

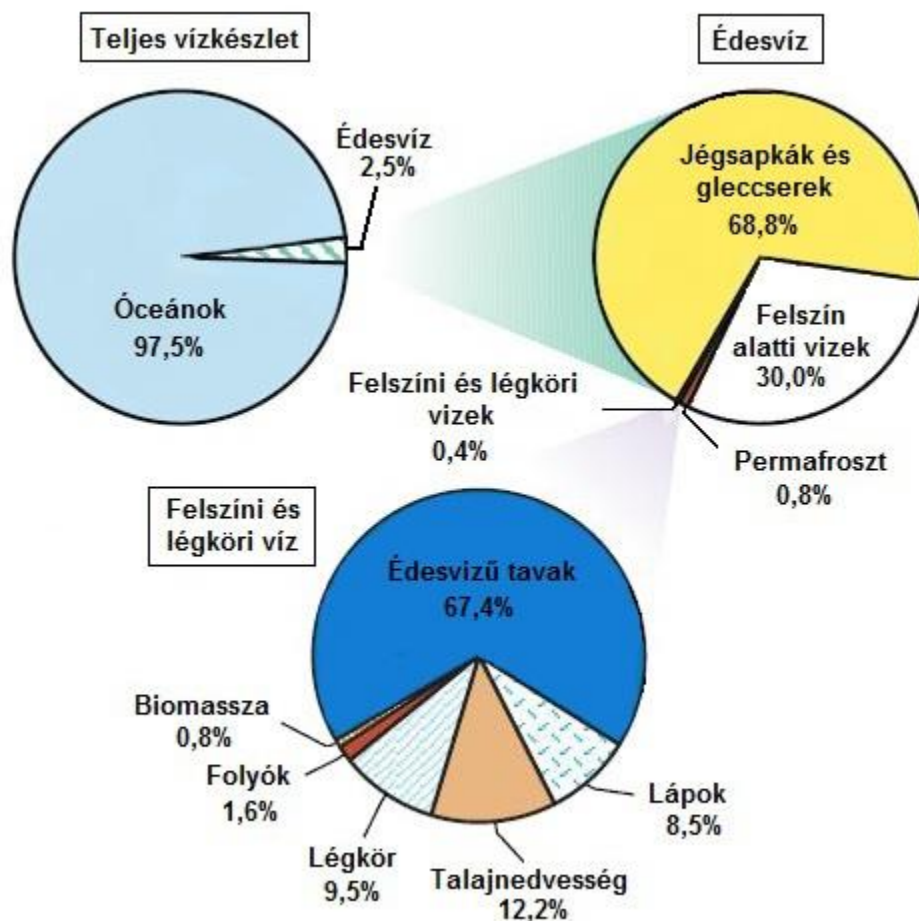
A HIDROSZFÉRA KÉMIÁJA

Tananyag a licenszvizsgára

| | |
|--------------------------------------|----|
| Bevezető | 1 |
| 1. A vízmolekula tulajdonságai | 2 |
| 2. A víz lúgossága | 4 |
| 3. A víz redoxpotenciálja | 5 |
| 4. A vízben oldott anyagok | 7 |
| 4.1. Gázok..... | 7 |
| 4.2. Ásványi anyagok | 10 |
| 4.3. Szerves anyagok | 18 |

Bevezető

A víz az egyik legelterjedtebb vegyület a Földön. A Föld felületének közel 71%-át borítják az óceánok, melyek a bolygó teljes vízkészletének 97%-át teszik ki. A megmaradt 3%-ot az ún. „édesvizek” képezik, amelyeknek a százalékos eloszlása az 1. ábrán látható. „Édesvíznek” tekintjük azt a vizet, amelynek az ásványianyag-tartalma nem haladja meg a 0,5‰-et. Az ilyen vizeket kis sótartalmú vizeknek is nevezzük.



1. ábra. A vízkészlet eloszlása a Földön (forrás: Energy Vision Update 2009 – Thirsty Energy: Water and Energy in the 21st Century, World Economic Forum, 2008)

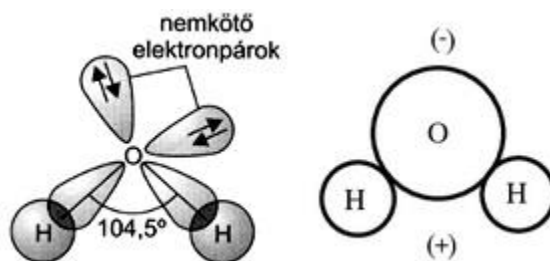
A felszíni vizek számos oldott anyagot tartalmaznak (sókat, szerves anyagokat, gázokat). Az óceánok, tengerek és a felszíni kis sótartalmú vizek ásványianyag-tartalma nemcsak a mennyiségben különbözik, hanem az ionok arányában is. Az 1. táblázat tartalmazza a kétféle víztípus ásványi anyagainak százalékos megoszlását.

1. táblázat. A felszíni édesvizek és a tengervíz ásványi anyagainak tömegszázalékos megoszlása

| Ion | „Édesvíz” | Tengervíz |
|--------------------|-----------|-----------|
| Ca^{2+} | 18 | 1 |
| Mg^{2+} | 4 | 4 |
| Na^+ | 4 | 31 |
| K^+ | 1 | 1 |
| Cl^- | 7 | 55 |
| SO_4^{2-} | 10 | 8 |
| HCO_3^- | 54 | 0,4 |
| NO_3^- | 2 | – |

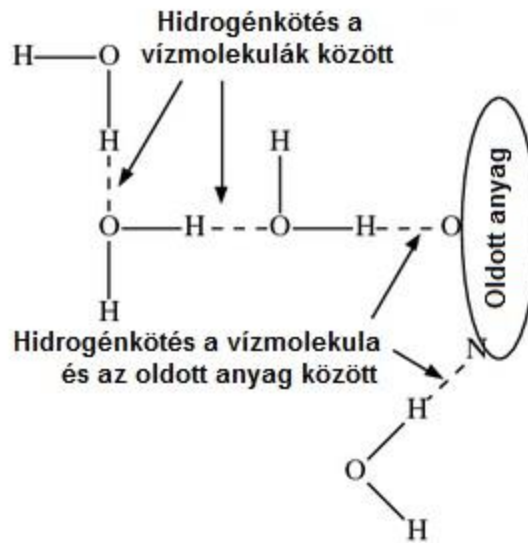
1. A vízmolekula tulajdonságai

A víz tulajdonságait a molekula szerkezetén keresztül értjük meg. A vízmolekulát két hidrogénatom és egy oxigénatom építi fel, a két hidrogénatom kovalens kötéssel kötődik az oxigénatomhoz. A három atom háromszöget alkot, a \widehat{HOH} szög mértéke $104,5^\circ$. Mivel az oxigénatom erősebben vonzza a kovalens kötésekben levő elektronokat, a molekula dipólusként viselkedik (2. ábra).

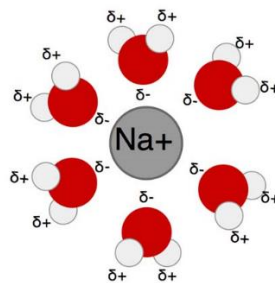


2. ábra. A vízmolekula szerkezete és dipólus jellege

A vízmolekula dipólus jellege messzemenő következményekkel jár a víz viselkedésére nézve. Egyik legfontosabb tulajdonsága a kitűnő oldóképesség. A víz ionos, poláros vegyületek oldószere, ugyanakkor a feloldott anyagokkal erős kölcsönhatásokat alakít ki (ion-dipól, dipól-dipól kölcsönhatásokat). Olyan molekulákkal, amelyek poláros nitrogént, oxigént vagy hidrogént tartalmaznak, hidrogénkötés is létrejöhethet (3. ábra). Hidrogénkötések alakulhatnak ki a kisebb molekulatömegű szerves vegyületekkel, illetve a koloid méretű molekula-aggregátumokkal. A vízben oldott ionok hidrátburokkal rendelkeznek, és ezt a hidrátburkot mozgásuk során magukkal viszik (4. ábra).



