, než je přenos na kapalině. Její hlavní výhodou je to, že probíhá neustále, není závislá na atmosférických srážkách. Je ale pomalejší. **(10)**
- Mokrá depozice - je proces, kdy dochází ke spadu částic se srážkami, částice je obalena nebo přilne na kapku vody, se kterou dopadne na zemský povrch. Výhodou mokré depozice je, že je mnohem rychlejší než suchá. Její rychlost je závislá na množství srážek a rychlosti záchytu částic na povrch kapek. Vzhledem k její závislosti na srážkách k ní ale nedochází neustále. **(10)**

ZÁVĚR

Cílem práce byla sumarizace poznatků o speciaci těžkých kovů v environmentu a upozornění na možnosti zvyšování výskytu těchto kovů v horninovém prostředí. Vzhledem ke zvyšujícímu se množství těchto kovů v životním prostředí, které souvisí s aplikací různých surovin, vedlejších produktů nebo dokonce odpadů z průmyslové činnosti, byla snaha o upozornění na jejich toxické účinky pro životní prostředí.

Protože se těžké kovy účastní koloběhu látek nejen v horninovém prostředí, jsou v práci nastíněny i vzájemné souvislosti mezi jejich obsahy a pohyby v geochemických cyklech ve sférách životního prostředí. V závislosti na fyzikálních a chemických podmínkách v dané sféře se tak mohou vyskytovat těžké kovy v různých formách s rozdílnou mobilitou a toxicitou pro organismy i člověka. Přestože se v přírodních procesech uplatňuje nespočetná řada faktorů ovlivňujících výskyt speciálních forem těžkých kovů, a tyto procesy lze jen těžko kvantifikovat a bilancovat, je nutné vždy provádět podrobná dlouhodobá měření pro stanovení obsahu těžkých kovů v horninovém prostředí. A to nejen kvůli jejich vlivu na pěstování plodin, ale i vzhledem k ovlivňování kvality prostředí v urbanizovaných oblastech. Kvalita prostředí má totiž značný vliv na lidské zdraví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*. Chemické listy 96, str. 611-617, 2002
- [2] MANGAN E. S. *Fundamentals of environmental chemistry*, second edition, ISBN 1-56670-491
- [3] WANG K. L., *Heavy metals in the environment*, CRC PRESS, ISBN 978-1-4200-7316-4
- [4] VOJTĚŠEK M., MIKUŠKA P., VEČEŘA Z., *Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší*, Chemické listy 103, str. 136 – 144, 2009
- [5] BOUBEL W. R. A KOL., *Fundamentals of air pollution*, Third edition, London, Academic Press, 1994, ISBN 0-12-118930-9
- [6] MAKOVNÍKOVÁ J. A KOL., *Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému*, Chemické listy 100, str. 424 – 432, 2006
- [7] KOPLÍK R., ČURDOVÁ E., MESTEK O., *Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech*, Chemické listy 91, str. 38 – 47, 1997
- [8] HOUSEROVÁ P. A KOL. *Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení*, chemické listy 100, str. 862 – 876, 2006
- [9] BRADL H. B. *Heavy metals in the environment*, volume 6, London, Elsevier LTD, 2005, ISBN 0-12-088381-3
- [10] BENEŠ S. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí II. část*, Praha, Ministerstvo zemědělství České republiky, 1994, ISBN 80-7084-090-0

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Geochemický cyklus rtuti.....	12
Obrázek 2 - Eh-pH diagram olova	14
Obrázek 3 - Eh-pH diagram arsenu.....	15
Obrázek 4 - Eh-pH diagram mědi	16
Obrázek 5 - Eh-pH diagram zinku	17
Obrázek 6 - Eh-pH diagram kadmia	18
Obrázek 7 - Eh-pH diagram rtuti	19
Obrázek 8 - Eh-pH diagram chromu.....	20
Obrázek 9 - Eh-pH diagram niklu.....	21
Obrázek 10 - Eh-pH diagram manganu	22

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Relativní mobilita těžkých kovů	32
---	----