

Związki organiczne

W związkach organicznych podstawowym pierwiastkiem jest węgiel.

Rocznie syntezuje się dużą ilość nowych związków, z czego kilkaset wchodzi do produkcji.

Roczną produkcję związków organicznych można oszacować na poziomie rzędu miliarda ton.

Znaczna część całkowitej ich produkcji przechodzi do środowiska.

Zarejestrowanych w bazie CAS (www.cas.org):

Listopad 2019 ponad 157 miliony

Listopad 2018 ponad 144 miliony (organicznych i nieorganicznych)

08.11.2017:



05.11.2016: 123 159 850 substancji

03.11.2015: 102 947 870 substancji

1

Substancje organiczne, wymieniane w aktach prawnych określających jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Akryloamid, Akrylonitryl, Benzen, Benzo(a)piren, Bromodichlorometan, Bromoform (tribromometan), Chlorobenzen, Chlorofenole (bez pentachlorofenolu), Chloroform (trichlorometan), Chlorooctowy kwas, Czterochlorek węgla (tetrachlorometan), Dibromochlorometan, Dichloroetan, Dichlorobenzen, Dichlorometan, Epichlorohydryna, Etylobenzen, Etylenu tlenek, Fenol, Ftalan dibutyłu, Formaldehyd, Ksyleny, PCB (polichlorowane bifenylo), Styren, Substancje powierzchniowo czynne (anionowe), Tetrachloroetan, Tetrachloroeten, Toluen, Trichlorobenzen, Trichloroeten, Trichloroetan, ΣTHM – trihalometany (Suma THM - chloroform, bromoform, bromodichlorometan, dibromochlorometan), CHZT (met. z KMnO_4), Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o właściwościach rakotwórczych: benzo(b) fluoranten; benzo(k) fluoranten; benzo(ghi) perylen; indeno(1,2,3 cd.) piren; Winyłu chlorek, Pestycydy - insektycydy, herbicydy, fungicydy, akarycydy, algicydy, nematocydy, rodentycydy, slimycydy, pokrewne produkty (między innymi regulatory wzrostu i ich produkty metabolizmu, degradacji i reakcji. Oznaczać należy tylko te pestycydy, których występowanie jako zanieczyszczenia jest prawdopodobne. Wartość parametryczna odnosi się do każdego pestycydu indywidualnie, z wyjątkiem aldrinu/dieldryny i epoksydu heptachloru, dla których wartość parametryczna wynosi $0,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Suma pestycydów (Suma wszystkich wartości parametrycznych oznaczonych pestycydów).

2

Źródła substancji organicznych w wodzie

- Substancje naturalne
- Ścieki przemysłowe i miejskie
- Splywy powierzchniowe
- Opady atmosferyczne
- Związki organiczne powstające przy uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków
- Związki organiczne powstające w zbiornikach wodnych

3

W wodach powierzchniowych występują różnorodne związki organiczne. Między innymi są to węglowodany, białka, aminokwasy, estry, tłuszcze, kwasy organiczne, detergenty, mydła, aldehydy, ketony, alkohole, węglowodory, fenole, substancje humusowe oraz wiele innych.

4

Substancje organiczne występujące w wodach można podzielić na grupy w zależności od budowy chemicznej:

- Węglowodory
 - alifatyczne węglowodory nasycone i nienasycone,
 - węglowodory alicykliczne
 - węglowodory aromatyczne
 - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
- Związki halogenowane
 - halogenowane związki alifatyczne
 - halogenowane związki aromatyczne
 - halogenowane etery
 - inne związki halogenowane

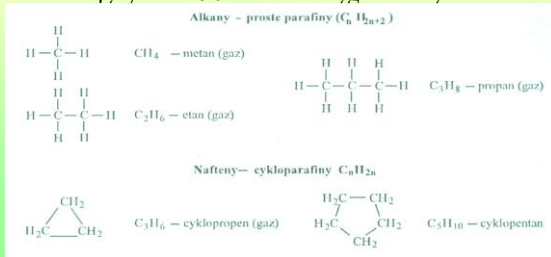
5

- Kwasy karboksylowe i estry
 - kwasy
 - estry kwasów karboksylowych
- Inne związki tlenowe
 - ketony
 - aldehydy
 - etery
 - Alkohole
- Inne związki

6

Pochodne ropy naftowej

Ropa składa się z mieszaniny węglowodorów zawierających do 90 atomów węgla w cząsteczce.

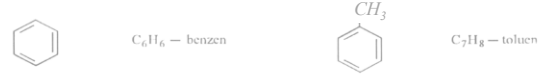


8

Związki zawierające siarkę



Związki aromatyczne



8

Związki zawierające tlen



Związki zawierające azot



9

Działanie:

- zmiany organoleptyczne wody
- wpływ na smak mięsa ryb
- ograniczenie dopływu światła
- zakłócenia wymiany gazów
- działanie toksyczne
- zalepanie ptasich piór

10



11

Pestycydy

Naturalne lub syntetyczne substancje, które stosuje się do zwalczania różnego rodzaju szkodników, przede wszystkim w rolnictwie, higienie weterynaryjnej, a także w gospodarstwie domowym, higienie człowieka i ochronie zdrowia.

Pestycydy można podzielić na:

Insektycydy, herbicydy, fungicydy, defolianty, konserwanty drewna, bakteriocydy i inne

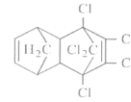
12

Pestycydy:

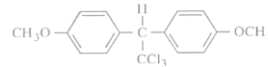
- herbicydy - chwasty
- fungicydy - grzyby
- insektycydy - owady
- rodentycydy - gryzonie
- algicydy - glony
- bakteriocydy- bakterie
- nematocydy - nicienie
- akarycydy - roztocza
- slimicydy –bakterie śluzowate

13

Aldryna (zawiera 95% HHDN), przy czym HHDN = 1,2,3,4,10,10 heksachloro-1,4,4a,5,8,8a heksahydroogzo-1,4-endo 5,8 dimetyloaftalen (C₁₂H₄Cl₆).



Metoksychlor (DMDT), 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-metoksyfenilo)-etan (C₁₆H₁₃O₂Cl₃).

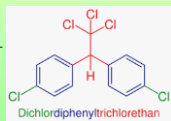


14

Wśród pestycydów organicznych można wydzielić następujące najważniejsze ich grupy:
Związki chloroorganiczne, związki fosforoorganiczne, karbaminiany, pochodne kwasu fenoksyoctowego, pestycydy mocznikowe itp.

Działanie:

- odporność na biodegradację (DDT – DichloroDifenylotrchloroetan)
- Biokumulacja (biokoncentracja)
- Toksyczność danego związku i jego metabolitów



15

Substancje powierzchniowo czynne

Stosowane są jako środki piorące, emulgujące, pieniące, zwilżające, flotujące itp. Mają one właściwości gromadzenia się przy powierzchni cieczy i zmniejszają jej napięcie powierzchniowe.