3. ábra. Hidrogénkötések a vízmolekulák és a szerves vegyületek között

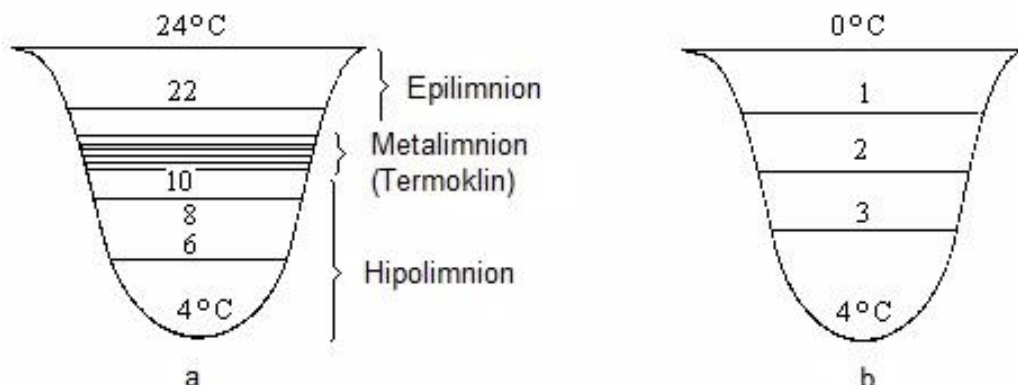


4. ábra. Ion-dipól kölcsönhatás az oldott ion és vízmolekulák között

A víznek nagy a hőkapacitása, aminek köszönhetően aránylag nagy mennyiségű hőt kell elnyelnie ahhoz, hogy hőmérséklete megemelkedjen, ugyanakkor nagy a párolgáshője is. Így egy nagyobb felületű víztestnek hőmérsékletet mérsékelő hatása van a környék légtömegére, a víz hőmérséklete nem változik meg hirtelen és nagymértékben, a vízi élőlények pedig rendszerint nincsenek kitéve hirtelen hőingadozások okozta stressznek.

A víz a legsűrűbb 4°C-on. A mély állóvizekben különböző hőmérsékletű rétegeket különíthetünk el, tehát a mélyebb tavakban, tengerekben és óceánokban mindig a legalsóbb vízréteg a 4°C-os. E fölött a vízréteg fölött alacsonyabb és magasabb hőmérsékletű vízréteg egyaránt elhelyezkedhet. Az állóvizekben három nagyobb vízréteget különíthetünk el: a felszín közeli réteget epilimnionnak, a középső réteget, melyben a hőmérséklet lefele haladva rohamosan csökken metalimnionnak vagy termoklinnak (hőmérsékleti váltórétegnek) nevezzük, a legalsóbb és egyben legsűrűbb réteget pedig hipolimnionnak (5. ábra). Az epilimnion hőmérséklete a légtömegek hőmérsékletét követi, nyáron a napsugárzás elnyelésével melegszik, így a melegebb és könnyebb epilimnion az alsóbb, hidegebb és sűrűbb vízrétegeken „úszik”. Télen a víztest rétegeinek hőmérséklete fentről lefele haladva 0°C-ról 4°C-ra növekszik. A felszíni rétegeknek kisebb a sűrűsége, mint az alsóbbaknak, ezért nem süllyednek alá, az alsóbb, melegebb rétegekben pedig a vízi élőlények a telet is átvészelhetik.

A víznek egy másik érdekes sajátossága az, hogy szilárd halmazállapotban jelentősen kisebb a sűrűsége, mint folyékony halmazállapotban, ezért a jég az állóvíz felszínén úszik.



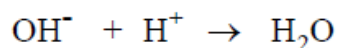
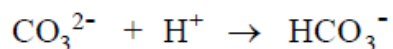
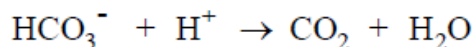
5. ábra. Mély állóvíz rétegzettsége: a. nyáron; b. télen.

A víz szokatlan hőmérséklet-sűrűség kapcsolatának másik következménye az, hogy a tavak vízrétegei egy évben egyszer vagy többször kicserélődnek, mérsékelt égövi tavak esetében rendszerint évente kétszer: tavasszal és ősszel. Amikor a nyári meleg epilimnion 4°C-ra hűl, az alsóbb, melegebb rétegeknél sűrűbbé válik, és alásüllyed, az alsóbb rétegek pedig a felszínre kerülnek. Tavasszal, olvadáskor, a 4°C-nál alacsonyabb hőmérsékletű epilimnion melegedni kezd, sűrűsége növekszik, és alásüllyed, a felszín felé irányítva az alsóbb, hidegebb és könnyebb vízrétegeket. A vízrétegek kicserélődésével a tó alsóbb rétegei több oxigénhez és tápanyaghoz jutnak.

2. A víz lúgossága

A víznek azon képessége, hogy semlegesíteni tudja a savakat.

A természetes vizekben a legfontosabb protonmegkötő (H^+ -iont megkötő) csoportok: HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- . A protonmegkötő folyamatok reakcióegyenletei a következők:



A lúgosság kifejezhető a következő összefüggéssel:

$$[\text{lúgosság}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H^+].$$

Tágabb értelemben protont kötnek meg a következő anionok: $[B(OH)_4]^-$, $H_3SiO_4^-$, HPO_4^{2-} , HS^- . Ezeknek a vegyületeknek a koncentrációja a természetes vizekben elhanyagolhatóan kicsi.

A **karbonátos lúgosság** egyenértékű egy erős sav azon mennyiségével, amely ahhoz szükséges, hogy a víz pH-ját 8,3 értékre állítsuk (OH^- és CO_3^{2-} mennyiség).

A **teljes lúgosság** egyenértékű egy erős sav azon mennyiségével, amely ahhoz szükséges, hogy a víz pH-ját 4,5 értékre állítsuk (OH^- , CO_3^{2-} és HCO_3^- mennyiség).

A lúgosságot $\mu\text{mol/l}$ H^+ -ionra szokták megadni, ugyanakkor a vízkezelési módszereket figyelembe véve megadják CaCO_3 mennyiségben is mg/l egységekben (2. táblázat).

2. táblázat. Vizek osztályozása a lúgosság alapján

| Savérzékenység | Proton akceptor ($\mu\text{mol/l H}^+$) | CaCO_3 (mg/l) |
|----------------|---|------------------------|
| Nagy | < 200 | <10 |
| Közepes | 200–400 | 10–20 |
| Alacsony | > 400 | > 20 |

A lúgosság nem egyenlő a lúgos kémhatással. Az előbbi a protonmegkötő anionok összességét jelenti, az utóbbi pedig a 7-nél nagyobb pH értékre, azaz nagyon kis mennyiségű H^+ jelenlétére utal. A 11-es pH értékű 0,001 M-os NaOH-oldat lúgossága 1000 $\mu\text{mol/l}$ (ugyanis 0,001 mol/l H^+ -iont képes megkötni), ugyanakkor a 8,34-es pH értékű 0,1 M-os HCO_3^- -oldat lúgossága 100 000 $\mu\text{mol/l}$. Egyes felszíni vizek lúgossága a 3. táblázatban látható.

3. táblázat. Néhány felszíni víz lúgosságának értékei

| Tavak | Proton akceptor ($\mu\text{mol/l H}^+$) | CaCO_3 (mg/l) |
|---------------------------|---|------------------------|
| Bajkál-tó (Oroszország) | 2080 | 104 |
| Rajna folyó (Németország) | 4500 | 225 |
| Ontario-tó (Kanada – USA) | 2200 | 110 |
| Viktória-tó (Uganda) | 1040 | 52 |

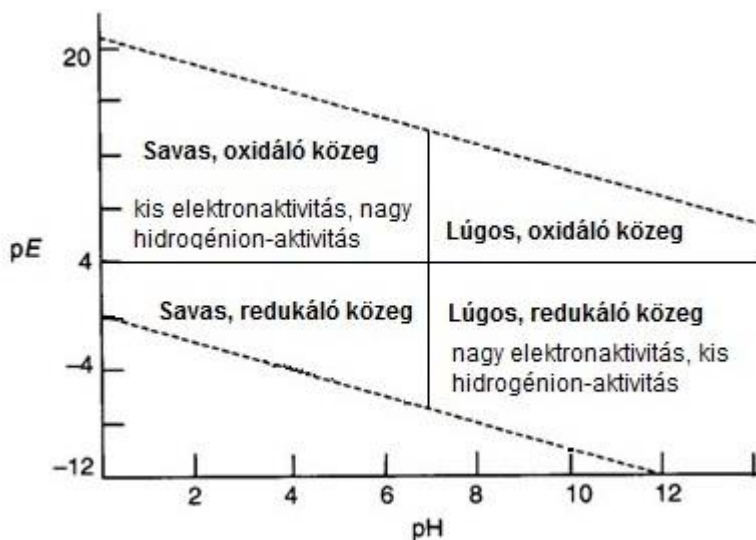
3. A víz redoxpotenciálja

A víz redoxpotenciálja információt szolgáltat a vizes közeg oxidáló vagy redukáló képességéről. Ennek ismeretében tudhatjuk, hogy a redox-egyensúlyok milyen irányba vannak eltolódva, illetve, hogy egy kémiai komponens oxidált és redukált formája milyen arányban van jelen a vízben. Egy rendszer oxidáló, illetve redukáló képességét kifejezhetjük a pE értékkel, ami analóg a savasságra-lúgosságra utaló pH értékkel. A pH a hidrogénion-aktivitás negatív tízes alapú logaritmus, a pE pedig az elektron-aktivitás negatív tízes alapú logaritmus:

