



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CHROM A JEHO SPECIE VE SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, ZEJMÉNA V AKVATICKÉM EKOSYSTÉMU

CHROMIUM AND ITS SPECIES IN COMPARTMENTS OF ECOSYSTEM, ESPECIALLY IN
AQUATIC ECOSYSTEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

TOMÁŠ MAREK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

MVDr. HELENA ZLÁMALOVÁ
GARGOŠOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0579/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Tomáš Marek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Chrom a jeho specie ve složkách životního prostředí, zejména v akvatickém ekosystému

Zadání bakalářské práce:

Práce je ryze teoretického charakteru. Na podkladě studia literárních zdrojů bude zpracována literární rešerše zabývající se osudem chromu ve složkách životního prostředí a jeho vlivem na živé organismy se zaměřením na akvatický ekosystém.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Tomáš Marek
Student(ka)

MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce teoretického charakteru je zaměřena na osud chromu v životním prostředí. Jsou zde shrnuty základní poznatky o vlastnostech chromu a jeho sloučenin, o zdrojích, vstupech, výskytu a přeměnách nejvýznamnějších specií chromu v jednotlivých složkách životního prostředí. V práci je popsán jejich transport mezi jednotlivými složkami životního prostředí se zaměřením na distribuci v hydrosféře.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the fate of chromium in the environment. The basic knowledge about the properties of chromium and its compounds, resources, inputs and transformation of the most important chromium species in the various components of the environment is summarized. Their transport between various environmental compartments with a focus on the distribution in the hydrosphere is described.

KLÍČOVÁ SLOVA

chrom, specie, distribuce, ekosystém

KEYWORDS

chromium, species, distribution, ecosystem

MAREK, T. *Chrom a jeho specie ve složkách životního prostředí, zejména v akvatickém ekosystému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 32 s. Vedoucí bakalářské práce MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval paní MVDr. Heleně Zlámalové Gargošové, Ph.D. za ochotu, laskavost, odborné a cenné rady, které mi usnadnily vypracování této bakalářské práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CHROM A JEHO SLOUČENINY	7
2.1. Základní charakteristika	7
2.1.1. Výskyt	7
2.1.2. Fyzikální vlastnosti	7
2.1.3. Chemické vlastnosti	8
2.2. Anorganické sloučeniny chromu	9
2.2.1. Sloučeniny chromu Cr ²⁺	9
2.2.2. Sloučeniny chromu Cr ³⁺	10
2.2.3. Sloučeniny chromu Cr ⁶⁺	10
2.3. Organické sloučeniny chromu	11
2.4. Účinky sloučenin chromu na živé organismy	13
2.4.1. Účinek trojmocného chromu na živé organismy	13
2.4.2. Účinek šestimocného chromu na živé organismy	14
3. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ CHROMEM	16
3.1. Hlavní zdroje znečištění	16
3.1.1. Strojírenská výroba	17
3.1.2. Textilní průmysl	18
3.1.3. Kožedělný průmysl	18
3.1.4. Slévárenství	18
3.2. Vedlejší zdroje znečištění	19
3.2.1. Sklářský a keramický průmysl	19
3.2.2. Chemický průmysl	19
4. CHROM VE SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	20
4.1. Chrom v atmosféře	20
4.2. Chrom v půdě	21
4.3. Chrom ve vodě	22
4.4. Migrace chromu ve složkách životního prostředí, dopad na akvatický ekosystém	25
5. ZÁVĚR	28
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	29
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	32

1. ÚVOD

Ve všech složkách životního prostředí probíhá koloběh látek. Jednotlivé cykly se prolínají a vzniká tak složitý koloběh prvků v životním prostředí, který je často narušován činností člověka.

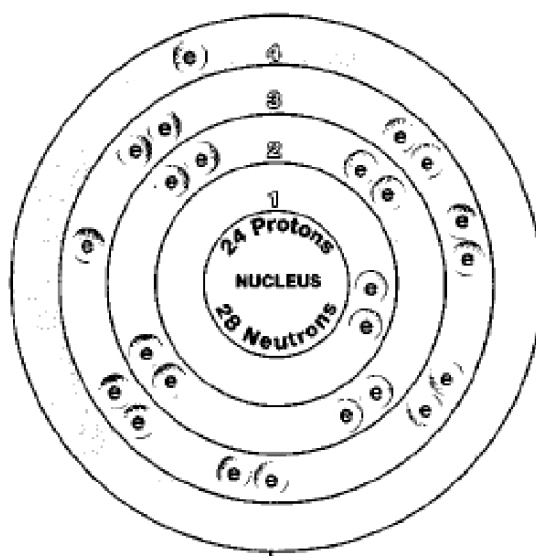
V posledních letech je životní prostředí stále více zatěžováno různými odpady, které negativně působí na celý ekosystém. S rozvojem moderní techniky roste velmi rychle produkce a spotřeba kovů. Rizikové kovy, kam patří i chrom, se kvůli svým toxickým účinkům a rozsáhlému průmyslovému využití řadí mezi nejvíce sledované prvky v životním prostředí.

Hlavním zdrojem znečištění je průmysl, který produkuje odpad obsahující často velké množství škodlivých látek, mezi které řadíme i rizikové prvky. Obvykle se tyto prvky kumulují v živých organismech a kolují potravním řetězcem, kde ohrožují zdraví jedinců. K těmto rizikovým prvkům se řadí i chrom, který vstupuje do všech složek životního prostředí a v závislosti na mocenství může mít nebezpečné, popřípadě toxické vlastnosti. V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách, a to jak anorganických tak organických a dostává se do životního prostředí přirozeně i antropogenní činností.

2. CHROM A JEHO SLOUČENINY

2.1. Základní charakteristika

Chrom byl objeven roku 1797 Nicolasem-Louise Vauquelinem. Jedná se o přechodný kov 6. skupiny, který má stříbřitobílou barvu. Jeho oxidační stavy jsou od Cr^{2-} do Cr^{6+} , ale typicky se vyskytuje v oxidačních stavech Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} a Cr^{6+} . Oxidační stavy Cr^{2+} , Cr^{4+} a Cr^{5+} reprezentují většinou látky nestálé povahy. V přírodě se vyskytují pouze dvě formy chromu, a to Cr^{6+} a Cr^{3+} , který je jeho nejstabilnější formou [1]. Schématické znázornění atomu chromu je uvedeno níže.



Obr. č. 1: Schématické znázornění atomu chromu [2]

2.1.1. Výskyt

Chrom se vyskytuje v zemské kůře v množství 122 $\mu\text{g}/\text{kg}$, což je poměrně vysoká koncentrace srovnatelná například s chlorem. Jedinou významnou rudou je chromit FeCr_2O_4 (jedná se o podvojnou sůl jejíž vzorec lze psát též $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$) [3]. Největší naleziště se nacházejí v bývalém SSSR a v Jižní Africe, kde je uloženo až 96 % veškerého známého množství chromitu. Menší naleziště se nacházejí na Filipínách [1]. U nás se vyskytuje v malých množstvích v Horním Slezsku, na Moravě a ve Štýrsku [3]. Druhou, méně významnou rudou, je krokoit PbCrO_4 a chromový okr Cr_2O_3 . Ve stopových množstvích se chrom vyskytuje v některých drahokamech a to zejména ve smaragdu a rubínu, kterým dodává jejich charakteristickou barvu [1,4].

2.1.2. Fyzikální vlastnosti

Chrom krystalizuje v tělesně centrovaných kubických mřížkách, typických pro kovy. V čistém stavu je poměrně měkký. Je velmi dobrým vodičem tepla a elektrického proudu a

jeho dalšími vlastnostmi jsou poměrně vysoká teplota tání a hustota. Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 1 [1,4].

Tabulka č. 1: Základní atomové a fyzikální vlastnosti chromu

Atomové číslo	24
Počet přírodních izotopů	4
Atomová hmotnost	51,996
Elektronová konfigurace	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
elektronegativita	1,6
Teplota tání [°C]	1900
Teplota varu [°C]	2690
hustota [g · cm ⁻³]	7,14
$\Delta H_{\text{výp}}$ [KJ · mol ⁻¹]	± 6

2.1.3. Chemické vlastnosti

Chrom je za normální teploty stálý, na vzduchu na svém povrchu vytváří vrstvičku oxidu, který kov dále chrání. Této vlastnosti se využívá k povrchové úpravě jiných kovů. Je dobře rozpustný v kyselinách, jeho rozpustnost je závislá na čistotě kovu. Nejlépe se rozpouští ve zředěné HCl. Při reakci s lučavkou královskou a kyselinou dusičnou dochází k jeho pasivaci [1].