SPC mogą zawierać:

- Sole sodowe lub potasowe wyższych kwasów tłuszczowych
- Tripolifosforan sodowy, pirofosforan sodowy
- Alkilobenzenosulfonian sodu (dodecylobenzenosulfonian sodu)
- Czwartorzędowe jony amonowe
- Polipeptydy
- Alkilofenole
- Itp.

16

Typ	Związek	Wzór
Sulfonowe węglowodory aromatyczne	ABS	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ ⁻ Na ⁺
Sulfonowe węglowodory alifatyczne	II rzędowy alkanosulfonian sodowy	C ₁₃ H ₂₇ SO ₃ ⁻ Na ⁺
Sulfonowana α-olefina	α-olefinosulfonian sodowy	C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ ⁻ Na ⁺
Sulfonowane alkohole wielowodorotlenkowe	laurylosiarczan sodowy	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻ Na ⁺
Sulfonowane kwasy tłuszczowe	Sulfonowany olej palmowy	C ₁₆ H ₃₃ CH ₂ —COOCH ₃ SO ₃ ⁻ Na ⁺
Sulfonowany ester maleinowy	bursztynian laurylo-sulfonowy	ROOC—CH—CH ₂ —COOR SO ₃ ⁻ Na ⁺

17

Działanie:

- Powodują wytwarzanie piany
- Zmniejszają dyfuzję tlenu atmosferycznego
- Emulgują zanieczyszczenia olejowe
- Wzrost eutrofizacji (fosfor)
- Toksyczne w stosunku do organizmów wodnych
- Odporność na biodegradację (twarde i miękkie SPC)

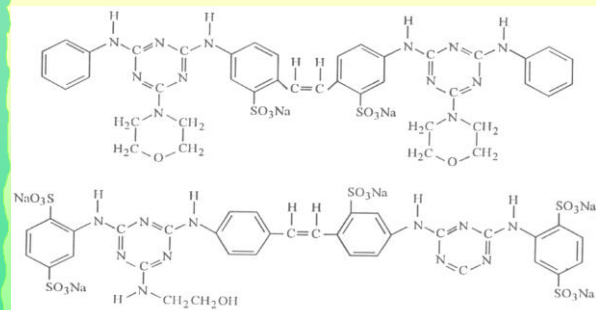
18

Rozjaśniacze fluorescencyjne

Są stosowane do „poprawiania” barwy tekstyliów, papieru, tworzyw sztucznych i innych materiałów. Dodaje się je do środków piorących. Ich rozjaśniający efekt polega na pochłanianiu promieniowania w nadfiolecie i emisji światła niebieskobiałego.

Istnieje ok. 200 różnych związków aromatycznych i heterocyklicznych działających jako RF – w praktyce stosowanych jest kilkanaście (produkty sprzęgania kwasu sulfo-aminostilbenowego i pochodnych chlorku cyjanuru)

19



20

Działanie:

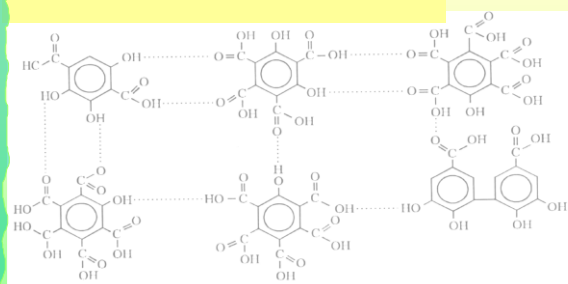
- Nie wykazują dużej toksyczności
- Mają różne stopnie podatności na biodegradację

21

Substancje humusowe

Przemiany związków organicznych zawartych w szczątkach roślinnych i zwierzęcych prowadzą do powstania związków wielkocząsteczkowych o charakterze kwasów organicznych. Proces taki nazywa się humifikacją, a powstałe substancje w różnym stopniu rozkładu – humusem. Występują w dużych ilościach w osadach dennych.

22



23

Działanie:

- Zwiększają rozpuszczalność związków organicznych
- Ich sole sodowe działają jak SPC
- Bardzo trudno ulegają rozkładowi
- Są prekursorami trihalometanów
- Powodują zabarwienie wody
- Nadają wodzie niepożądany smak
- Tworzą kompleksy z metalami
- Adsorbują związki organiczne

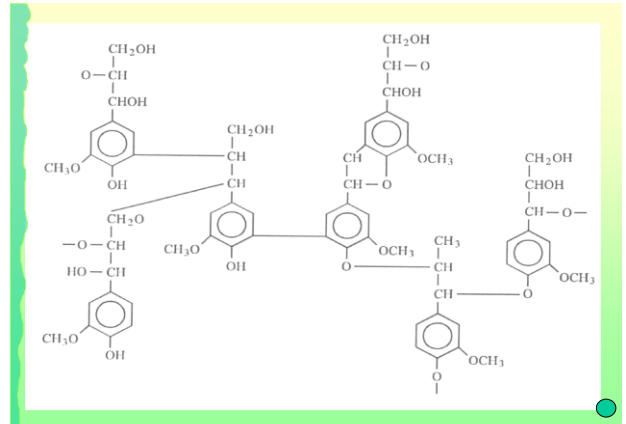
24

Lignino-sulfoniany i taniny

Ligniny są istotnym składnikiem tkanki roślin (w drewnie 20-30%). Produkcja celulozy polega na oddzieleniu celulozy od lignin. Sulfo-ligniny stanowią główny składnik ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego.

Taniny są produktem rozkładu roślin. Występują także w ściekach z przemysłu obróbki drewna i garbarskiego.

25



Halogenowane węglowodory alifatyczne

Są produktami reakcji halogenów (Cl, Br) z węglowodorami. Halogenowane węglowodory i ich pochodne są stosowane w przemyśle i ze ściekami mogą być odprowadzane do wód powierzchniowych, mogą powstawać także podczas chlorowania wody i ścieków.

Największe znaczenie mają trichalometany - THM (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3).

Poza trichalometanami w wodach mogą występować inne węglowodory halogenowane (rozpuszczalniki, półprodukty wielu reakcji chemicznych).

27

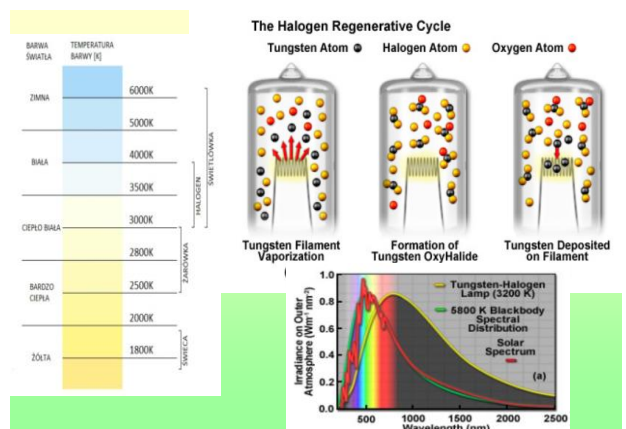
Związek	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa	Chloru % wag.	Bromu % wag.	Temperatura wrzenia °C	Rozpuszczalność w wodzie w 20°C mg/dm ³
Chlorek metylu	CH_3Cl	50	70	—	-24	7 250
Chlorek metylenu	CH_2Cl_2	85	84	—	40	13 200
Chloroform	CHCl_3	119	88	—	62	8 200
Tetrachlorek węgla	CCl_4	154	92	—	77	785
Bromek metylu	CH_3Br	95	—	84	5	1 420
Chlorek winylu	CH_2CHCl	63	56	—	-14	60
Chlorek winylidenu	CH_2CCl_2	97	73	—	32	400
Dichloroetylen	CHCl-CHCl	97	73	—	60	—
Trichloroetylen	CHClCCl_2	131	81	—	87	1 100
Tetrachloroetylen	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4$	166	86	—	121	150