$$\text{pE} = -\lg a_e.$$

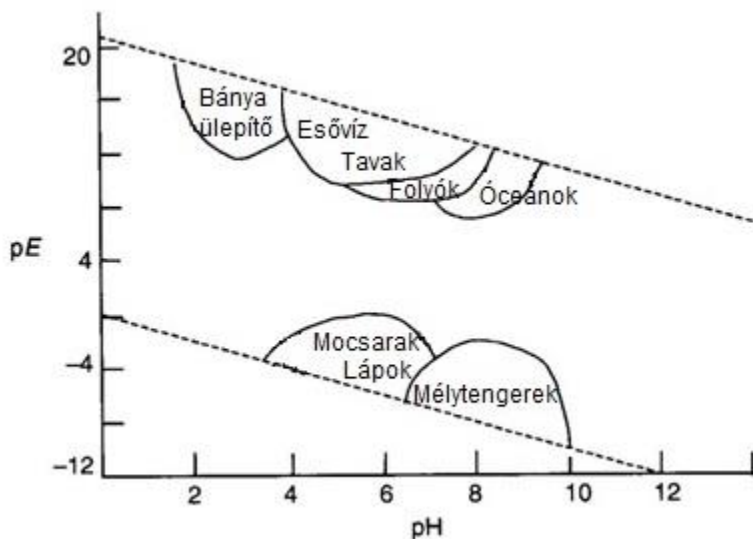
A valóságban a vízben nincs szabad H^+ vagy szabad e^- , ezek mindig erősen kötődnek vegyületcsoportokhoz, molekulákhoz. Ennek ellenére, a pH és pE fogalma nagyon hasznos lehet számunkra. A pH skála 0 és 14 érték között változik: a 7-es értéknél a $[H^+] = [OH^-]$; ha a $pH < 7$, a közeg savas, ugyanis a $[H^+] > [OH^-]$; ha a $pH > 7$, a közeg lúgos, ilyenkor a $[OH^-] > [H^+]$. Vizes közegben a pE skála általában -12 és 20 között változik. Ha a pE értéke egy nagy negatív szám, akkor nagy az elektronaktivitás, a közeg erősen redukáló jellegű. Ha a pE egy nagy értékű pozitív szám, akkor az elektronaktivitás kicsi, tehát a közeg erősen oxidáló jellegű.

Egy vízben oldott anyag kémiai viselkedésének leírására kétváltozós diagramokat használunk, úgynevezett pE-pH diagramokat (6. ábra). A vízszintes tengelyen látható a pH skála, a függőleges tengelyen pedig a pE skála.



6. ábra. A pE-pH diagram vizes közegre

Nagy hidrogénaktivitású vizek például a bányák ülepítői, amelyek savasak (a víz pH értéke alacsony). A nagy elektronaktivitású víz redukáló jellegű, a pE értéke pedig alacsony. Ilyen típusú vizek a tengerek mélyebb rétegei, a mocsarak és a lápok (7. ábra).

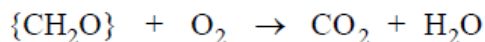


7. ábra. Víz típusok a pE-pH diagramon

4. A vízben oldott anyagok

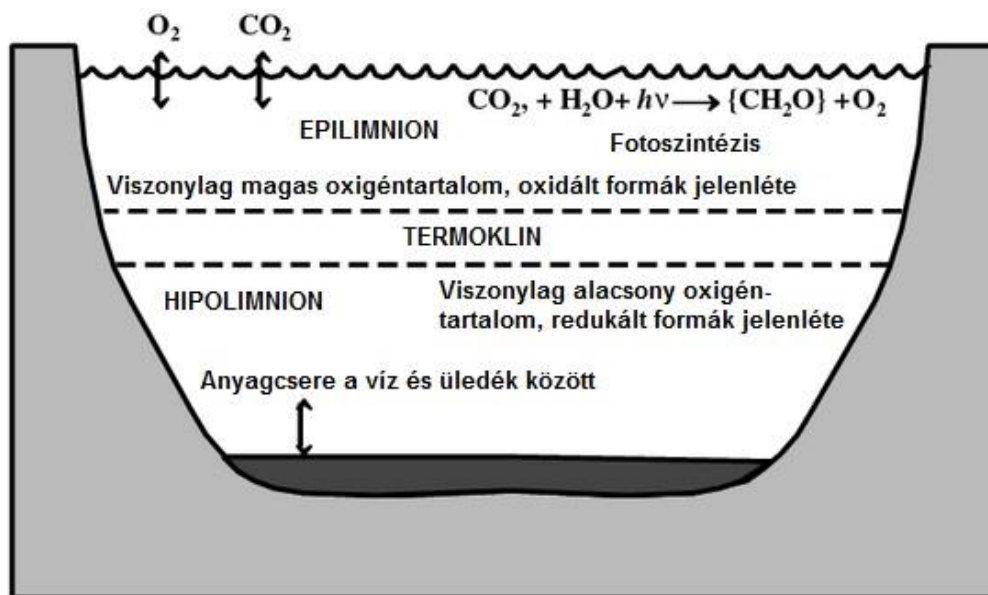
4.1. Gázok

A **vízben oldott oxigén** kulcsfontosságú a vízi élőlények számára. Legfontosabb forrása a légkör. Továbbá oxigént állítanak elő fotoszintézissel például a cianobaktériumok és az algák, de ennek jelentős részét fel is használják a metabolizmusuk során. Az oxigénnek szerepe van a vízben levő szerves anyagok oxidációjában, melynek általános reakcióegyenlete a következő:



Ha megnövekszik a szerves anyag mennyisége a vízben, az oxigén olyan mértékben elhasználódhat, hogy például a halak és a legtöbb vízi rovarlárva életét veszélyezteti.

Mivel a vizekben levő oxigén legjelentősebb forrása a légkör, a legnagyobb oxigéntartalommal rendelkeznek a legerősebb turbulens mozgással jellemezhető vizek, vagyis a sebes folyású patakok, folyók, illetve az esővíz. Állóvizek esetében a felső réteg a leggazdagabb oxigénben, lefele haladva a rétegek egyre szegényebbek oxigénben, és a közeg redukálónak válik (8. ábra).



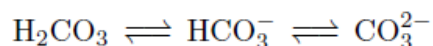
8. ábra. Az állóvizekben oldott O_2 és a közeg oxidáló képessége

Az oxigén oldhatósága a vízben alacsony, és függ a hőmérséklettől. Mivel az oxigén parciális nyomása a levegőben 0,21 atm, a vízben oldott mennyisége 25°C-on mindössze 8,3 mg/l. Ez az oxigénmennyiség 7,8 mg szerves anyag mikroorganizmusok általi oxidációja során elhasználódik. Amennyiben az oxigénnek nincs utánpótlása a légkörből, illetve a fotoszintézisből, beindulnak az anaerob folyamatok, az oxigénigényes élőlények pedig pusztulni kezdenek.

Az oxigén oldhatósága a legmagasabb a 0°C-os édesvízben, értéke 14,7 mg/l, a 35°C-os vízben pedig csupán 7,0 mg/l. A 0°C-os tengervízben, melynek sóartalma 35‰, az oxigén oldhatósága 11,2 mg/l, 25°C-on pedig 6,6 mg/l.

Fontos kémiai paraméter a vízben oldott szervesanyag-tartalom. Az össz-szervesanyag tartalmat a kémiai oxigénigénnyel (KOI) fejezzük ki, ami ekvivalens azzal az oxigénmennyiséggel, ami a szerves anyagok oxidálásához szükséges.

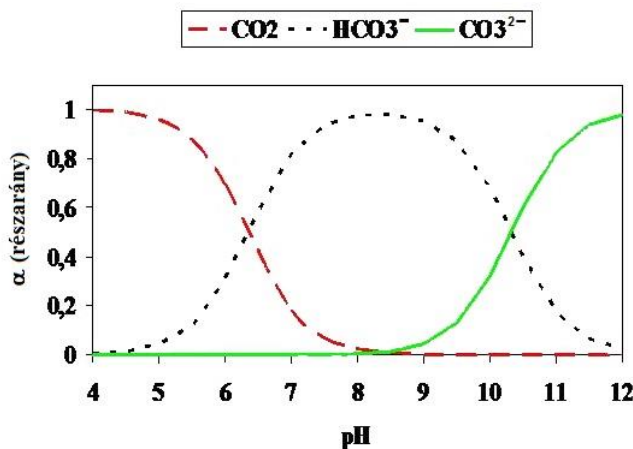
Az oxigénhez hasonlóan a vízben oldott CO_2 nagy jelentőséggel bír a vízben oldott ásványi anyagokra és a vízi szervezetekre nézve. A vízben való oldódás mellett a CO_2 reakcióba lép a vízzel, szénsavat eredményezve, melynek disszociációs termékei a hidrogénkarbonát-ion (HCO_3^-) és a karbonát-ion (CO_3^{2-}):



A szén-dioxid–szénsav egyensúlyi folyamat állandója viszonylag kis érték ($2 \cdot 10^{-3}$), ami azt jelenti, hogy a szén-dioxidnak csak nagyon kis hányada alakul át szénsavvá.