Chrom v oxidačním stavu Cr²⁺ je silným redukovadlem. V chromnatých sloučeninách, které jsou z tohoto důvodu náchylné k oxidaci, vystupuje v podobě kationtu. Za pokojové teploty je chrom mimořádně chemicky odolný. Na vzduchu se zřetelně neoxiduje ani za přítomnosti vlhkosti. Naproti tomu v kyslíkovém plameni shoří za jiskření, podobně jako při zahřívání s chlorečnanem či dusičnanem draselným. Přímou se také slučuje s halogeny, sírou, dusíkem, uhlíkem, křemíkem a borem [3].

V aktivním stavu má chrom velkou snahu odštěpovat elektrony a přecházet jako kladný ion do roztoku. V elektrochemické řadě napětí stojí mezi zinkem a železem. Chrom je proto schopen vylučovat četné jiné kovy, např. měď, cín a nikl z roztoků jejich solí [1].

2.2. Anorganické sloučeniny chromu

2.2.1. Sloučeniny chromu Cr^{2+}

Při rozpouštění v kyselinách přechází chrom nejprve převážně v chrom dvojmocný, protože však chromnaté ionty snadno přijímají další kladný náboj a přecházejí v ionty chromité, získáme při rozpouštění chromu v kyselinách za přístupu vzduchu soli trojmocného chromu. Čisté chromnaté soli lze získat redukcí chromitých solí zinkem v kyselém roztoku za předpokladu, že je zajištěn kontinuální vývoj vodíku.

Bezvodé chromnaté soli se získávají zpravidla přímým sloučením jejich složek. K přípravě chloridu a bromidu se používá působení plynného chlorovodíku (bromovodíku) na zahřátý kov. Roztoky chromnatých solí jsou zbarveny světle modře [3].

- **CrO – Oxid chromnatý**

Oxid chromnatý vzniká samovolnou oxidací chromu rozpuštěného ve rtuť. Zahřívá-li se tento oxid za přístupu vzduchu přeměňuje se na oxid chromitý. Silným zahříváním v proudu vodíku se redukuje na kov [3].

- **CrCl₂ (Cr₂Cl₄) – Chlorid chromnatý**

Získává se reakcí chlorovodíku s kovovým chromem nebo reakcí vodíku přes bezvodý chlorid chromitý. Obě reakce musí probíhat za zvýšené teploty. Tvoří bílé hedvábně lesklé jehlice. Chlorid chromnatý je silně hygroskopický. Za přítomnosti vlhkosti pohlcuje kyslík za tvorby Cr₂OCl₄. V roztoku má chrpově modrou barvu. Z tohoto roztoku lze získat CrCl₂·6H₂O, který je modrý [3].

- **CrSO₄ – Síran chromnatý**

Síran chromnatý se získává z roztoků chromu ve zředěné kyselině sírové, připravených za nepřístupu vzduchu, nebo z roztoku síranu chromitého zredukovaného zinkem. Tvoří hydráty. Heptahydrát síranu chromnatého je modrý. Monohydrát je bezbarvý [3].

2.2.2. Sloučeniny chromu Cr³⁺

- **Cr₂O₃ – Oxid chromitý**

Jedná se o zelený prášek nerozpustný ve vodě. V krystalické podobě je načernalý a na povrchu má pestrobarevný lesk. Získává se mnoha způsoby. Obvykle se při jeho výrobě vychází z chromanů nebo dichromanů, které jsou snadno dostupné v čistém stavu. Využívá se ho jako pigmentu do barev, například do chromové zeleni [5].

- **CrCl₃ – Chlorid chromitý**

V suchém stavu se získává převáděním plynného chloru přes kovový chrom. Dá se také připravit reakcí oxidu chromitého s chloridem uhličitým. Bezvodý chlorid chromitý tvoří červenofialové lesklé lístečky. Ve vodě je nerozpustný. Poměrně ochotně tvoří hydráty [6].

- **Cr₂(SO₄)₃ – Síran chromitý**

Kromě bezvodého síranu chromitého, který tvoří prášek broskvové barvy, vytváří také mnoho hydrátů v různé barevné škále. Používají se převážně jako pigmenty [6].

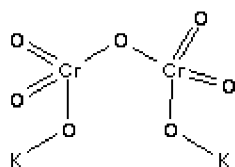
2.2.3. Sloučeniny chromu Cr⁶⁺

- **CrO₃ – Oxid chromový**

Je to anhydrid kyseliny chromové, který se vylučuje po přidání velkého množství kyseliny sírové. Tvoří tmavočervené jehlicovité krystaly. Je bez zápachu, má hořkokyselou chuť a je prudce jedovatý. Jedná se o velmi silné oxidační činidlo. Snadno se rozpouští ve vodě za vzniku žlutočervené kyseliny chromové (H₂CrO₄), která je toxická pro vodní organismy [3,6].

- **K₂CrO₄; K₂Cr₂O₇ – Chroman a dichroman draselný**

Chroman krystalizuje vždy bezvodý v citrónově žlutých krystalech. Je velmi snadno rozpustný ve vodě. Jeho rozpustnost téměř nezávisí na teplotě. Dichroman krystaluje taktéž jako bezvodá sůl ve velkých oranžově červených destičkách. Rozpustnost ve vodě za normální teploty je malá. Je nerozpustný v ethanolu. Snadno se dá získat čistý a proto se používá v analytické chemii [3,7]. Struktura dichromanu draselného je uvedena na obrázku č. 2.



Obr. č.2: Dichroman draselný

- **PbCrO₄ – Chroman olovnatý**

Jedná se o přírodní nerost zvaný krokoit. Ve vodě je nerozpustný a vylučuje se jako žlutá sraženina. Je značně rozpustný v hydroxidech. Chroman olovnatý s oxidem olovnatým (PbCrO₄·2PbO) tvoří rubínově červenou horninu zvanou melanochroit (fenicit). Používá se jako barviva pod názvem chromová žluť. Zásaditý chroman se používá jako chromová červen [3,6]. Základní vlastnosti výše uvedených látek jsou uvedeny v tabulce č. 2.

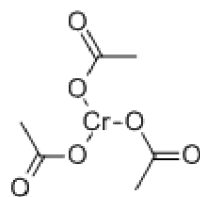
Tabulka č. 2: Základní vlastnosti anorganických sloučenin chromu [8]

Vzorec	CAS	Molární hmotnost	T _t [°C]	T _v [°C]	Hustota [g.cm ⁻³]	Rozpustnost ve vodě
CrO	12018-00-7	67,995	-	-	-	-
CrCl ₂	10049-05-5	122,902	824	1109	2,9	Ano
CrSO ₄	13939-59-6	148,058	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	1308-38-9	151,990	2435	4000	5,21	Ne
CrCl ₃	10025-73-7	158,355	1152	1300	2,87	Ano
Cr ₂ (SO ₄) ₃	10101-53-8	392,180	90	-	3,10	Ne
CrO ₃	1333-82-0	99,994	197	251	2,70	Ano
K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	294,184	398	500	2,676	Ano
K ₂ CrO ₄	7789-00-6	194,190	968	1000	2,732	Ano

2.3. Organické sloučeniny chromu

- **Octan chromnatý – Cr₂(CH₃CO₂)₄(H₂O)₂**

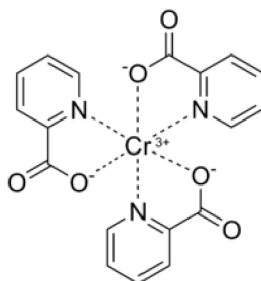
Jedná se o červenou sloučeninu špatně rozpustnou ve vodě i ethanolu, která je na vzduchu extrémně nestabilní. Velmi snadno oxidovatelná s dramatickými barevnými změnami [9]. Používá se výjimečně k dehalogenaci organických sloučenin. Je to velmi dobré oxidační činidlo, protože obsahuje Cr²⁺. Používá se i v mnoha dalších aplikacích jako například katalyzátor v průmyslu polymerů [15]. Struktura octanu chromnatého je uvedena na obrázku č. 3.