28

Działanie:

- Trudno rozkładalne
- Silnie toksyczne
- Rakotwórcze
- Lotne

29

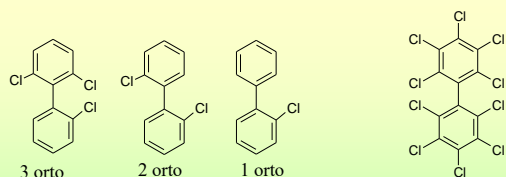


Chlorowane związki aromatyczne

Spośród bardzo dużej liczby chlorowanych związków organicznych najdokładniej zostały zbadane polichlorowane bi- i terfenyle.

Polichlorowane bifenyle (PCB) są stosowane przy produkcji transformatorów, tworzyw sztucznych, plastyfikatorów, kalki maszynowej, smarów itp. Szacuje się, że na świecie wyprodukowano ok. 1 mln ton PCB, z czego 40% odprowadzono do środowiska.

31



Działanie:

- Szkodliwe dla środowiska wodnego
- Duża trwałość
- Zdolność do kumulowania w łańcuchu pokarmowym
- Wykazują znaczną toksyczność chroniczną

32

Dioksyny

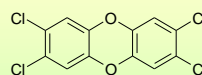
Nazwa dioksyny obejmuje 75 różnych polichlorowanych di-benzeno-o-dioksyn (PCDD).

Dioksyny dostają się do wód powierzchniowych ze ściekami z przemysłu: przerobu drewna, środków ochrony roślin, celulozowego, garbarskiego, chemicznego.

PCDD mogą przechodzić do środowiska przy spalaniu węgla, odpadów i chlorowanych pestycydów.

33

Najbardziej toksyczną dioksyną jest
2,3,7,8-TCDD



Działanie:

- Silnie toksyczne dla ssaków**
- Wykazują toksyczność ostrą i chroniczną**
- Działanie rakotwórcze (wojna wietnamska – pomarańczowa substancja)**
- Wysoki (10 000) współczynnik biokumulacji**

34

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, PAH *polynuclear aromatic hydrocarbons*) są to związki zawierające w cząsteczce kilka pierścieni aromatycznych. Powstają one podczas przeróbki paliw, głównie węgla i ropy naftowej.

Istotnym źródłem WWA jest spływ powierzchniowy z dróg, gdzie substancje te pochodzą ze ścierania się nawierzchni asfaltowej, opon samochodowych, a także emisji spalin.

35

Związek ¹⁾	Skrót	Masa cząsteczkowa	Struktura	Względna rakotwórczość ²⁾
Benzo(a)piren	B(a)P	252		+++
Benzo(b)fluoranten	B(b)F	252		+++
Benzo(j)fluoranten	B(j)F	252		++
Benzo(a)antracen	B(a)A	228		+
Benzo(e)piren	B(e)P	252		+
Chryzen	Ch	228		+

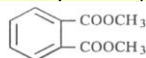
Działanie:

- Są szkodliwe dla organizmów żywych
- Mają działanie rakotwórcze

37

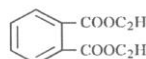
Ftalany

Ftalany są stosowane głównie jako plastyfikatory przy produkcji tworzyw sztucznych.



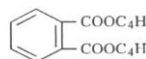
DMP (ftalan dimetylu)

temp. topnienia 0 - 2°C
temp. wrzenia 232°C
rozpuszczalność w wodzie
0,4 g/100 g w 25°C



DEP (ftalan dietylu)

temp. topnienia - 40,5°C
temp. wrzenia 290°C
rozpuszczalność w wodzie
0,15 g/100 g w 18°C



DBP (ftalan dibutyli)

temp. topnienia - 35°C
temp. wrzenia 340°C
rozpuszczalność w wodzie
0,04 g/100 g w 25°C

38

Działanie:

- Powolny rozkład w środowisku wodnym
- Biokumulują się (współczynnik biokumulacji 100 - 3500)

39

Fenole



Fenol



2-krezol



3-krezol



butylofenol



pirokatechina



rezorcyna



hydrochinon

40

Fenole należą do bardzo ważnych i często stosowanych substancji w przemyśle chemicznym.

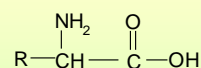
Do wód powierzchniowych odprowadzane są najczęściej fenol i krezole.

Działanie:

- Substancje toksyczne
- Bakteriobójcze
- Nadają wodzie i mięsu ryb nieprzyjemny zapach i smak
- Łatwo przechodzą w chlorofenole o 100-1000 razy intensywniejszym niż fenol zapachu

41

Aminokwasy

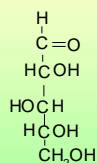


Są one podstawowym składnikiem białka. Głównym źródłem aminokwasów w wodach są wydzieliny żywych organizmów, mogą też być odprowadzane do wód ze ściekami miejskimi i przemysłowymi.

42

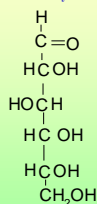
Węglowodany

Monosacharydy cukry proste
Aldehydy lub ketony wielowodorotlenowe



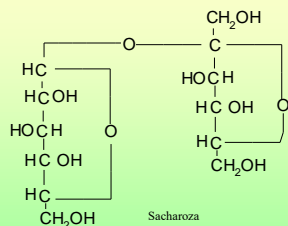
Ksyloza

Heksozy



Glukoza

Disacharydy - dwucukry



Sacharoza

Poliacharydy – wielocukry – skondensowane monosacharydy połączone przez atomy tlenu wiązaniami typu glikozydowego (skrobia, celuloza, hemiceluloza, glikogen)

43

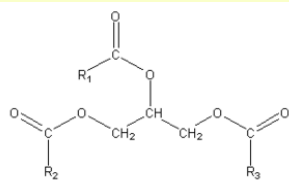
Węglowodany występują w ściekach wielu przemysłów, np. drzewnego, papirniczego, celulozowego, tekstylnego i spożywczego, stanowiąc duże zagrożenie dla wód powierzchniowych.

W wodach łatwo i szybko rozkładają się biochemicznie zużywając znaczne ilości tlenu, co może doprowadzić do odtlenienia wody. Takie zjawisko deficytu tlenu obserwuje się w rzekach, do których doprowadzono nie oczyszczone ścieki np. z cukrowni, krochmalni, drożdżowni.

Węglowodany są również syntezowane przez organizmy żyjące w wodach.