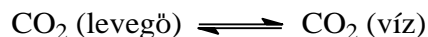


A szén-dioxidból származó disszociációs termékek mennyisége a vízben pH-függő. A 9. ábrán látható a különböző formák részaránya a pH függvényében: erősen savas közegben ($\text{pH} < 4$) kizárólag CO_2 van jelen, a hidrogén-karbonát jelen van 4 és 12 pH érték között, részaránya viszont a 8,3-as pH értéken maximális. A karbonát a vizekben csak 8,3 pH érték fölött jelenik meg a hidrogén-karbonát disszociációja következményeként, és 12 pH fölött kizárólagos formája a szervesetlen szénnek.



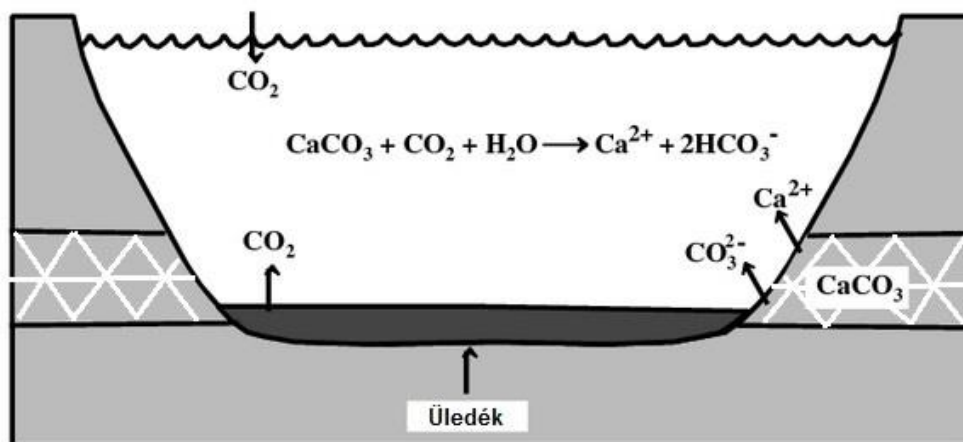
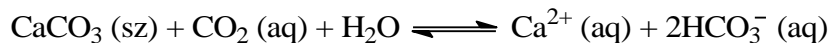
9. ábra. A szervesetlen szén formái a vizekben

A CO_2 -nak két fő forrása van a vizekben: a légkör és a szerves anyag mikrobiális lebontási folyamata. A légköri és a vízben oldott CO_2 között egyensúly áll fenn, ami azt jelenti, hogy a légkörben évről-évre növekedő CO_2 -mennyiség következtében a felszíni vizekbe is egyre több CO_2 oldódik.



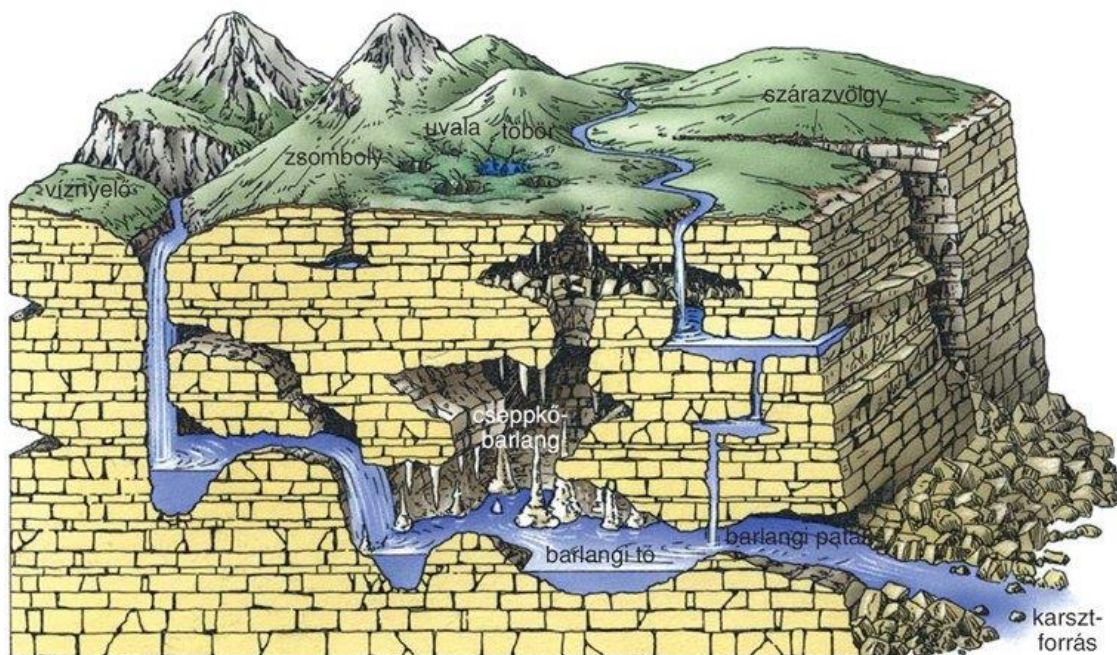
A CO_2 oldhatósága nagyobb az oxigénénél, mivel az oldott CO_2 reagál a vízzel. A szabad CO_2 koncentrációjának növekedése a vízben gátolhatja a vízi állatok légzését, ha a koncentrációja meghaladja a 25 mg/l értéket, akár az élőlények halálához is vezethet.

A vízben oldott CO_2 szabályozza az oldott ásványi anyagok minőségét, ugyanis számos fémion karbonátok formájában leválik. Az algák felhasználják a CO_2 -ot a szerves anyag előállításában, a fotoszintézis folyamatában (8. ábra). A szabad CO_2 mennyisége rohamosan csökken, ha a víz mészkőréteggel kerül kapcsolatba. A szabad CO_2 megtámadja a CaCO_3 -ot, és kalcium-hidrogénkarbonát formájában oldja (10. ábra).



10. ábra. A mészkő oldódása a vízben oldott CO_2 hatására

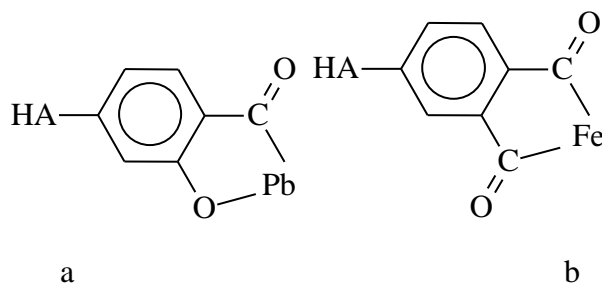
A mészkő szén-dioxidos vízben való oldódásának tulajdoníthatók a mészkőhegyekben megfigyelhető karsztjelenségek (cseppkövek, barlangok, víznyelők stb.) (11. ábra).



11. ábra. Karsztjelenségek a mészkőben

4.2. Ásványi anyagok

A fémek a vizekben pozitív ionokként fordulnak elő, és elsődlegesen a földkéregből származnak. A víz érintkezik a kőzetekkel, melyekből kioldja a jól oldódó ásványi vegyületeket. A fémionok általános jelölése M^{n+} . A szabad ion vizes közegben nem stabil, mivel a felületi töltéssűrűsége (z/r – a töltés és az ionsugár aránya) nagy, ezért egy stabilabb állapot kialakítására igyekszik, kölcsönhatásba lépve elektrondonor vegyületekkel. Ilyen vegyület lehet maga a vízmolekula, valamint egyes szerves molekulák. A vízmolekulák oxigénatomján keresztül ion-dipol kölcsönhatások révén a fémion stabilizálódik, létrejön körülötte egy hidrátburok (4. ábra). A fémionok szerves molekulákkal kelátokat képezhetnek, olyan vegyületeket, ahol a fémion koordinatív kötással kapcsolódik a szerves molekula elektrópár-donor atomjához vagy atomjaihoz. Erre példák a fémek kelátjai a huminsavakkal (12. ábra). A vizekben előforduló leggyakoribb kelátképző anyagok a huminsavak, aminosavak, oxalátok, citrátok.