Obr. č. 3: Octan chromnatý [9]

- **Pikolinát chromitý**

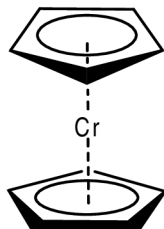
Tato sloučenina se prodává jako doplněk stravy. Jedná se o světle červený komplex odvozený od kyseliny pikolinové a Cr^{3+} . Používá se k redukci chuti na jídlo. Postupně se od jeho užívání začíná ustupovat z důvodu negativních následků. Je podezřelý z mutagenity [10,11]. Struktura pikolinátu chromitého je uvedena na obrázku č. 4.



Obr. č. 4: Pikolinát chromitý

- **Chromocen – $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$**

Jedná se o organochromovou sendvičovou sloučeninu se sumárním vzorcem $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ve vakuu velmi dobře sublimuje. Je snadno rozpustný v organických nepolárních rozpouštědlech. Při styku se vzduchem rychle vzplane. Používá se jako vysoce účinný katalyzátor při polymeraci ethylenu [12].



Obr. č.5: Chromocen

2.4. Účinky sloučenin chromu na živé organismy

Chrom jako kov je biologicky inertní a netoxický [4]. Jeho účinky na živé organismy jsou silně vázány na jeho mocenství. Chrom byl dlouhá léta znám jako prvek způsobující alergické reakce a mající i neurotoxické a karcinogenní účinky. Takto působí zejména chrom šestimocný. Již více než čtyři desetiletí je známo, že trojmocný chrom je esenciální biogenní prvek, který má vztah k sacharidovému a lipidovému metabolismu [13]. Práce zabývající se chromu účinky na živé organismy poukazují na vysokou toxicitu šestimocného chromu zejména pro vodní organismy, zatímco trojmocný chrom je esenciální látka pro většinu organismů [14,15].

2.4.1. Účinek trojmocného chromu na živé organismy

Trojmocný chrom je považován za esenciální stopový prvek u savců (50 – 200 µg/den) a je nutriční složkou pro většinu organismů [16]. Teprve v posledních letech se však podařilo vysvětlit funkci chromu na molekulární úrovni. Po vstřebání je chrom krví transportován k buňkám nejspíše vázán na plazmatickou bílkovinu transferin. Inzulín iniciuje vstup chromu do buněk, kde se váže na oligopeptid apochromodulin. Ten vytváří se čtyřmi molekulami Cr^{3+} aktivní chromodulin, který se uplatňuje při následném mechanismu zvětšování signálního účinku po vazbě na inzulín, a to tak, že po vazbě na inzulínový receptor, aktivovaný vazbou inzulínu, řádově zvyšuje aktivitu tyrosinkinázy, která je součástí intracelulární části inzulínového receptoru. U osob s deficitem chromu jeho suplementace zlepšuje glukózovou toleranci a některé parametry lipidového metabolismu [13]. Většina Cr^{3+} se do těla dostává potravou [4]. V rámci medicíny je chrom podáván nejčastěji ve formě organických sloučenin, a to jako extrakt z kvasnic nebo pikolinát chromitý. Cr^{3+} pikolinát však může být při vstupu do buňky redukován na sloučeniny Cr^{2+} a ty poté cestou Fentonovy reakce katalyzují vznik hydroxylového radikálu [13]. Chrom se kumuluje nejvíce v játrech, ledvinách, slezině a kostech. Vylučuje se převážně močí, v menší míře stolicí [4].

Použití chromu jako doplňku stravy je sporné vzhledem k jeho komplexním účinkům. Bylo zjištěno, že často používaný pikolinát chromitý poškozují chromozomy v buňkách hlodavců [10].

Ačkoli pro většinu organismů akvatického ekosystému není Cr^{3+} příliš nebezpečný, neboť se vyskytuje z větší části v nerozpustné a tedy méně biodostupné formě, může na některé z nich v závislosti na dávce působit toxicky. U zelených řas způsobuje zvýšená koncentrace chromu inhibici růstu jako důsledek zastavení některých metabolických drah jako jsou fotosyntéza a syntéza proteinů. Zvýšené koncentrace chromu poškozují žábry ryb. Dochází až k odumření tkáně, což má za následek zhoršení osmoregulace a dýchání [14].

Experimentálně zjištěné letální dávky jsou odvozeny od rozpustných forem Cr^{3+} , a to chloridu chromitého, síranu chromito-draselného a dusičnanu chromitého [14]. Tabulka s letálními dávkami pro některé vodní organismy je uvedena níže.

Tabulka. č.3: Letální dávky Cr³⁺ na některé vodní organismy [14].

Organismus	LC ₅₀ [mg(Cr ³⁺)·l ⁻¹]	T _E [hod]
Zelené řasy (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	0,3 - 0,4	96
Prvoci (<i>Tetrahymena pyriformis</i>)	50	9
Rozsivky (<i>Ditylum brightwellii</i>)	2	96
Měkkýši (<i>Amnicola sp.</i>)	8,4	96
Korýši (<i>Daphnia magna</i>)	22	24
Jepice (<i>Ephemera subvaria</i>)	2	96
Pošvatky (<i>Acroneuria lycorlas</i>)	32	168
Komáři (<i>Chironomus sp.</i>)	11	96
Pstruh duhový (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	11,2	96
Kapr obecný (<i>Caprinus carpio</i>)	14,3	96
Úhoř obecný (<i>Anguilla rostrata</i>)	13,9	96

2.4.2. Účinek šestimocného chromu na živé organismy

Oproti Cr³⁺ je Cr⁶⁺ velmi toxický a mutagenní. Karcinogenní účinky nebyly zatím prokázány [17]. U většiny savců exponovaných sloučeninami šestimocného chromu byly pozorovány velké zdravotní potíže. Tyto sloučeniny jsou velmi dráždivé. Do těla se dostávají požitím, inhalací i přes kůži. Při styku s kůží reagují tyto sloučeniny s proteiny za vzniku nekrotických míst. Lokální účinky mohou být provázeny celkovým poškozením organismu doprovázené pocitem nevolnosti, zvracením, šokem až kómatem. Akutní otrava Cr⁶⁺ je velmi vzácná. Šestimocný chrom způsobuje tvorbu vředů (ulcerace). Kromě toho vyvolává také ulceraci a perforaci nosní přepážky, která je zvláště citlivá na působení chromu. Dalšími citlivými místy vůči působení Cr⁶⁺ jsou zejména kůže, kořeny nehtů, klouby, oční víčka a okraje nosních dírek, kde opět dochází k ulceraci [4]

Vodní živočichové různých fylogenetických skupin mají odlišnou odolnost vůči Cr⁶⁺. Při koncentraci 4,5 µg·l⁻¹ docházelo u vodních mlžů (slávky, ústřice) k poruchám embryonálního vývoje až v 50 % případů. Střední letální koncentrace Cr⁶⁺ pro kraby a jiné korýše se pohybuje okolo 2,03 µg·l⁻¹. Zmenšení velikosti mořských kroužkovců bylo prokázáno při chronickém působení Cr⁶⁺ o koncentraci 100 µg·l⁻¹ již ve třetí generaci. Ostatní letální dávky jsou uvedeny v tabulce č. 4.