44

Tłuszcze

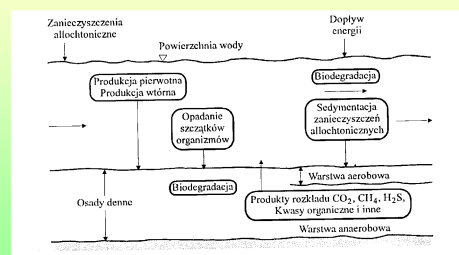


Tłuszcze są to mieszaniny estrów trójwodorotlenowych alkoholu (gliceryny) i kwasów organicznych. Tłuszcze zwierzęce są glicerydami wyższych nasyconych kwasów, głównie o cząsteczkach zawierających 16 i 18 atomów węgla. Oleje roślinne są glicerydami kwasów nienasyconych.

Tłuszcze i oleje są szkodliwe dla środowiska wodnego, ponieważ tworzą warstwę na powierzchni wody. Mogą być także absorbowane przez organizmy wodne i odkładać się w osadach dennych.

45

Rozkład związków organicznych w rzece



46

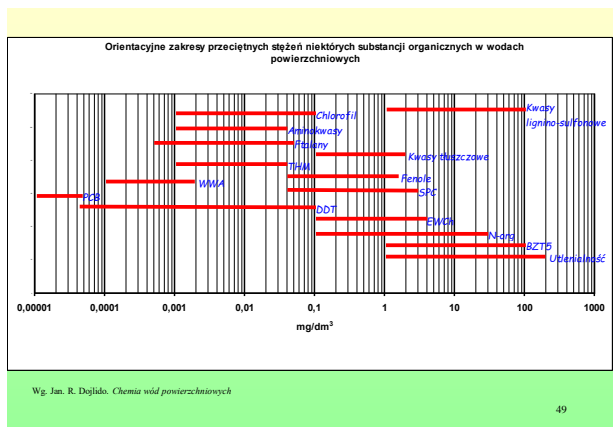
Wskaźniki zanieczyszczeń organicznych

- AOX** - adsorbujące się organiczne halogeny
- BZT** - biochemiczne zapotrzebowanie tlenu
- ChZT** - chemiczne zapotrzebowanie tlenu
- ClZO** - chlorowane związki organiczne
- EWA** - ekstrakt węglowo-alkoholowy
- EWCh** - ekstrakt węglowo-chloroformowy
- LClZO** - lotne chlorowane związki organiczne
- LZO** - lotne związki organiczne
- OWO** - ogólny węgiel organiczny

47

- PCB** - polichlorowane bifenyle
- SPC** - substancje powierzchniowo czynne (Anionowe, Kationowe lub Niejonowe)
- THM** - trihalometany
- WWA** - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
- Absorbancja w ultrafiolecie** ($\lambda=240, 254, 365 \text{ nm}$)

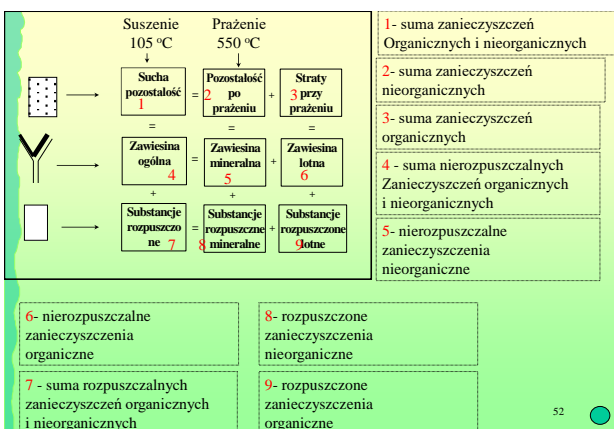
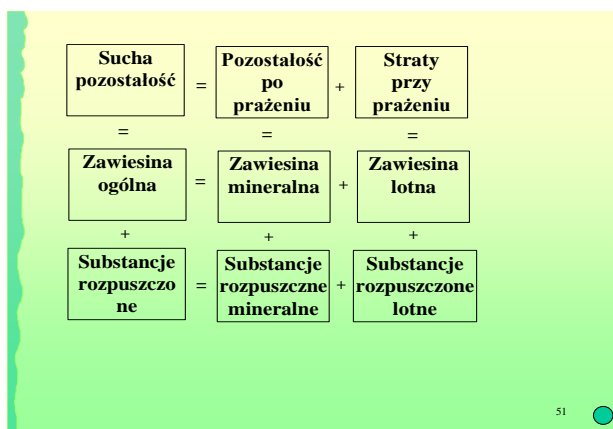
48



Metody oznaczania zanieczyszczeń organicznych

Pozostałość po prażeniu

Próbkę wody odparowuje się do sucha i następnie wypraża w temperaturze 550 °C. Związki organiczne spalają się, co powoduje ubytek masy. W czasie prażenia podlegają rozkładowi lub utleniają się także niektóre związki nieorganiczne w związku z czym jest to tylko przybliżona metoda oznaczania sumarycznej ilości związków organicznych.



Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT (BOD – Biological Oxygen Demand)

Związki organiczne w warunkach tlenowych w obecności substancji pokarmowych i przy udziale mikroorganizmów rozkładają się biochemicznie. Ostatecznym produktem rozkładu są związki nieorganiczne. Miarą zawartości związków organicznych jest zużycie tlenu. Zwykle mierzy się BZT₅, tj. zużycie tlenu przez okres 5 dób w temperaturze 20 °C. Metoda pozwala określić zawartość związków łatwo rozkładalnych. Pomiar BZT₅ jest przybliżoną metodą oznaczania związków organicznych.

BZT₅ dla czystych wód wynosi zwykle kilka mgO₂/dm³, dla wód zanieczyszczonych – kilkadziesiąt mgO₂/dm³, a dla ścieków przyjmuje wartości rzędu kilkuset mgO₂/dm³ i więcej.

Pomiar indywidualnych związków organicznych

Istotne znaczenie w wodach powierzchniowych ma kilkaset związków organicznych, które występują w stężeniach wykrywalnych i znaczących z punktu widzenia ekologicznego i sanitarnego. Najczęściej stosowane do oznaczania indywidualnych związków organicznych są: chromatografia gazowa (GC), wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), spektrometria masowa (MS) i metody spektrofotometryczne.

61



Substancje nieorganiczne w wodach.

62

Fizyczno-chemiczne właściwości wody związane z występowaniem domieszek i zanieczyszczeń nieorganicznych

Potencjał redox, Kompleksy,
Rozpuszczalność, Odczyn,
Układ węglanowy, Twardość,
Temperatura, Mętność,
Barwa, Przewodność elektrolityczna,
Zapach.



63

Potencjał redox

Reakcje redox (utleniająco-redukujące) odgrywają istotną rolę w wielu procesach zachodzących w wodach naturalnych.

Przemiany związków zawierających węgiel, azot, siarkę, żelazo i mangan w znacznym stopniu są reakcjami redox.

Pierwiastki występują w wodach na różnych stopniach utlenienia, z czym związane są ich różne właściwości (toksyczność, zdolność do hydrolizy, skłonność tworzenia nierozpuszczalnych związków itp.)