12. ábra. Kelátok huminanyagokkal (HA): a. karboxil- és fenolos hidroxil-csoporton keresztül
b. két karboxil-csoporton keresztül

A hidrátburokkal rendelkező ionok a felületi töltéssűrűség függvényében Brönsted-savakként viselkedhetnek, vagyis H^+ -donorokként, ezáltal savanyítva a vizes közeget. Nagy felületi töltéssűrűsége van a Fe^{3+} , Al^{3+} ionoknak.



A hidratált $Fe(III)$ -ion sűrűsége viszonylag nagy ($K_{a1} = 8,9 \cdot 10^{-4}$).

A kalcium és a magnézium a vizekben

A kalcium az ötödik leggyakoribb elem a földkéregben (3,6%-ban fordul elő), a magnézium a nyolcadik (2,1%-ban fordul elő). A kalcium és a magnéziuma vizekben főleg geológiai eredetű. A kalcium a mészkőből, dolomitből, gipszből, anhidritből oldódik ki, a magnézium pedig a dolomitból és magnezitből. A kis sótartalmú vizekben a két leggyakoribb elem. A $Ca:Mg$ arány általában 2:1 és 4:1 között változik. Egyes ásványvizekben, valamint a tengervízben a Mg mennyisége jóval meghaladhatja a Ca mennyiségét, a $MgCO_3$ és $MgSO_4$ jóval nagyobb oldhatósága miatt, mennyisége több g/l is lehet. Kioldódásukat a kőzetekből nagymértékben befolyásolja a vízben levő CO_2 és HCO_3^- mennyisége (10. ábra). A kalcium és a magnézium esetében egyetlen oxidációs állapotú ion ismert, a $Ca(II)$, ill. a $Mg(II)$, ezért a víz redoxpotenciálja nem befolyásolja ezeket az ionokat. Főleg szabad állapotban fordulnak elő, de oxigénatomhoz kapcsolódva kelátokat is képezhetnek.

A Mg és a Ca felelős a víz keménységéért, ami főleg abban nyilvánul meg, hogy a szappanos víz nem habzik, mivel a két ion oldhatatlan sókat képez a szappan összetevőivel. A Ca és Mg ionok összessége adja a víz állandó keménységét, amit CaO -ban (német keménységi

fokban) vagy CaCO_3 -ban (francia keménységi fokban) fejeznek ki. A vízben levő HCO_3^- mennyisége pedig a víz változó keménységét adja meg. A keménység szempontjából a vizeket három fő csoportba soroljuk (4. táblázat).

4. táblázat. A vizek osztályozása a keménység szerint

| Víz típusa | Német keménységi fok |
|------------------|----------------------|
| lágý | 0–7 |
| közepesen kemény | $7 < \text{nk} < 20$ |
| kemény | > 20 |

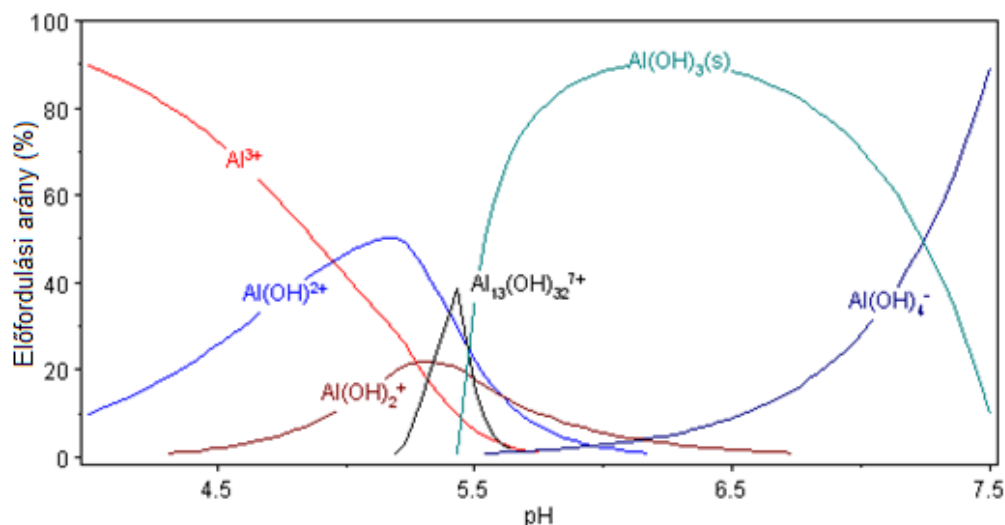
A nátrium és kálium a vizekben

Mindkét ion viszonylag nagy mennyiségben fordul elő a földkéregben, a hatodik és hetedik leggyakoribb elem. A víz közvetlenül, vagy ioncsere által oldja ki őket, sóik jól oldódnak vízben. Egyaránt előfordulnak a kis sótartalmú- és a sós vizekben. A Na és a K aránya általában 10:1 és 25:1 között változik. Koncentráció szempontjából a nátrium és a kálium a Ca és Mg után következik. Ez a négy elem képezi a kis sótartalmú vizek pozitív töltésű főösszetevőit.

A vizekben előforduló nyomelemek

Azokat az ionokat, amelyek a természetes vizekben 1 mg/l alatti koncentrációban fordulnak elő, nyomelemeknek nevezzük. Ide sorolható az Al, Fe, Mn, Cu és egyéb fémek.

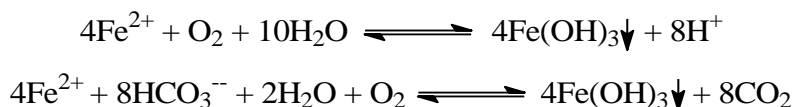
Noha az **alumínium** a földkéregben a legelterjedtebb fém (8,2%-os gyakorisággal), a természetes vizekben elenyészően kis mennyiségben fordul elő (mennyisége általában 0,01–0,1 mg/l). Ennek oka az $\text{Al}(\text{OH})_3$ kis oldhatósága az 5,5–7,5 pH-tartományban (13. ábra). Amfotér jellege miatt az Al a savas vizekben, illetve már az enyhén lúgos vizekben is mobilissá válik. Az alumíniumnak toxikus hatása van az élőlényekre nézve.



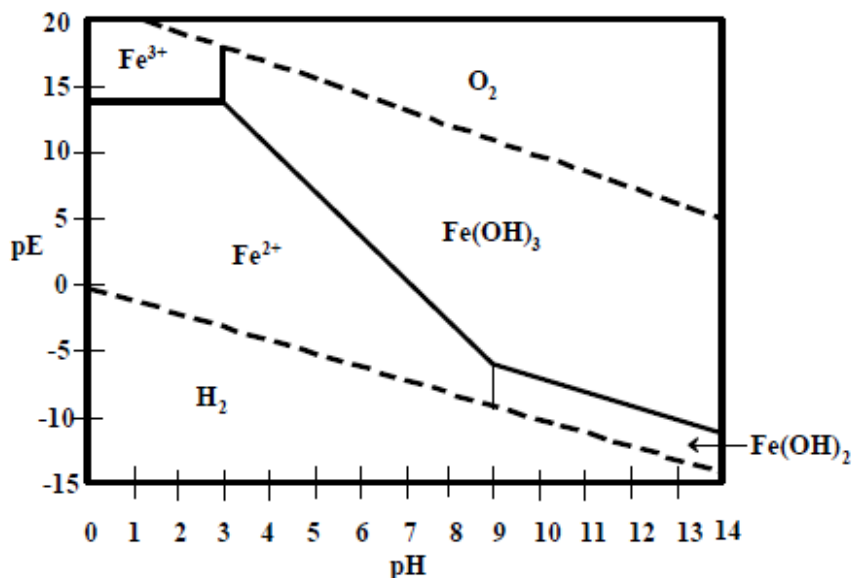
13. ábra. Az alumíniumion mobilitása a vizekben a pH függvényében

A természetes vizekben a **vas** kétféle oxidációs állapotban fordul elő: Fe(II) és Fe(III), ezért a vasionok jelenléte nagymértékben függ a víz redoxpotenciáljától. A vas a földkéreg negyedik leggyakoribb eleme és a második leggyakoribb fémje (5,1%-ban fordul elő). A földkéregben oxidok, szilikátok, valamint szulfidok és foszfátok formájában fordul elő. A kőzetekből a vasat a víz CO₂ jelenlétében oldja ki Fe(HCO₃)₂-ként.