V tkáních mořských živočichů (zejména ryb) se koncentrace celkového chromu pohybuje v hodnotách okolo 8,1 µg·kg⁻¹, přičemž nejvíce zastoupenou specií je Cr³⁺. Tato celková koncentrace je velmi zřídka překročena, proto riziko intoxikace Cr⁶⁺ z rybích výrobků je nepravděpodobná [18]

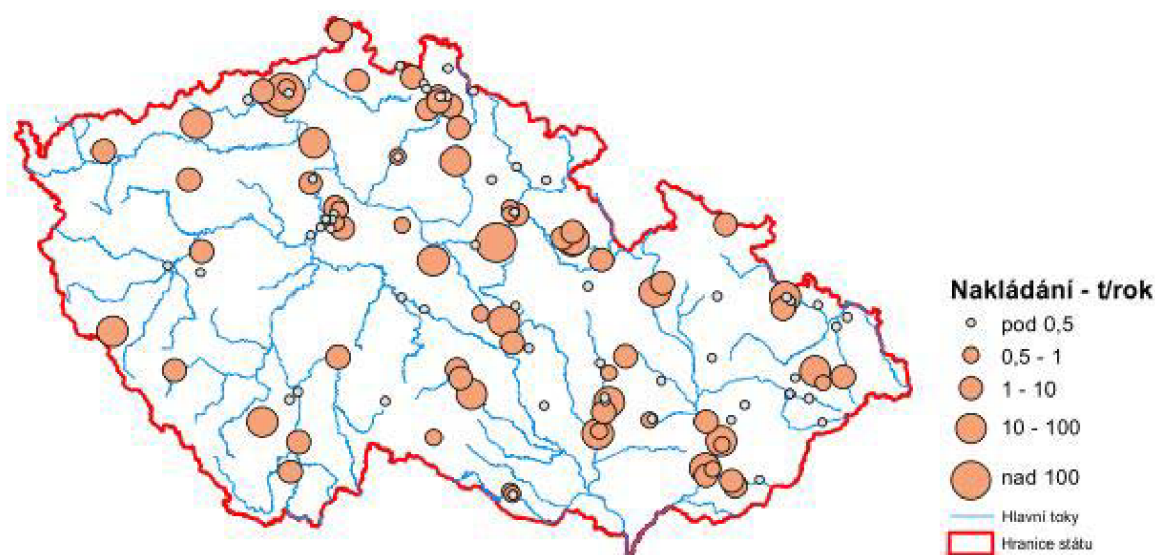
Tabulka č. 4: Letální dávky Cr⁶⁺ pro některé vodní organismy [18].

Organismus	LC₅₀ [mg(Cr³⁺)·l⁻¹]
Zelené řasy	0,032
Měkkýši	0,05
<i>Daphnia magna</i>	0,05
Pstruh duhový (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	0,2-0,35
Ostatní ryby	0,35-1

3. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ CHROMEM

3.1. Hlavní zdroje znečištění

Celosvětově je jednotlivými průmyslovými odvětvími spotřebováno $239 \cdot 10^3$ tun chromu za rok [15]. Hlavními zdroji znečištění životního prostředí jsou především odpadní vody z provozů barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, kožedělného a textilního průmyslu. Dalším zdrojem jsou inhibitory koroze, které jsou používány převážně v chladících okruzích, při rozvodu teplé vody nebo při čištění kotlů. Velké množství chromu lze také nalézt ve vodách z hydraulické dopravy popílků. V ČR jsou dvě firmy, které vyrábí a tři, které dováží sloučeniny chromu. Dalších 200 podniků s těmito sloučeninami nakládá. Tyto podniky jsou znázorněny na obr. č. 6 [19]. Nejvyšší přípustné emisní limity pro celkový chrom a Cr^{3+} jsou uvedené v nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb., pro jednotlivá průmyslová odvětví jsou uvedeny v tabulce č. 5.



Obrázek č. 6: Přehled výrob nebo nakládání s chromem ve vybraných odvětvích průmyslu v ČR [19].

Tabulka č.5: Nejvyšší přípustné emisní limity podle nařízení vlády č. 23/2011 Sb.[19].

Průmyslové odvětví	Přípustná hodnota	
	Cr celkový [mg·l ⁻¹]	Cr ⁶⁺ [mg·l ⁻¹]
Textilní průmysl	0,5	0,3
Koželužny	1,0	-
Metalurgie	0,5	
Povrchová úprava kovů	0,5	0,1
Tepelná úprava kovů	0,5	0,1
Elektrotechnická výroba	0,5	0,1

3.1.1. Strojírenská výroba

Množství chromu pohybujícího se v oblasti strojírenského průmyslu je v porovnání s ostatními odvětvími zdaleka největší, neboť zahrnuje zhruba 65 % podniků používajících nebo vyrábějících sloučeniny tohoto kovu. Roční spotřeba sloučenin chromu je v porovnání s ostatními odvětvími větší. Pohybuje se v řádek jednotek tun na jeden strojírenský podnik [20].

- **Chromování**

Jedná se o proces chemické úpravy povrchu kovů za účelem zvýšení ochrany proti atmosférické korozi. Tento proces je zařazován po předchozích elektrochemických úpravách jako je niklování, mědění. V podstatě se jedná o elektrochemické pokovování malou vrstvičkou chromu z roztoků dichromanu draselného a oxidu chromového nebo jejich směsí. Poslední dobou je preferováno využití CrO₃ kvůli jeho nižší toxicitě. Zdrojem znečištění životního prostředí, respektive povrchových vod je oplachová voda a vypotřebované funkční lázně [20].

- **Fosfatizace**

Jedná se o chemickou úpravu povrchů výrobků ze slitin za vzniku souvislé vrstvy fosforečnanu zinku, železa nebo manganu. Účinnou složkou je primární fosforečnan zinečnatý a kyselina fosforečná. Fosfatizace se využívá v oblasti strojírenské technologie tvarování za studena. Řada podniků uvádí použití sloučenin chromu v tomto procesu. Sloučeniny Cr⁶⁺ jsou používány v bezprostředně navazujícím procesu chromátování z důvodu zvýšení odolnosti fosfátové vrstvy. Zdrojem znečištění zejména akvatického ekosystému jsou oplachové odpadní vody [20].

- **Pasivace**

Pasivace je další způsob ochrany kovů proti korozi. V některých případech se k pasivaci používá CrO₃. Většinou se jedná o prostředky které obsahují malé procento chromu – obvykle 6 % [20].

- **Chromátování**

Chromátování je chemická úprava zinku, kadmia a slitin hořčíku pro oddálení bělavých korozních zplodin. V podstatě lze tento proces nazvat pasivací kovů v roztoku dichromanu draselného, který zvyšuje ochranu proti atmosférické korozi. Barva povlaků se mění podle způsobu pasivace od tmavé po průhlednou. Nejznámější je modrý chromát a žlutý chromát. Zdrojem znečištění jsou oplachové odpadní vody a také vypotřebované funkční lázně [20].

3.1.2. Textilní průmysl

Příčinou znečištění životního prostředí pocházejícího z tohoto průmyslového odvětví je především používání chromových barviv. Chromová barviva jsou kyselá a používají se výhradně s dichromanem draselným ($K_2Cr_2O_7$) k barvení vlny. Po počáteční fázi barvení se přidává dichroman a v barvení se pokračuje. Dichroman zde interaguje s materiálem a zredukuje se na chromitou sůl, která fixuje barvivo na materiálu. Další možností jak barvit vlnu nebo polyamid v kyselém prostředí za přítomnosti neutrální soli a egalizačního činidla je použití kovokomplexního barviva. Toto barvivo má ve své struktuře komplexně zabudovaný chrom. Při samotném barvení a následném praní dochází k vypírání nadbytečného barviva a vypouštění zbytkových barvicích lázní do odpadních vod. Stejně tak se zdrojem znečištění životního prostředí může stát obarvená textilie, která končí většinou v komunálním odpadu [19].

3.1.3. Kožedělný průmysl

Kožedělný průmysl, přestože tvoří zlomek zpracovatelského průmyslu, patří mezi významné zdroje znečištění životního prostředí pro vysokou roční spotřebu sloučenin chromu. V ČR se nacházejí 4 podniky provozující chromčinnění. Každý se spotřebou sloučenin chromu v hodnotách desítek tun ročně. Useň zpracovaná činěním solemi chromu má vyšší odolnost proti vlhkosti, vyšším teplotám a jiným vlivům než kůže vyčiněná jiným způsobem. Výchozí surovinou pro chromčinnění je kamenec chromito draselný, dichroman sodný nebo dichroman draselný. V rámci technologického procesu vzniká vysoký objem znehodnocených činících lázní, které se vypouští do odpadních vod [19].