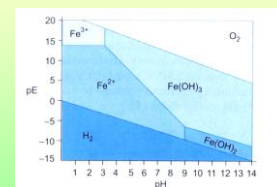
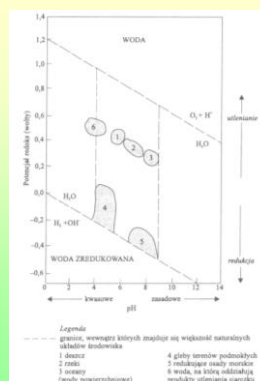
64

W zbiornikach wodnych możemy wyróżnić trzy strefy:

1. Strefa aerobowa (tlenowa) - dobre napowietrzenie powoduje, że większość związków powinna być w najwyższych stopniach utlenienia
2. Strefa anaerobowa (beztlenowa) - brak tlenu, występują warunki redukcyjne (anoksydacyjne) SO_4^{2-} są redukowane do H_2S , związki organiczne do metanu,
3. strefa przejściowa - może zachodzić zarówno utlenianie (NH_4^+ do NO_3^-) lub redukcja (NO_3^- do N_2 lub NH_4^+)



65



66

Kompleksy

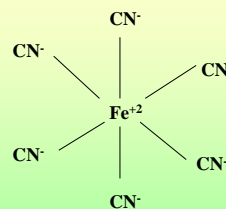


Tworzenie kompleksów odgrywa istotną rolę w chemii wód naturalnych. W jego wyniku zmieniają się formy występowania substancji w wodzie, głównie metali.

Przy powstawaniu kompleksów zmniejsza się stężenie wolnych jonów metali.

Związek kompleksowy składa się z jednego lub więcej centralnych atomów lub jonów (np. metali) połączonych z innymi jonami lub cząsteczkami zwanymi ligandami

67



Jon kompleksowy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

68

Rozpuszczalność



Substancje wprowadzone do wody mogą znajdować się w niej jako:

- zawiesiny ($>0,1/0,5/1 \mu\text{m}$)
- koloidy (1 nm – 100 (500, 1000) nm)
(wg IUPAC 1 nm – 1 μm)
- roztwór ($< 1 \text{ nm}$ [10Å])

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$$

Kolejne przedrostki jednostek miar układu SI

deka • hekto • kilo • mega • giga • tera • peta • eksa • zetta • jotta
decy • centy • mili • mikro • nano • piko • femto • atto • zepto • jokto

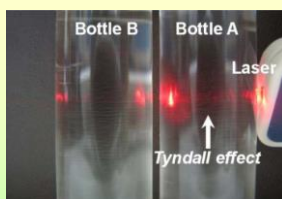
69

Koloidy



Źródło: http://bio1151b.nicerweb.com/Locked/media/ch0303_iron-oxide_colloid.jpg

70



Właściwość	Roztwór	Koloid	Zawiesina
Typ cząstek	Jony, małe molekuly	Duże molekuly, cząstki	Duże cząstki
Rozmiar cząstek	$< 1 \text{ nm}$	1 - 100 nm	$> 100 \text{ nm}$
Efekt Tyndalla	Nie	Tak	Tak

71

Faza rozproszona w układzie koloidalnym może, na swojej powierzchni, adsorbować elektrycznie naładowane cząstki (jony).

Adsorpcji mogą ulegać aniony lub kationy nadając cząstce koloidalnej ładunek dodatni lub ujemny.

Podobnie jak odpychają się ładunki ładunki jednoimienne tak odpychają się jednakowo naładowane cząstki koloidalne. W połączeniu z ruchami Browna zwiększa to trwałość układu koloidalnego.

72

Odczyn

Odczyn wody ma istotne znaczenie dla organizmów żywych i dla gospodarczego użytkowania wody. W wodach zbyt kwaśnych lub zbyt alkalicznych zamiera życie biologiczne. Przykładem tego mogą być niektóre jeziora w Szwecji. Ich woda jest klarowna, czysta i całkowicie pozbawiona żywych organizmów.

Niski odczyn przyspiesza korozję metali, powoduje także wymywanie metali ciężkich z osadów dennych.

73

Odczyn roztworu określa stężenie, a ściślej **aktywność jonów wodorowych** wyrażoną w gramorównoważnikach na litr

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$[\text{H}^+]$ – stężenie/aktywność jonów H^+ mol/dm³

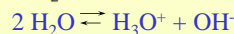
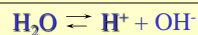
74

Zmienność wartości liczbowych różnych stałych oraz niemożność dokładnego obliczenia współczynników aktywności uniemożliwia dokładne obliczenie wartości pH. Powszechnie znany wzór (z logarytmem) jest zaledwie przybliżonym sposobem *oszacowania* pH.

Oficjalną definicją pH wg IUPAC jest:

pH jest to odczyt ze skali pH-metru, którego elektrody zanurzone są w badanym roztworze. pH-metr uprzednio powinien być wykalibrowany przy użyciu międzynarodowych wzorcowych roztworów buforowych.

75



stopień dysocjacji $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-9}$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

dla $T=22^\circ\text{C}$ $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ (stała dysocjacji)

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} \text{ (przy danej } T)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ [g/dm}^3\text{]} / 18 \text{ [g/mol]} = 55,56 \text{ mol/dm}^3$$

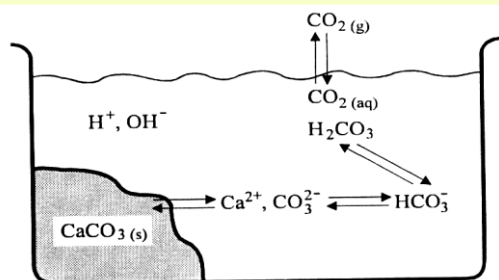
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

76

Układ węglanowy



Układ węglanowy ma ogromne znaczenie dla środowiska wodnego. Układ ten buforuje naturalne wody wpływając na ich odczyn. Poszczególne formy uczestniczą w wielu reakcjach zachodzących w wodach np. fotosyntezie, respiracji, rozpuszczaniu i wytrącaniu ciał stałych w biochemicznym rozkładzie związków organicznych

78

Twardość

Twardość wody jest pojęciem umownym, określającym zawartość w wodzie kationów dwuwartościowych, głównie wapnia i magnezu.



79

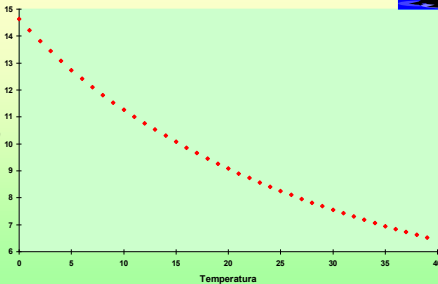
Temperatura

Temperatura wody ma istotny wpływ na biocenozę wód i na przebieg procesów chemicznych w wodzie. Każdy organizm ma swoisty zakres temperatur, w którym może się normalnie rozwijać.

Wyższa temperatura wody zwiększa toksyczność wielu substancji a jednocześnie zwiększa wrażliwość organizmów wodnych na ich działanie.