Fe(II) oldott formái: [Fe(OH)]⁺, [Fe(OH)₃]⁻, [FeHCO₃]⁺, ill. huminsavakhoz kötődik. A vízben található mennyiségét befolyásolja a Fe(OH)₂, FeCO₃, FeS oldhatósága. Az oldott oxigén hatására a Fe(II)-ionok Fe(III)-ionokká oxidálódnak:



A Fe(III) oldott formái: [Fe(OH)]²⁺, [Fe(OH)₂]⁺. A Fe(OH)₃ kis oldhatósága miatt, a vas kiválik a vízből. Ebből kifolyólag a vas koncentrációja a természetes vizekben általában alacsony, és 0,01–0,1 mg/l között változik. Nagyobb CO₂-tartalmú vizek nagyobb mennyiségű vasat (néhány mg/l) tartalmaznak. A pE-pH diagram alapján (14. ábra) elmondható, hogy a Fe(II) széles pH-tartományban stabil, viszont a pH emelkedésével egyre érzékenyebbé válik az oxidációra, semleges kémhatású vízben (a pE értéke 0, azaz kevésbé oxidáló közegben is) végbemegy a Fe(OH)₃ képződése. Ez az oka annak, hogy a felszíni vizekben (patakokban, folyókban, tavak felszíni rétegében) a vas főleg Fe(II) formájában van jelen, elenyészően kis mennyiségben. Nagyobb mennyiségű Fe(II)-ion a redukzív jellegű (oxigénben szegény) vizekben fordul elő (borvízforrásokban, forrásvizekben, tengerek, óceánok, tavak legmélyebb rétegében).



14. ábra. A vas pE-pH diagramja

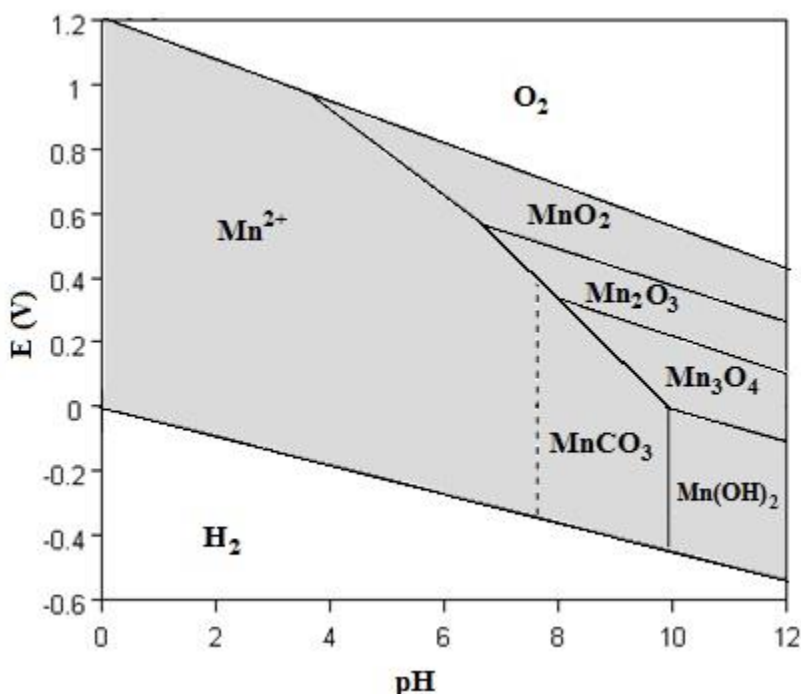
A 10 mg/l-nél nagyobb mennyiségű vasat tartalmazó vizeket vasas vizeknek nevezik. A vas esszenciális elem az élővilág számára. Ha magas a víz vastartalma, elszaporodhatnak a vasbaktériumok, amelyek a vas oxidációjából nyert energiával a vízben oldott CO₂-ból állítják

elő a szükséges tápanyagokat. Kiterjedt telepeik elzárhatják a vízvezetékeket, elhalásuk és lebomlásuk során pedig rossz ízt kölcsönözhetnek a víznek. Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) által megszabott maximális vasmennyiség az ivóvízben 0,3 mg/l.

A **réz** a vizekbe a földkéregből oldódik ki. Gyakorisága a földkéregben (50 mg/kg) elég alacsony. Legfontosabb ásványai az egyes szilikátok, a malachit, ill. a réz-vas szulfidja (kalkopirit). Vizes közegben a Cu(II)-ionja 0–6 pH tartományban stabil, semleges és bázikus közegben viszont $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ vagy $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formájában kicsapódik. Az oldott réz mennyiségét tehát a pH és a HCO_3^- szabályozza. Az egy vegyértékű rézion, Cu(I), redukáló közegben fordul elő, például a tengerek mélyén előforduló réz(I)-kloro-komplexek formájában. A több huminanyagot tartalmazó vizekben a réznek szinte a teljes mennyisége szerves anyaghoz kötődik. Általában a réz koncentrációja a természetes felszíni vizekben nem haladja meg az 1 $\mu\text{g/l}$ értéket, de bányák savas ülepítőjében a koncentrációja 1–100 mg/l közötti értékre növekedhet.

A réz esszenciális nyomelem a növények és az állatok számára. Rézből készült vízvezetékrendszer esetében a csapvíz réztartalma megnövekedhet 1 mg/l érték fölé is. A réz 1–5 mg/l koncentrációban nem toxikus az emberre nézve, de kellemetlen fémes ízt ad a víznek. A WHO által az ivóvízre megszabott réz maximális mennyisége 0,1 mg/l.

A **mangánszilikát** és oxid formájában fordul elő a földkéregben. A talajban a mennyisége 0,002–0,5%. A vizekben a Mn(II), Mn(III) és Mn(IV) oxidációs állapotok fordulnak elő (15. ábra). A vashoz hasonlóan viselkedik, de ellenállóbb az oxidációval szemben. Oldott oxigén hiányában a Mn^{2+} a legstabilabb, ami különböző elektronpár-donor csoportokhoz kötődik: $[\text{MnOH}]^+$, $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{MnSO}_4]_{\text{aq}}$, $[\text{MnHCO}_3]^+$. A Mn oldhatóságát a MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ és MnS határozza meg. A mangán a víznek kellemetlen, fémes ízt ad.



15. ábra. A mangán kémiai viselkedése vizes közegben

A felszíni vizekben alacsony a Mn koncentrációja, általában kevesebb, mint 1,0 mg/l. Savas vizekben (bányák ülepítőjében, tőzeglápokban) fordulhat elő magasabb koncentrációban. A Mn huminsavakkal képzett komplexeinek nagy a stabilitása. Oxidált, rosszul oldódó vegyületei a víz pH-jának csökkenésekor feloldódhatnak.

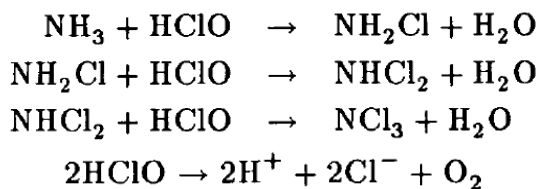
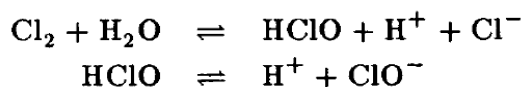
A vashoz és rézhez hasonlóan a mangán is esszenciális nyomelem az élővilág számára. Ha magas a víz mangántartalma, elszaporodhatnak a mangánbaktériumok, amelyek a mangán oxidációjából nyert energiával a vízben oldott CO₂-ból állítják elő a szükséges tápanyagokat. A mangánbaktériumok növekvő telepei ugyanúgy elzárhatják a vízvezetékeket, elhalásuk és lebomlásuk szintén rossz ízt adhat a víznek. A WHO maximálisan 0,1 mg/l mennyiségű mangánt enged meg az ivóvízben.

A **cink** felszíni vizekben szabad Zn²⁺ formában és különböző komplex ionok formájában fordul elő: [ZnCO₃]aq, [ZnSO₄]aq, [ZnOH]⁺, [Zn(OH)₃]⁻, [Zn(OH)₄]²⁻. Oldott formáinak a mennyiségét semleges és enyhén savas közegben a ZnCO₃ és a Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ oldhatósága szabja meg, lúgos közegben pedig a Zn(OH)₂ oldhatósága.

A cink koncentrációja felszíni vizekben általában 5–200 µg/l. Bányák savas ülepítőjében a koncentráció több nagyságrenddel nagyobb lehet. A WHO által a cink megengedett maximális mennyisége ivóvízben 5 mg/l. A halak különösen érzékenyek a cinkre, ezért a folyókban és halastavakban a cink megengedett mennyisége 0,05 mg/l.

A **kloridion** a legtöbb vízben megtalálható, főképpen geológiai eredetű. Felszíni vizekben rendszerint kis mennyiségben fordul elő, 1–10 mg/l koncentrációban. Mélységi vizek tartalmazhatnak nagymennyiségű kloridot. A normálisnál magasabb koncentrációja a felszíni, kis sótartalmú vizekben háztartási vagy ipari szennyezés hatására utal. Mivel a hagyományos vízkezelés során nem távolítják el, és az öntisztulási folyamatokban is változatlanul marad, jelenléte a természetestől eltérő, antropogén hatások indikátora. A kloridion nem ártalmas az egészségre, de 200 mg/l feletti mennyiségben íz rontó és korrozív hatása lehet.