3.1.4. Slévárenství

Chrom se v různých formách využívá jako přídavek do oceli a ostatních slitin. Nejběžnější je přídavek ferrochromu (FeCr) jako legovací přísady pro výrobu šedé litiny, dále pro zušlechťování oceli a chromniklovaných slitin. V České republice se takto zpracuje přibližně několik stovek tun ročně. Dávkování probíhá v procesu tavení. Ke znečištění životního prostředí dochází v případě značných emisí chromu do ovzduší. Ke znečištění povrchové vody dochází v případě vydatných dešťů v podobě splachů z prostředí výrobního areálu. Pro vodní prostředí jsou slévárny brány pouze jako nepřímý zdroj znečištění [20].

3.2. Vedlejší zdroje znečištění

3.2.1. Sklářský a keramický průmysl

Chromové sloučeniny se ve sklářství využívají převážně k barvení. Běžně se používá chromit ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), dále se používá dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a dichroman barnatý (BaCr_2O_7). Ve skle je proto přítomen chrom ve formách Cr^{3+} i Cr^{6+} . Z podniků se dostává chrom z tavicích pecí převážně do ovzduší. Do vodního prostředí se mohou emise dostat případnou atmosférickou depozicí. V keramickém průmyslu se využívá chromu také k barvení [21].

3.2.2. Chemický průmysl

Sloučeniny chromu jsou dále využívány k výrobě nátěrových hmot, pigmentů a k barvení smaltů. Pigmenty obsahující Cr^{6+} se již nepoužívají. V rámci těchto technologií většinou vznikají odpadní vody, které jsou zdrojem kontaminace povrchových vod chromem. K úniku sloučenin chromu do povrchových vod však může dojít při vydatných srážkách, případně oplachy výrobních zařízení. Dalším zdrojem znečištění vody mohou být vodouředitelné barvy obsahující sloučeniny chromu [22].

4. CHROM VE SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

4.1. Chrom v atmosféře

Chrom nacházející se v atmosféře pochází z 60 – 70 % z antropogenní činnosti. Zbylých 30 - 40 % je přírodního původu. Hlavní lidskou činností přispívající k zvyšování koncentrací chromu v atmosféře je metalurgický průmysl, produkce žáruvzdorných materiálů, galvanizace, spalování tuhých paliv a produkce chemických sloučenin chromu, zejména chromanů a dichromanů, pigmentů a dalších. V menší míře jsou zdrojem chromu v atmosféře i cementárny, ve kterých spalováním odpadu může dojít k úniku chromu do atmosféry. Hlavním přírodním zdrojem kontaminace jsou sopečné erupce a zvětrávání půd a hornin, v menší míře to mohou být lesní požáry [23].

Nejnižší koncentrace chromu v ovzduší byla naměřena na jižním pólu 5 – 13 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Avšak běžné koncentrace jsou mnohem větší. Pohybují se v hodnotách 1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ na venkově a 10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ve městech. Koncentrace chromu závisí na intenzitě průmyslových procesů, vzdálenosti zdroje znečištění, množství uvolňovaného chromu a na meteorologických podmínkách. U sloučenin chromu, jakožto převážně iontových sloučenin, můžeme zanedbat tlak par, proto lze předpokládat, že při pokojové teplotě neexistuje plynný chrom. Z těchto důvodů se chrom v atmosféře vyskytuje ve formě částic nebo kapiček aerosolu [24].

Částice chromu, které jsou součástí atmosférického aerosolu, se značně liší ve velikosti v závislosti na zdroji, ze kterého pocházejí. Z hlediska zdravotního působení atmosférického aerosolu na člověka byly definovány velikostní skupiny částic označované jako PM_x (Particulate Matter). Nejčastěji se uvádějí tři velikostní frakce, a to PM₁₀, PM_{2,5} a PM_{1,0}. Hodnota PM předurčuje také vzdálenost, na kterou jsou částice transportovány. Malé částice, pocházející například ze spaloven uhlí, se mohou šířit i na velké vzdálenosti. Oproti tomu velké částice se vzhledem ke své nezanedbatelné hmotnosti nacházejí v blízkosti zdrojů, ze kterých jsou emitovány a vyznačují se velkým potenciálem migrovat mezi jednotlivými složkami životního prostředí [23].

Jak již bylo řečeno, je velikost částic důležitá také z hlediska jejich negativního působení na organismy. Částice o velikosti 0,2 – 10 μm mohou být vdechovány a zadržovány v dýchacích cestách, což je spojováno s rizikem vzniku rakoviny. V poslední době se výzkumy zabývají zejména velikostní frakcí PM_{2,5}. Malá velikost těchto částic jim umožňuje pronikat do plicních sklípků a tím zvyšovat riziko rakoviny. Zatímco částice PM₁₀ jsou zachyceny na začátku horních cestách dýchacích a mohou být zpětně vykašlávány [4, 25].

V atmosféře, stejně jako v jiných složkách životního prostředí, se chrom vyskytuje ve stavech Cr^{3+} a Cr^{6+} . I když se v atmosféře objevují pouze kapky a částice je velmi těžké určit poměr Cr^{6+} a Cr^{3+} , které se vyskytují na kapkách nebo částicích. Chemie chromu v atmosféře má podobné charakteristiky jako chemie chromu ve vodním prostředí jak bude dále uvedeno. Na poměr a množství specií chromu mají vliv srážecí, komplexotvorné a oxidační reakce. Jediný rozdíl oproti vodnímu prostředí je v pH, které je silně kyselé pro atmosférické aerosoly. V nižších hodnotách pH se Cr^{3+} vyskytuje ve formách $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ a $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, zatímco Cr^{6+} se vyskytuje ve formách HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, který je v aerosolech převažující formou chromu.

Koncentraci Cr^{6+} je možné snížit reakcí s některými dalšími kovy, jako je například Pb^{2+} , Cu^{2+} nebo Zn^{2+} za vzniku málo rozpustného chromanu. V kapkách s vyšší hodnotou pH se vyskytuje $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se velmi snadno oxiduje. Za přítomnosti dalších kovů se tvoří také podvojně sloučeniny. Pokud jsou v atmosféře i chloridy a fluoridy tvoří se jejich komplexy, které jsou rozpustné. Velká množství šestimocného chromu v atmosféře jsou důsledkem oxidačních reakcí probíhajících v kapkách [24].

Počítačové simulace vedly k závěru, že v atmosféře dochází spíše k redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} . Problematika ovšem vyžaduje další zkoumání, protože nebyly zahrnuty některé podstatné podmínky, jako jsou fotochemické oxidace a oxygenace [26].

4.2. Chrom v půdě

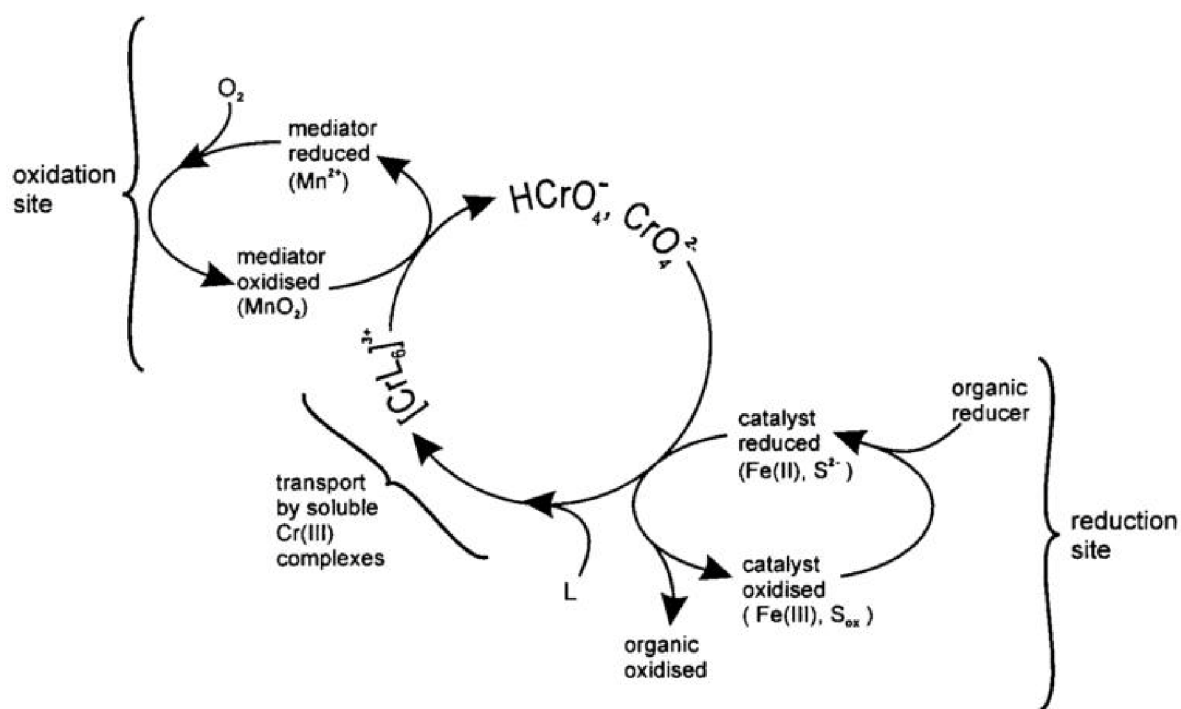
Hlavním zdrojem chromu v půdě je zvětrávání matečné horniny. Jeho průměrná koncentrace se pohybuje od $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zvýšené lokální koncentrace mohou být způsobeny suchou i mokrou atmosférickou depozicí, nelegální aplikací čistírenských kalů s vyšším obsahem chromu a odpadem z průmyslové činnosti [23].