80

Słężenie tlenu
mg/l



81

Mętność

Mętność wody powodowana jest przez obecność w niej cząstek zawieszonych, które rozpraszają i absorbują promieniowanie świetlne. Cząstki te mogą być różnej wielkości, od cząstek koloidalnych do grubych zawiesin. Większość cząstek powodujących mętność ma w zasadzie charakter mineralny, chociaż czasami mogą przeważać substancje organiczne.

Mętność wody ma szczególne znaczenie w głębszych zbiornikach, gdzie od tej cechy zależy głębokość, na którą przenika światło słoneczne.

82

Barwa

Woda zabarwia się przy kontakcie z odpadami organicznymi (liście, drewno) oraz produktami ich rozkładu. Barwa wody może być też powodowana przez dopływ ścieków przemysłowych lub rezultatem obecności żelaza, manganu a także planktonu.

W ostatnich badaniach stwierdzono zależność między barwą wody a zdolnością tworzenia haloformów w procesie chlorowania wody.

83

Przewodność elektrolityczna

Przewodność elektrolityczna roztworu wodnego jest to jego zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Prąd elektryczny jest przenoszony w roztworze przez ruch jonów. Im słężenie jonów wyższe tym wyższa jest przewodność.

Przewodność właściwa czystej wody wynosi 0,038 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Poziom przewodności określa stopień zanieczyszczenia wody substancjami mineralnymi.

Przewodność właściwa wód powierzchniowych waha się przeciętnie 50-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

84

Zapach



Zapach wody jest powodowany obecnością substancji chemicznych działających na organ powonienia człowieka. Większość substancji organicznych i część związków nieorganicznych ma charakterystyczny zapach.

Przykładem występowania przykrego zapachu jest siarkowodór, często obecny w wodach podziemnych, w ściekach, a czasem nawet w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych.

Zapach wody ma istotne znaczenie przy spożywaniu wody do picia.

85

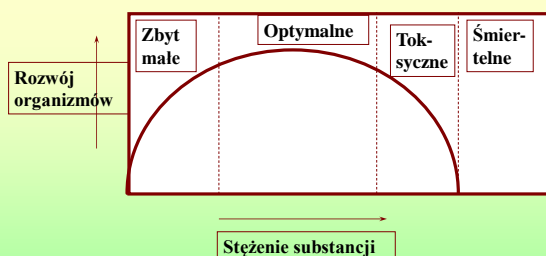
Oddziaływanie substancji* na środowisko wodne



*wg Prawa ochrony środowiska (Dz. U. 2001 r. Nr 62 poz. 627, tekst jednolity Dz. U. 2018 poz. 799)

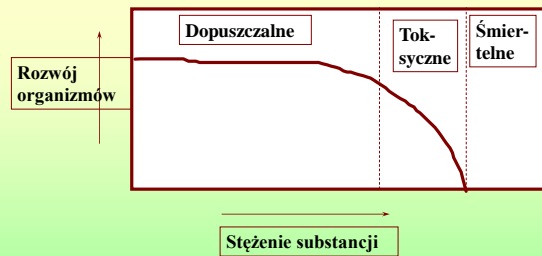
„*pierwiastki chemiczne oraz ich związki, mieszaniny lub roztwory występujące w środowisku lub powstałe w wyniku działalności człowieka*”

86



Działanie substancji na organizmy wodne - substancje potrzebne

87



Działanie substancji na organizmy wodne - substancje nieistotne dla organizmów

88

Toksyczność ostra – szkodliwe zmiany w organizmach testowych wywołane oddziaływaniem związku chemicznego w krótkim czasie ekspozycji (do 96 godzin).

Toksyczność chroniczna - szkodliwe zmiany w organizmach testowych wywołane oddziaływaniem związku chemicznego w dłuższym czasie. Obserwacje polegają na ocenie zmian aktywności fizjologicznej (przy stężeniach subletalnych).

LC – (*lethal concentration*) – stężenie śmiertelne powodujące śmierć określonej części (w %) populacji w odniesieniu do czasu trwania ekspozycji np. LC₅₀-3h (50% populacji ginie po 3 godzinach)

EC – (*effect concentration*) – stężenie efektywne – stężenie toksykanta powodujące powstanie jakichkolwiek zmian w organizmach testowych. Jako wynik podawane jest stężenie hamujące w 50% dany proces fizjologiczny w odniesieniu do czasu trwania ekspozycji np. EC50-10h

89

NOEC – (*no observed effect concentration*) – najwyższe stężenie toksykanta, które w określonym czasie trwania badań nie powoduje żadnych spostrzegalnych zmian w organizmach testowych.

LOEC – (*lowest observed effect concentration*) najniższe stężenie toksykanta, które w określonym czasie trwania badań toksyczności chronicznej lub subchronicznej, wywołuje zmiany w organizmach testowych.

IC – (*inhibition concentration*) – stężenie inhibicyjne – powoduje obniżenie o określony procent aktywności fizjologicznej organizmów testowych w badaniach subletalnych (np. IC25)

90

Toksyczność różnych grup związków nieorganicznych (na przykładzie ryb)



Jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup trucizn dla ryb stanowią sole różnych metali.

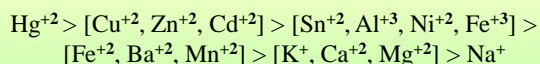
Są one bardzo toksyczne i przez długi czas utrzymują się w zbiornikach.

Ich źródłem są najczęściej ścieki przemysłowe.

Większość tych soli stanowi proste związki nieorganiczne, których trujące działanie może być spowodowane anionem bądź kationem lub też fizykochemiczną właściwością soli.

91

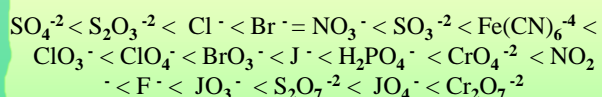
Uszeregowanie kationów zgodnie z malejącą toksycznością dla niektórych gatunków ryb:



Wyjątkowo wysoka toksyczność różnych soli metali ciężkich stwierdzana jest szczególnie w wodzie słodkiej.

92

Szereg wybranych anionów według wzrastającej toksyczności (dla niektórych bakterii)



93

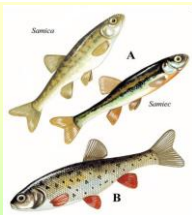
Synergizm i antagonizm trucizn



Synergizm jest to zjawisko, w którym efekt działania mieszaniny jest wyższy od efektu każdego jej składnika oddzielnie.

Jeżeli dwie substancje działają w przeciwnych kierunkach i w wyniku tego biologiczna aktywność mieszaniny jest mniejsza niż biologiczna aktywność najbardziej aktywnego składnika to mówimy o antagonizmie.

94



A) Potokowa,
B) Przekopowa

Jednym z najbardziej obrazowych przykładów występowania synergizmu pomiędzy solami metali ciężkich jest cynk i miedź.