A klór formái a vizekben: Cl⁻, [FeCl]⁺, [FeCl₃]⁻, [FeCl₄]²⁺, [FeCl]²⁺, [FeCl₂]⁺. A vizek fertőtlenítésére használják a Cl₂-t, klórozzák a vizet. Ilyen esetben a vízben megjelenhetnek a klór oxidált formái is, mint a HClO, ClO⁻ és a klóraminok.

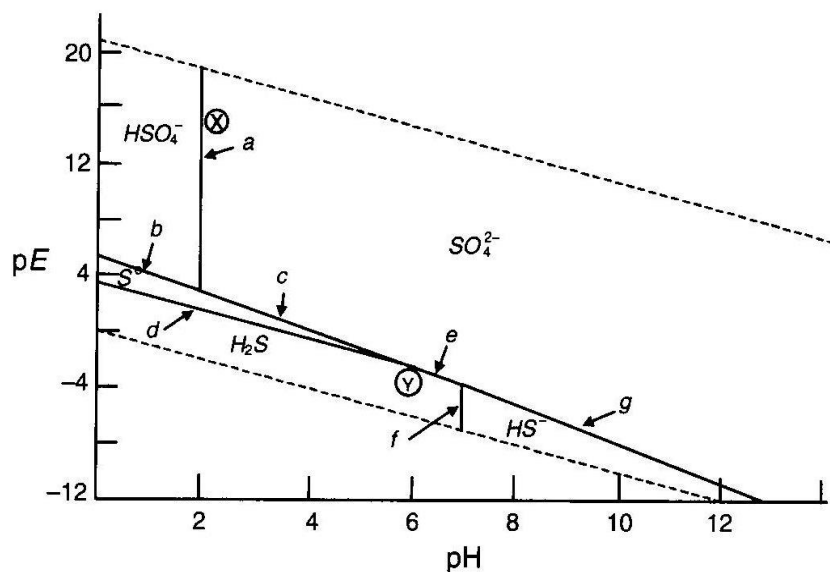


A WHO által az ivóvízben maximálisan megengedett kloridion mennyisége 250 mg/l. A Cl₂ megengedett mennyisége 0,3 mg/l. A halak érzékenyek az elemi klórra, halastavakban megengedett maximális értéke 0,15 mg/l.

A **kén** a természetes vizek állandó összetevője. Elsősorban, mint **szulfátion** (SO₄²⁻) fordul elő, redukzív közegben pedig kén-hidrogén (H₂S) formában található, amelynek képződése elsősorban a szulfátredukáló baktériumok tevékenységének köszönhető. A pH és a pE

függvényében, a kén oxidált és redukált, valamint asszociált és disszociált formákban lehet jelen a vizekben: SO_4^{2-} , HSO_4^- , S, HS^- , H_2S . A különböző formák közti kapcsolat nyomon követhető a 16. ábrán. Ugyanakkor a szulfátion előfordulhat kettős ionok formájában is, mint például a $[\text{CaSO}_4]_{\text{aq}}$, $[\text{MgSO}_4]_{\text{aq}}$ formáiban is. A szulfát nem toxikus vegyület az emberre nézve, viszont ha nagy koncentrációban fordul elő az ivóvízben, hasmenést okozhat; nagyobb mennyiségű magnéziumion jelenlétében pedig keserű ízt ad a víznek.

A H_2S elsősorban a csatornahálózatban okoz problémát korrozív tulajdonsága és az emberre nézve mérgező hatása miatt.



16. ábra. A kén viselkedése vizes közegben.

A WHO által ivóvízre megszabott maximális szulfátkoncentráció 250 mg/l, a H_2S koncentráció viszont a vegyület toxikussága miatt nagyságrendekkel kisebb, 10 $\mu\text{g/l}$.

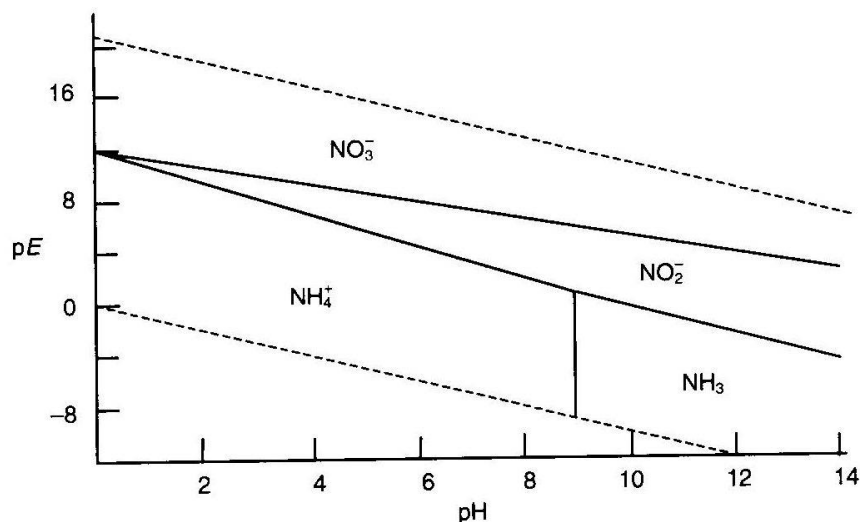
A **nitrogén- és foszforvegyületeknek** jelentősszerepe van a trofikus folyamatokban. E két elem vegyületei alapvető, vízminőséget befolyásoló összetevőknek tekinthetők, ugyanakkor a természetes, szennyezetlen felszíni vizekben többnyire csak nyomokban fordulnak elő. Ennek egyik oka az, hogy a nitrogén nincs jelen az ásványokban és kőzetekben, hanem a talajban végbemenő bakteriális tevékenység során a levegőből származó N_2 -ből, valamint a szerves anyagokból nitrát képződik, amit elsősorban a növények kötnek meg, elenyészően kis hányada pedig bemosódik a vizekbe (17. ábra).

A foszfor legelterjedtebb ásványa az apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), amelyből karbonátos mállással szabadul fel oxoanionok formájában, viszont legnagyobb része a talaj egyéb vegyületeivel rosszul oldódó sók (vas-, kalcium-, alumínium-foszfát) és szerves foszforvegyületek formájában kicsapódik, és főként a felszíni vizek üledékében találjuk meg. A szerves foszfor bakteriális úton, szerves anyagok bomlásából is képződik.

A foszfor a bioszférában általában a maximális oxidációs állapotában jelenik meg, bár bakteriális tevékenységek következtében redukált foszforvegyületek is keletkezhetnek.

A hidroszférában a foszfor vízben oldva vagy szuszpendálva, a fenéküledékben (szilárd részecskékben kötve), ill. a vízi élőlények testében található. A foszfor formái a vizekben a következők lehetnek: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $[\text{CaHPO}_4]_{\text{aq}}$, $[\text{FeHPO}_4]_{\text{aq}}$.

szennyvizek nem megfelelő kezelése, túlzott műtrágyázás) következményeként jelentősen megnőhet a mennyisége talajvízben és a felszíni vizekben.



18. ábra. A szervesetlen nitrogénformák jelenléte a vizekben pH és redoxpotenciál függvényében

A növények a szervesetlen nitrogént elsősorban nitrátion formájában képesek felvenni, és különböző enzimatisz folyamatokon keresztül biomolekulák (aminosavak, fehérjék, nukleinsavak) szintézisében hasznosítják. Esőzésekkor a talajban levő nitrát kimosódik a folyókba, tavakba.

A felszíni és felszín alatti vizekben egyaránt fokozódó gondot okoz a nitráttartalom növekedése. A nitrátionnak az emberi egészségre gyakorolt károsító hatása régóta ismert, elsősorban a gyermekekre veszélyes. Ha a vízben a nitráttartalom meghaladja az 50 mg/l értéket, a hazai előírások szerint a vizet felnőttnek fogyasztani tilos, de a csecsemők ételének, italának készítésére már 20 mg/l felett sem ajánlatos felhasználni. Az emberi szervezetbe kerülő nitrát nitrité alakul, a vérbe jutott nitrit a hemoglobinban lévő két vegyértékű vasat három vegyértékűvé oxidálja, így keletkezik a methemoglobin. Ez utóbbi a normális anyagcsere során, az egészséges emberben is képződik, de enzimatisz úton állandóan le is bomlik, így az egészséges felnőtt vérében koncentrációja állandóan 0,5–1% körüli. A csecsemő vére azonban az első három hónapban még sok fetális hemoglobint tartalmaz, amely a nitrition jelenlétében kétszer olyan gyorsan oxidálódik, mint a felnőtté. Az egészséges csecsemő vérében ezért állandóan 2% körüli a methemoglobin szintje. A csecsemőknél különösen az anyatejről a mesterséges táplálásra való áttérés okoz kritikus helyzetet, a vízzel felvett nitrátion miatt. Ebben az időszakban a csecsemők hemoglobinja már kevesebb, vízfelvételük nagyobb, aktívabb a redukáló baktériumflórájuk. Az oxigéntranszport akadályozása esetükben súlyos, életveszélyes állapotot (cianózist) hozhat létre. A legjellemzőbb tünetek az arcbőr és a nyálkahártya szürkessé-késsé válása. E tünetek már 10%-os methemoglobin-koncentráció esetén megjelennek, az 50%-ot meghaladó koncentráció pedig már életveszélyes lehet. Az oxigéntranszport akadályozása tehát már kis koncentrációknál is bekövetkezik.