Biokoncentrace ve vyšších rostlinách byla pozorována pouze u rostlin rostoucích pouze na půdách silně znečištěných chromem. Většina chromu byla zadržována v kořenech a pouze malá množství byla transportována do nadzemní části rostliny. U žížal (*Eisenia andrei*) byl zjištěn biokoncentrační faktor 0,03 – 0,05. Akumulace v terestrálním ekosystému je velmi malá a proto poměrně nepodstatná [14].

V půdě je chrom přítomen především jako nerozpustný trihydrochromitan $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{aq})]^0$ a nebo ve formě iontu Cr^{3+} adsorbovaného na půdní částice. Tímto způsobem je imobilizován a nedochází k jeho uvolňování do podzemní vody a zároveň přijímání rostlinami. Forma výskytu chromu v této složce životního prostředí je silně vázaná na hodnotu pH: pokud je $\text{pH} < 4$ vyskytuje se chrom ve formě $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, zatímco při $\text{pH} > 5,5$ převládá forma $\text{CrOH}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Obě tyto formy jsou velmi snadno adsorbovány na jílovité částice v půdě. Tento děj je podmíněn zvýšením záporného náboje na jílovitých částicích v závislosti na pH. Nejúčinnější adsorpce je v hodnotách $\text{pH} 2,7 - 4,5$ kde spolupůsobí huminové kyseliny, které stabilizují komplexy s Cr^{3+} , zejména pokud se jedná o cheláty. Adsorbci na huminové kyseliny se sloučeniny chromu stávají nerozpustné, imobilní a nereaktivní. Ostatní makromolekulární ligandy se chovají podobně. V alkalickém prostředí ($\text{pH} = 7 - 10$) probíhají procesy srážení ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i tvorba komplexů [27].

V neutrální až slabě zásadité půdě se šestimocný chrom vyskytuje většinou v rozpuštěné formě (např. Na_2CrO_4), ale i jako podvojná sůl (např. CaCrO_4 ; BaCrO_4 ; PbCrO_4). V kyselých půdách ($\text{pH} < 6$) se vyskytuje převážně HCrO_4^- , který společně s CrO_4^{2-} patří mezi nejvíce mobilní formy v půdě. Mohou být přijímány rostlinami a také jsou velmi snadno vyplavovány do nejspodnějších vrstev půdy. Cr^{6+} může být v malých množstvích adsorbován na půdní částice. Tato vazba je závislá na složení půdy a také na jejím pH. CrO_4^{2-} může být adsorbován geotitem ($\text{FeO}(\text{OH})$), oxidy hliníku a také kladně nabitými půdními koloidy [28].

Oxidace může převádět Cr^{3+} na Cr^{6+} a redukce naopak. Průběh těchto procesů opět závisí na pH, koncentraci kyslíku, přítomnosti vhodných redukovadel a katalyzátorů. Obě formy Cr^{6+} (HCrO_4^- i CrO_4^{2-}) vyskytující se v půdě mohou být redukovány různými organickými sloučeninami v procesu nazvaném dechromanace, který je znázorněn na obrázku č. 8. Katalyzátorem této reakce bývají ionty Fe^{2+} nebo S^{2-} . Je to důležitý proces pro existenci života na naší planetě, protože teoreticky by atmosférický kyslík přeměnil všechny sloučeniny chromu na chromany, které mají negativní účinky na živé organismy. Dalším krokem je přenos Cr^{3+} do oxidační části cyklu. Podmínkou tohoto přenosu je přítomnost derivátů fulvokyselin a kyselin citrónové. Oxidace Cr^{3+} probíhá hlavně za přítomnosti oxidů a hydroxidů manganu. Tento proces může být považován za cyklus oxidace organických látek vzdušným kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$. Vzhledem k tomu, že prvotním zdrojem organických látek na zemi je proces fotosyntézy zprostředkovaný autotrofními organismy, lze chápat cyklus chromu za opačný proces fotosyntézy, ve kterém dochází k uvolňování energie. [29].



Obr. č. 8: Oxidačně – redukční cyklus chromu v půdě [28]

4.3. Chrom ve vodě

Chrom ve vodách pochází jednak z přírodních procesů jako je zvětrávání hornin, a jednak z antropogenní činnosti, další zdrojem je suchá a mokrá depozice [23].

Koncentrace chromu v řekách a jezerech se obvykle pohybuje mezi $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $130 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [19].

U většiny přírodních vod jsou koncentrace chromu menší než $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, což je nejvyšší přípustná hodnota pro pitnou vodu v ČR. V pitných vodách v České republice nejsou tyto

koncentrace většinou překročeny, proto se chrom při rozborech pitných vod obvykle nestanovuje. Nejvýše přípustná množství chromu pro jednotlivé kategorie vod v ČR uvádí tabulka č. 6. Za přirozenou koncentraci celkového chromu v podzemní vodě se považují hodnoty od $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do $3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V plněných minerálních vodách se nacházejí koncentrace od $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, avšak převažují vody s koncentracemi pod $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V mořské vodě je koncentrace chromu velmi nízká, a to přibližně $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ až $0,35 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Surové odpadní vody z průmyslu ovšem mohou obsahovat koncentrace až v desítkách $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [21]. Cr^{6+} ovlivňuje chuť a barvu vody. Prahová koncentrace chuti chromu je asi $1 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a prahová koncentrace barvy je asi $3 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Z důvodu odlišné toxicity se při stanovení celkového chromu ve vodách musí analyticky stanovit koncentrace Cr^{6+} [30].

Koncentrace chromu v naplaveninách a dnových sedimentech se v ČR pohybuje v hodnotách od 11- 1380 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny v řece Bílině, Otavě a Jihlavě [19]. Koncentrace v těchto řekách bezprostředně souvisí s charakterem průmyslů, které jsou situovány v jejich okolí [14].

Tabulka č. 6: Nejvýše přípustná nebo doporučená množství chromu ve vodách [30].

Voda	Cr^{6+} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Celkový Cr [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Pitná	-	0,0
Kojenecká	-	0,025
Závlahová	-	0,2
Vodárenská	0,05	0,3
Splašková a odpadní	0,1	0,5

Lokální zvýšení koncentrace chromu (až $130 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) ve vodách (zejména v řekách) bývá způsobeno při haváriích nebo nelegálním vypouštěním odpadních vod z průmyslu, jehož charakter ovlivňuje i zastoupení specií chromu ve vodě. V oblastech silného znečištění mohou být koncentrace mnohonásobně překročeny [31].