Strzebla może wytrzymać do 8 godzin stężenie cynku 8 mg/l i miedzi 0,2 mg/l. W przypadku gdy metale te występują razem ryby giną przy stężeniu cynku 1 mg/l i miedzi 0,025 mg/l (toksyczność zwiększa się ośmiokrotnie)

95

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA
z dnia 4 października 2002 r.
w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych.
(Dz. U. Nr 176, poz. 1455)

Dopuszczalne stężenie miedzi rozpuszczonej w wodzie, mg/l Cu	Twardość wody w mg/l CaCO ₃			
	10	50	100	300
	0,005	0,022	0,04	0,112

96



Dopuszczalne stężenie cynku w mg/l Zn	Twardość wody w mg/l CaCO ₃			
	10	50	100	500
w wodach dla ryb łososiowatych nie więcej niż:	0,03	0,2	0,3	0,5
w wodach dla ryb karpiowatych nie więcej niż:	0,3	0,7	1,0	2,0

97

Li

masa atomowa 6,94
liczba atomowa 3



Rzeczyszczenie	1000 kg wody morskiej zawiera 200 mg litu
Pochodzenie	z produkcji szkła, lekarstw, tworzyw sztucznych, SPC, dezynfekcji wody, paliw i smarów rakietowych
Występowanie	małe stężenia w wodach powierzchniowych 1 - 500 µg/dm ³ (jako Li ⁺)
Działanie	w stężeniach pow 100 µg/dm ³ może być toksyczny dla roślin

98

Na

masa atomowa 22,99
liczba atomowa 11



Rzeczyszczenie	2,6% skorupy ziemskiej
Pochodzenie	sól kuchenna, przemysł chemiczny, odmrażanie dróg, wody kopalniane
Występowanie	w wodach śródlądowych zwykle w stężeniach od dziesiątych części mg/dm ³ do kilkudziesięciu mg/dm ³
Działanie	jest pierwiastkiem niezbędnym do życia, duże dawki Na są szkodliwe a nawet toksyczne

99

K

masa atomowa 39,10
liczba atomowa 19



Rzeczyszczenie	2,4% skorupy ziemskiej
Pochodzenie	splywy z pól uprawnych, ścieki przemysłowe i miejskie, wody kopalniane
Występowanie	występuje powszechnie w wodach powierzchniowych, jego stężenie jest 4-20 razy mniejsze niż stężenie sodu
Działanie	stężenie potasu jest rzadko limitowane, w wodzie do picia dopuszcza się 10-12 mg/dm ³

100

Cu

masa atomowa 63,55
liczba atomowa 29



Rzeczyszczenie	1000 kg wody morskiej zawiera 3 mg miedzi
Pochodzenie	produkcja stopów, produkcja katalizatorów, przemysł elektrotechniczny, pigmenty, fungicydy
Występowanie	naturalne stężenie miedzi w wodach powierzchniowych wynosi ok. 2 µg/dm ³
Działanie	miedź w małych ilościach jest niezbędnym składnikiem wzrostu, hamuje wzrost roślin wodnych przy stęż. > 100 µg/dm ³ , tylko rtęć jest dla roślin bardziej toksyczna

101

Ag

masa atomowa 107,88
liczba atomowa 47



Rzeczyszczenie	1000 kg wody morskiej zawiera 0,3 mg srebra
Pochodzenie	fotografia, produkcja monet, wyroby jubilerskie, niektóre wody kopalniane
Występowanie	w wodach powierzchniowych na poziomie 0 - 5 µg/dm ³
Działanie	srebro nie jest uznane jako pierwiastek niezbędny do życia, działa bakterioobójczo, w stężeniach pow. 0,5 mg/dm ³ może powodować zmiany w wątrobie i nerkach człowieka

102

Be

masa atomowa 9,01
liczba atomowa 4



Rozpowszechnienie	0,0001% powłoki ziemi
Pochodzenie	produkcja stopów i lamp fluorescencyjnych, produkcja paliw rakietowych
Występowanie	w wodach powierzchniowych na poziomie 0 - 1,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Działanie	Beryl jest toksyczny, duże dawki powodują śmierć, dopuszczalne stężenia dla wód miękkich 11 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 1100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla wód twardych

103

Mg

masa atomowa 24,30
liczba atomowa 12



Rozpowszechnienie	1,9% w skorupie ziemskiej
Pochodzenie	wymywanie ze skal, ścieki z produkcji sody,
Występowanie	w wodach powierzchniowych śródlądowych na poziomie do 40 mg/dm^3
Działanie	powoduje twardość wody, w małych stężeniach jest nieszkodliwy, standardy WHO zalecają 50 mg/dm^3 (max 150 mg/dm^3). W Polsce w wodzie pitnej 30-125 mg/dm^3

104

Ca

masa atomowa 40,8
liczba atomowa 20



Rozpowszechnienie	3,4% w skorupie ziemskiej
Pochodzenie	budownictwo, wymywanie ze skal, przemysł papirniczy i cukrowniczy, uzdatnianie wody, neutralizacja ścieków
Występowanie	w wodach powierzchniowych jest głównym kationem, jego stężenie może wynosić kilkaset mg/dm^3
Działanie	powoduje twardość wody, zalecana zawartość w wodzie pitnej 100 mg/dm^3 (max 250 mg/dm^3)

105

Sr

masa atomowa 87,63
liczba atomowa 38



Rozpowszechnienie	0,008% w skorupie ziemskiej
Pochodzenie	wymywanie skal, w niewielkim stopniu z metalurgii żelaznej, ceramiki, farmaceutyków, środków pirotechnicznych
Występowanie	w polskich rzekach 0,30 - 0,70 mg/dm^3
Działanie	małe stężenia mogą być korzystne dla zwierząt, duże stężenia są toksyczne, zawartość w wodzie pitnej na ogół nie jest normowana

106

Ba

masa atomowa 137,34
liczba atomowa 56



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 20 mg baru
Pochodzenie	produkcja farb, pirotechnika, przemysł papirniczy, ceramiczny i chemiczny, wody kopalniane
Występowanie	powszechny składnik wody powierzchniowej, ale w niedużych stężeniach (kilkadziesiąt $\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
Działanie	w małych ilościach nieszkodliwy, całkowity brak baru powoduje ograniczenie rozwoju zwierząt, dawka pow. 500 mg baru może być śmiertelna dla człowieka

107

Zn

masa atomowa 65,38
liczba atomowa 30



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 10 mg cynku
Pochodzenie	produkcja farb, stopów, pigmentów, leków, kosmetyków, powłoki antykorozyjne
Występowanie	w wodach polskich rzek występuje na poziomie 50 - 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Działanie	w małych ilościach jest potrzebny do wzrostu, w wyższych stężeniach jest szkodliwy, wartość graniczna dla wód o dobrym stanie ekologicznym wynosi 1 mg/dm^3

108

Cd

masa atomowa 112,4
liczba atomowa 48



Rozpowszechnienie	0,01 – 2 mg/kg w glebach
Pochodzenie	pokrywanie powierzchni metalowych, produkcja farb, tworzyw sztucznych, baterii, fungicydów, ścieki z kopalni i hut kadmu, spalanie olejów, opon samochodowych i tworzyw sztucznych
Występowanie	w wodach nie zanieczyszczonych występuje na poziomie 0,15 µg/dm ³
Działanie	jest pierwiastkiem silnie toksycznym, kumuluje się w organizmach żywych, dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 5 µg/dm ³