További egészségkárosító hatása lehet a pajzsmirigyműködés gátlása is (ezt a jódiány erősítheti). A felszín alatti vizek – elsősorban a talajvíz és a rétegvíz – nitrátosodása már évtizedekkel ezelőtt elkezdődött. A nitrátszennyezés az utóbbi időben jelentősebbé vált, ez egyértelműen magyarázható a vezetékes ivóvíz elterjedésével, a csatornázás hiányával és a

korábbi évek intenzív műtrágya-felhasználásával. A termelőterületekről a szennyezés a műtrágya kimosódása, a településekről pedig a szikkasztott szennyvíz és az állattartás révén jutott el a talajon keresztül a víztartó rétegekbe.

A **nitritvegyületek** ritkán fordulnak elő a felszíni vizekben, mivel nem stabilak, könnyen oxidálódnak. Az ivóvízben másodlagos szennyezőként keletkeznek, ezért jelenlétükre nem számítva, potenciálisan veszélyesek lehetnek. Például a viszonylag nagy hőmérsékletű, ammóniumiont tartalmazó vizekben gázmentesítés során keletkezik nitrition. A nitrition sokkal veszélyesebb, mint a nitrátion, mert közvetlen az egészségkárosító hatása. A nitrátionnal kapcsolatban leírt megbetegedés okozója. Ivóvízben maximális megengedett mennyisége 0,3 mg/l.

Az **ammóniumion** a nitrogén körforgásakor az élő szervezetben lévő fehérjék és nukleinsavak, valamint a kiürített karbamid bomlása során keletkezik. Ezek a vegyületek egyrészt az élő szervezet anyagcseretermékeiként, másrészt az elhalt szervezetek bomlástermékeiként kerülnek a környezetbe. Az ammóniumion megjelenése a felszíni és felszín alatti vizekben – ugyanúgy, mint a nitritioné – általában új keletű szennyezésre utal. Ezért az ammóniumiont szennyezést indikáló vegyületként tartják számon. Az ammónium-vegyületek közvetlenül nem veszélyesek az emberi egészségre, de nitrifikáció révén könnyen nitritionná alakulnak, és így már előidézhethetik a nitrátionnal leírt egészségkárosító folyamatokat. Az ivóvízben a WHO által megengedett maximális koncentrációja 0,5 mg/l.

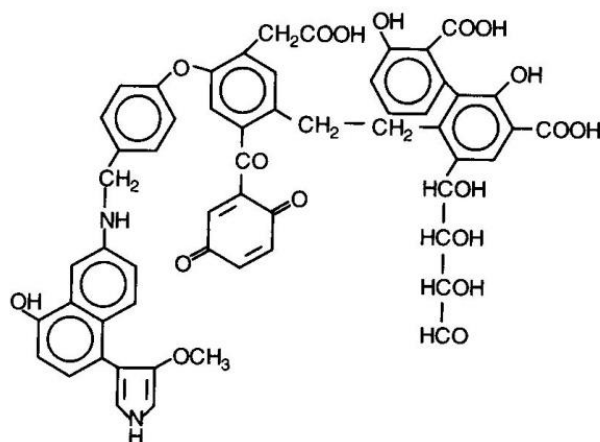
A **cianidion** nem tartozik a vízminősítéskor a természetes összetevők közt keresendő komponensek körébe. Ennek ellenére ezt az igen erős toxikus aniont érdemes megemlíteni, mert egyes katasztrófák esetén nagy mennyiségben bekerülhet a felszíni vizekbe. Példa erre 2000 januárjában a Nagybánya melletti színesfém-feldolgozó üzem ülepítő víztározójának gátszakadása, amelynek következtében mintegy 100 000 m³ ciánvegyület került a Szamos mellékfolyójába, a Zazarba, és jutott el a Tiszába. Fokozatosan hígulva a szennyezett víz hullám végigment a Tiszán, majd a Dunán. A cianid legnagyobb koncentrációja a Tiszában 32,6 mg/l volt, a megengedett határérték (0,01 mg/l) több ezerszerese. A szennyezés több mint 100 települést, illetve több mint 600 ezer embert sodort veszélybe. A vizek normális pH-tartományában (pH = 6–7,5) a cianidból gáz halmazállapotú cián-hidrogén (HCN) képződik, aminek többek között légzést gátló hatása van. A HCN minden élőlényre nézve toxikus.

Fluoridionra a szervezetnek a kalcium-anyagcseréhez, a csontok és a fogazat fejlődéséhez van szüksége. Ha a fogfejlődés időszakában (magzati kortól 15–16 éves korig) a szervezet az ideális fluormennyiséget megkapja, a fogzománc ellenálló lesz, ami a fogszuvasodás megelőzésében döntő jelentőségű. A szervezet elsősorban az ivóvízből veszi fel a szükséges fluoridot. Az emberi szervezet számára az optimális fluoridkoncentráció 1 mg/l, azonban hazai ivóvizeink zöme ennél kevesebbet tartalmaz. A túlzott, 2 mg/l-nél nagyobb fluoridkoncentráció ezzel szemben káros: fogzománc-károsodást, foltos fogzománcképződést és csontrendszeri megbetegedéseket okozhat.

4.3. Szerves anyagok

A szerves anyagok az elhalt növényi és állati szervezetekből biológiai és kémiai folyamatok révén **huminanyagokká** alakulnak. A huminanyagok fenol típusú vegyületek kondenzációs termékei aminosavakkal és fehérjékkel. A humuszképződés során a bonyolult növényi és állati szövetek huminanyagokká, majd huminsavakká, fulvinsavakká és végül

egyszerű szerves vegyületekké bomlanak. A huminsavaknak változatos szerkezete van, különböző számú és minőségű funkciós csoportokat tartalmaznak. Általános szerkezeti képletük a 19. ábrán látható. A huminsavak több kondenzált, vagy izolált aromás gyűrűs vázzal rendelkeznek, számos alifás oldallánccal, amelyeken oxigéntartalmú funkciós csoportok találhatók. A leggyakoribb csoportok az alkoholos és fenolos hidroxilcsoport, ketocsoportok és karboxilcsoportok.



19. ábra. Huminsav általános szerkezeti képlete

A huminanyagokra általában a következő tömegszázalékos összetétel jellemző: 45–60% C, 25–45% O, 4–7% H, 2–5% N és 0,5–5% ásványi anyag.

A huminanyagokat különböző csoportokba soroljuk kémiai és fizikai tulajdonságaik alapján: a humusz vízben oldhatatlan, a huminsav savas közegben oldhatatlan ($\text{pH} < 3,5$), bázikus közegben viszont oldódik, a fulvinsav pH-tól függetlenül vízben jól oldódik, a himetomelánsav pedig kioldható alkoholba.

A huminsavak és az egyéb szerves anyagok összértéke különböző oxidáló anyagok segítségével titrálós módszerrel határozható meg. A módszer során azt az oxigénmennyiséget állapítjuk meg, amely a szerves anyag oxidálásához szükséges. Ez a kémiai oxigénigény.

A huminsavak általában jelen vannak a természetes vizekben. A talajból és a tőzegekből oldódnak ki a víz pH-jának, összetételének, valamint a vízzel való érintkezés időtartamának függvényében. Valódi oldatot vagy negatív töltéssel rendelkező micellákat, azaz kolloid oldatot képeznek. Ezek az oldatok erős komplexképző tulajdonsággal rendelkeznek. A huminsavak koncentrációja a vizekben általában alacsony, tőzeglápokban viszont széles tartományban változik: 10–500 mg/l. A komplexképződési folyamatok miatt a nagy huminanyag-tartalmú vizekben a Fe, Mn, Al magas koncentrációban lehet jelen. A huminanyagok a víznek sárgás-barnás színt és kellemetlen szagot kölcsönöznek.