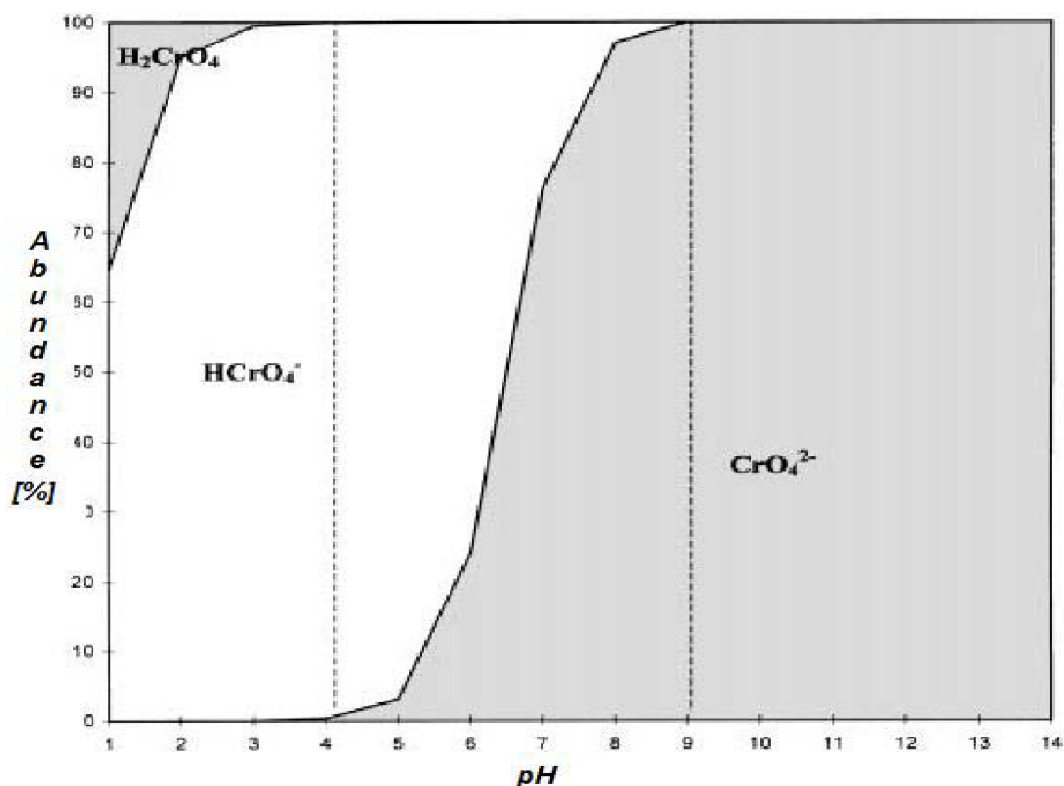
V přírodní vodě se chrom vyskytuje ve dvou stabilních stavech a to jako Cr^{3+} a Cr^{6+} [1]. Přítomnost a poměr těchto specií ve vodě závisí na celé řadě procesů. Jsou to například chemické a fotochemické redoxní transformace, srážení, rozpouštění, adsorbce a desorbce [31].

V anoxických podmínkách se chrom vyskytuje pouze v jediné možné formě, a to Cr^{3+} . V oxických podmínkách, je výskyt specie Cr^{3+} závislý zejména na množství rozpuštěného kyslíku a na hodnotách pH. Na základě termodynamických výpočtů se předpokládá, že Cr^{3+} se vyskytuje při pH menším než 6. Při pH větším než 7 může převažovat ion CrO_4^{2-} . V neutrální oblasti pH je poměr mezi $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ závislý na koncentraci rozpuštěného kyslíku. Obsah kyslíku a hodnota pH nejsou jedinými faktory, které ovlivňují přítomnost specií chromu ve vodách. Z dalších faktorů je to množství oxidačních a redukčních látek. Velkou roli hrají také komplexotvorné látky. Z výše uvedených důvodů se vysoké koncentrace Cr^{3+} vyskytují právě v tekoucích a dobře prokysličených vodách, jiné specie se v takové vodě prakticky nevyskytují [32].

Bylo prokázáno, že Cr^{3+} je v přírodních podmínkách velmi snadno oxidován na Cr^{6+} pomocí oxidů manganu, dále tvoří zejména aqua - hydroxo komplexy. Tato specie chromu má však výraznou tendenci tvořit i jiné komplexy s přirozeně se vyskytujícími látkami jako jsou organické látky; aminokyseliny, fulvokyseliny, huminové kyseliny a další. Komplexy aqua - hydroxo mají také velkou schopnost adsorbce na pevné částice běžně se vyskytující ve vodách, což vede k jeho imobilizaci a následně ke snížení koncentrace a biodostupnosti této specie ve vodách [33].

Komplexy Cr^{3+} s organickými ligandy nejsou tak snadno oxidovatelné jako aqua-hydroxo komplexy. Opakem Cr^{3+} komplexů jsou Cr^{6+} komplexy, které jsou velmi slabě sorbovány na povrch anorganických sloučenin. Z těchto důvodů se Cr^{6+} stává nejvíce mobilní specíí v životním prostředí. Povaha a charakter jednotlivých specíí vyskytujících se v odpadní vodě se mohou značně lišit od specíí přítomných v přírodních vodách. Je to způsobeno odlišnými fyzikálně – chemickými vlastnostmi odpadních průmyslových vod. Dále je přítomnost a koncentrace specíí chromu vypouštěných do odpadních vod závislá hlavně na formě chromu použité v technologii výroby, pH a přítomnosti dalších organických i anorganických látek pocházejících z jednotlivých částí výroben [31].

Cr^{6+} se vyskytuje převážně v odpadních vodách z metalurgického průmyslu, povrchových úpraven kovů a z provozoven, kde se aplikují pigmenty. Odpadní vody z koželužen a textilního průmyslu jsou naopak zdrojem Cr^{3+} [19].



Obr. č. 7: Závislost množství specíí chromu na pH. Přerušované čáry představují pH přírodních vod [31].

Pro stanovení chromu v nízkých koncentracích ve vzorku se nejčastěji používá atomová absorpční spektrofotometrie. AAS je optická metoda založená na absorpci elektromagnetického záření při vlnových délkách 190 – 850 nm (oblast UV, VIS) volnými atomy. Volný atom je schopen absorbovat energii a tím se dostane do excitovaného stavu. Při této metodě je nutné převedení vzorku z roztoku na volné atomy v plynné fázi. Chrom se stanovuje při vlnové délce 358 nm. Při této vlnové délce je detekční limit $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [34].

4.4. Migrace chromu ve složkách životního prostředí, dopad na akvatický ekosystém

Atmosféra je hlavní transportní medium chromu do jednotlivých složek životního prostředí. Částice obsahující chrom se přenášejí větrem na dlouhé vzdálenosti, než dojde k jejich depozici na terestrický nebo akvatický ekosystém. Vzdálenost, kterou částice urazí, je závislá na meteorologických podmínkách, topografii, vegetaci a velikosti částic. Suchá i mokrá atmosférická depozice jsou silně ovlivněny velikostí částic, naopak velmi málo speciem chromu [35].

Různé specie chromu mají odlišnou afinitu k chemickým a fotochemickým, redoxním reakcím, srážení, rozpouštění, adsorpci, desorpci. Tyto procesy probíhají v jednotlivých složkách životního prostředí a předurčují biogeochemický cyklus chromu [25].

Vysoce efektivní adsorpce chromu na částice a následná depozice má za následek snižování koncentrace chromu v atmosféře, avšak na druhé straně dochází k jeho zvýšenému výskytu v ostatních složkách životního prostředí. Neodborná manipulace a skládkování odpadních materiálů z průmyslu obsahujících chrom opět zvyšuje jeho koncentraci v půdě. Tento děj je často doprovázen kontaminací podzemní vody a následně povrchové vody [36].

Jak již bylo zmíněno je Cr^{6+} nejvíce mobilní formou chromu, zejména ve vodním a půdním ekosystému. Oproti tomu je Cr^{3+} poměrně imobilní. Je to z důvodu jeho nízké rozpustnosti a vysoké adsorpce právě v takových hodnotách pH, které jsou velmi blízké hodnotám pH v přírodních vodách a půdách. Redoxní konverze Cr^{3+} na Cr^{6+} může vést k uvolnění chromu z půdy do vodního ekosystému.

Z půdy může chrom přecházet do akvatického ekosystému dvěma hlavními způsoby; prostřednictvím povrchového odtoku a vyplavováním půdních částic do podzemní vody, na kterých je sorbován. Na rozdíl od komplexů Cr^{6+} jsou komplexy Cr^{3+} s určitými ligandy rozpustné a snadno se dostávají do podzemních vod a dále do vodního ekosystému [23].