109

Hg

masa atomowa 200,93
liczba atomowa 80



Rozpowszechnienie	W systemach wodnych, powyżej 90% Hg jest związane z osadami (wody czyste 0,01 – 0,2 mg/kg, wody zanieczyszczone 1 - 2000 mg/kg)
Pochodzenie	przemysł elektrotechniczny, fotograficzny, chemiczny i farmaceutyczny, spalanie węgla i ropy naftowej
Występowanie	przeciętne stężenie wynosi 1 µg/dm ³
Działanie	wykazuje dużą toksyczność w stosunku do organizmów wodnych, jest silnie trująca dla roślin) dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 1 µg/dm ³

110

Al

masa atomowa 26,98
liczba atomowa 30



Rozpowszechnienie	8,3% skorupy ziemskiej
Pochodzenie	produkcja urządzeń w przemyśle chemicznym, spalanie węgla, ścieki z hut aluminium
Występowanie	występuje w małych stężeniach w wodach powierzchniowych - do 1 mg/dm ³
Działanie	nie jest najprawdopodobniej pierwiastkiem niezbędnym do życia, pewne ilości pozostające w wodzie pitnej nie są szkodliwe dla człowieka, wg zaleceń WHO stężenie glinu w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 0,2 mg/dm ³

111

Si

masa atomowa 28,09
liczba atomowa 14



Rozpowszechnienie	27,2 % skorupy ziemskiej
Pochodzenie	przemysł szklarski, ceramiczny i cementowy, elektronika, produkcja mydeł, konserwacja, wymywanie ze skal
Występowanie	większość wód powierzchniowych wykazuje stężenie krzemu poniżej 5 mg/dm ³
Działanie	związki krzemu nie są szkodliwe dla roślin i zwierząt

112

Pb

masa atomowa 207,2
liczba atomowa 82



Rozpowszechnienie	powszechny w skorupie ziemskiej (zawartość w glebach 0,1-200 mg/kg)
Pochodzenie	produkcja amunicji, pigmentów, farb, akumulatorów, dodatków do benzyn,
Występowanie	w wodach nie zanieczyszczonych stężenie ołowiu jest mniejsze od 3 µg/dm ³ - wyższe występuje w pobliżu dróg
Działanie	toksyczne są rozpuszczalne formy ołowiu, ołów działa toksycznie na organizm człowieka, dopuszczalne stężenie ołowiu w wodzie pitnej wynosi 25 (do 2013r.) i 10 (od 2014r.) µg/dm ³

113

N

masa atomowa 14,0
liczba atomowa 7

P

masa atomowa 30,97
liczba atomowa 15

O

masa atomowa 16,00
liczba atomowa 8

C

masa atomowa 12,01
liczba atomowa 6

114

As

masa atomowa 74,92
liczba atomowa 33



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 3 mg arsenu
Pochodzenie	medycyna, metalurgia, pirotechnika, przemysł garbarski, środki ochrony roślin
Występowanie	stężenie arsenu w wodzie rzek może wynosić do 230 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Działanie	związki arsenu są uznawane za toksyczne, jednak w określonych dawkach są stosowane w medycynie, dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

115

S

masa atomowa 32,07
liczba atomowa 16



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 900 g siarki
Pochodzenie	spalanie paliw, wulkany, produkcja związków siarki,
Występowanie	siarczany są anionem powszechnie występującym w wodach, ich stężenie wynosi zwykle 10-80 mg/dm^3
Działanie	siarczany w stężeniach przeciętnie występujących w wodach nie mają znaczenia sanitarnego, przy wysokich stężeniach mogą zmienić smak wody, dopuszczalne stężenie siarczianów w wodzie pitnej wynosi 250 mg/dm^3

116

Cr

masa atomowa 51,996
liczba atomowa 24



Rozpowszechnienie	0,037 % skorupy ziemskiej
Pochodzenie	produkcja stopów żelaza, pigmentów, fungicydów, przemysł tekstylny, garbarski, spalanie węgla
Występowanie	rzadko spotyka się w wodach stężenia przekraczające 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Działanie	chrom w małych ilościach jest pierwiastkiem istotnym dla życia roślin i zwierząt, w dużych stężeniach jest toksyczny, dopuszczalne stężenie chromu w wodzie pitnej 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

117

F

masa atomowa 18,99
liczba atomowa 9



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 1,3 g fluoru
Pochodzenie	produkcja aluminium, nawozów fosforowych, teflonu, CFC (Chlorofluorowęglowodory to związki takie jak np. CFC13 lub CF2Cl2 -potocznie nazywane są freonami)
Występowanie	występują w wodach zwykle w stężeniach od dziesiątych części do 1 mg/dm^3
Działanie	fluor powszechnie występuje w organizmach roślinnych i zwierzęcych, w dużych stężeniach (pow 2,5 mg/dm^3) jest szkodliwy, dopuszczalne stężenie fluorków w wodzie pitnej 1,5 mg/dm^3

118

Cl

masa atomowa 35,45
liczba atomowa 17



Rozpowszechnienie	1000 kg wody morskiej zawiera 19,35 kg chloru
Pochodzenie	NaCl, wymywanie skal i gleb, wody kopalniane, ścieki komunalne i przemysłowe,
Występowanie	podstawowy anion (Cl ⁻) w wodach powierzchniowych, występuje w stężeniach od kilkunastu do ponad tysiąca mg/dm^3
Działanie	chlorki powszechnie występują w organizmach roślinnych i zwierzęcych, są niezbędne dla organizmu człowieka, dopuszczalne stężenie chlorków w wodzie pitnej wynosi 250 mg/dm^3

119

Mn

masa atomowa 54,94
liczba atomowa 25



Rozpowszechnienie	0,08% w skorupie ziemskiej
Pochodzenie	wymywanie skal i gleb, kopalnie i zakłady hutnicze przetwarzające mangan, spalanie węgla i benzyny
Występowanie	występuje powszechnie w wodach powierzchniowych, występuje w stężeniach rzadko przekraczających 1 mg/dm^3
Działanie	mangan jest niezbędnym pierwiastkiem do życia roślin i zwierząt, duże dawki manganu są toksyczne dla organizmów żywych, dopuszczalne stężenie manganu w wodzie pitnej wynosi 0,05 mg/dm^3

120

Fe

masa atomowa 55,85
liczba atomowa 33



Rozpowszczenie	5,6% w skorupie ziemskiej
Pochodzenie	wymywanie skal i gleb, wody kopalniane, trawialnie, galwanizernie, zakłady hutnicze i metalurgiczne
Występowanie	występuje powszechnie w wodach naturalnych, w wodach powierzchniowych jego stężenie na ogół nie przekracza kilku mg/dm ³
Działanie	żelazo jest pierwiastkiem niezbędnym do normalnego rozwoju organizmów żywych, bardzo duże stężenia żelaza mogą powodować zaburzenia wzrostu roślin, dopuszczalne stężenie żelaza w wodzie pitnej 0,2 mg/dm ³