Problematika distribuce chromu ve vodách může být rozdělena do tří tématických podjednotek – řeky, jezera a moře. Podmínky ovlivňující distribuci chromu v akvatickém ekosystému jsou v každé podjednotce různé. Jedná se například o teplotu, hloubku, rychlost cirkulace, oxidační podmínky a množství organických látek. V řekách je distribuce chromu závislá zejména na množství sedimentu. Koncentrace chromu ve vodě se snižuje při kontaktu s příbřežní zakalenou vodou, kde se sorbuje na pevné částice.

Hlavními zdroji chromu v oceánech jsou jednak suchá i mokrá atmosférická depozice a řeky ústící do oceánu. Tyto vstupy mohou být kvantitativně srovnatelné. V oceánu se rozpustné a nerozpustné formy chromu mohou vyskytovat v rovnováze. Podíl rozpuštěné formy chromu se eliminuje příjmem a následnou kumulací v biotě a adsorpcí na pevné částice sedimentu. Úbytek této formy chromu vede ke zvýšení koncentrace chromu na rozhraní voda – sediment. Redukce šestimocného chromu v anoxických podmínkách vede ke snížení jeho koncentrace a k jeho převodu na Cr^{3+} , který se následně snadno váže na dnový sediment. Opačný proces převedení Cr^{3+} ze sedimentů na Cr^{6+} se děje v případě přítomnosti oxidu manganičitého, který se v přírodě běžně vyskytuje [25].

Jezera v porovnání s oceány vykazují mnohem větší biologickou aktivitu, větší podíl sedimentu na plochu vodní hladiny a velmi odlišné podmínky cirkulace. Tyto procesy mají za následek odlišnou distribuci specií Cr^{3+} a Cr^{6+} oproti oceánům. Vysoké koncentrace organických látek vytváří redukční a komplexační média, která zvýhodňují Cr^{3+} před Cr^{6+} . Cr^{3+} se potom velmi snadno sráží nebo adsorbuje na sediment. Chrom obsažený v sedimentu se může zpětně dostávat do volné vody rozpouštěním usazenin Cr^{3+} . Nejvíce komplikované distribuční mechanismy byly sledovány v sezónně anoxických jezerech, kde v hlubokých vodách nastanou anoxické podmínky díky propojení vysoké biologické produkce s teplotní stratifikací. V takových jezerech závisí koncentrace specií na ročním období a na hloubce vodního sloupce, kde se Cr^{6+} i Cr^{3+} objevují v různých koncentracích. Byl pozorován všeobecný pokles rozpuštěných forem chromu mezi červnem a zářím. Tento výskyt je v souladu se zvýšením teploty doprovázené snížením pH a především snížením obsahu rozpuštěného kyslíku. Tyto podmínky jsou považovány za převážně redukční, proto hlavní specií vyskytující se v těchto podmínkách je Cr^{3+} . Tato forma je pak snadno odstranitelná adsorpcí a již se dále nepodílí na distribuci chromu ve vodním ekosystému [37].

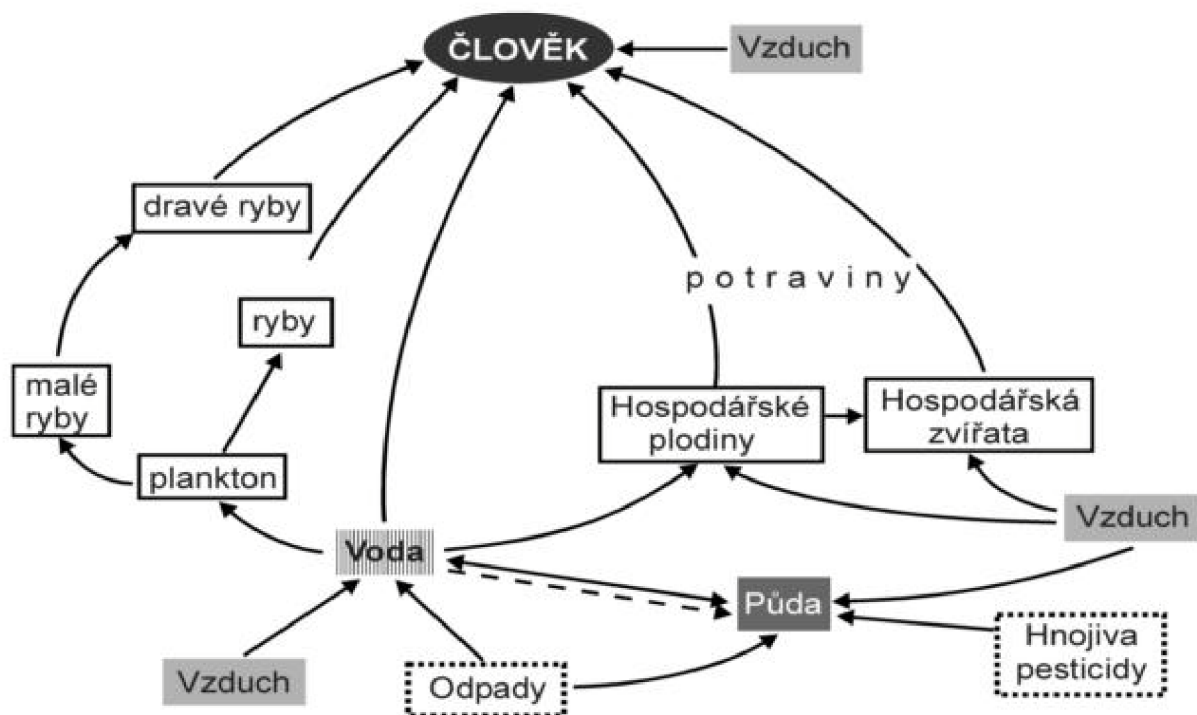
Velký podíl na distribuci chromu mohou mít organismy. Planktonní organismy vyskytující se v pobřežních částech mají vliv na transport chromu do oceánů. Kořenové části vyšších rostlin mohou absorbovat některé sloučeniny tohoto kovu. Dále to může být flokulace chromu s odpadními produkty organismů, mrtvými organismy. Tyto částice se potom stávají součástí sedimentu. Cr^{3+} přijímaný potravou nemá na distribuci chromu velký podíl, protože jeho množství přijímané organismy jsou zanedbatelná a nenarušují ekosystém [38].

Koncentrace v zooplanktonu byla zjištěna na hodnotu $34\text{--}79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. U měkkýšů se koncentrace chromu pohybuje v rozmezí od 0,1 do $6,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. Při stanovení obsahu chromu v rybách se odebraly vzorky z 167 jezer v USA a koncentrace měla rozptýlené hodnoty mezi hodnotami $0,03\text{--}1,46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny se střední koncentrací $0,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. V Evropě se u sladkovodních ryb pohybuje koncentrace chromu mezi $0,15\text{--}5,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny [14].

Biokoncentrace chromu v živých organismech závisí na koncentraci jednotlivých specií chromu, rozpustnosti jeho sloučenin, adsorpcí na sediment a na přítomnosti a množství sloučenin, s kterými může chrom tvořit komplexy. Tyto faktory podmiňují biodostupnost specií chromu pro jednotlivé organismy. Biokoncentrační faktor šestimocného chromu se u ryb pohybuje okolo hodnoty 1. Přítomný šestimocný chrom je většinou velmi rychle

redukován na trojmocný, který je nejvíce zastoupen v celkovém chromu. Ve studii, která byla prováděná na sladkovodní zelené řase (*Chlorella pyrenoidosa*), byly při použití různých komplexotvorných sloučenin o stejné koncentraci $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pozorovány rozdílné hodnoty biokoncentračních faktorů pro Cr^{3+} . Při použití EDTA byl po pěti dnech vypočten biokoncentrační faktor 11- 12. U síranu chromito-draselného ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$) byl při stejných podmínkách zjištěn biokoncentrační faktor 558-580. U měkkýšů (ústřice, slávka jedlá) byl pozorován biokoncentrační faktor v rozsahu od 86 do 192. V akvatickém ekosystému klesá biodostupnost chromu s vyšším obsahem huminových kyselin z důvodů tvorby komplexů s trojmocným chromem. Přítomnost huminových kyselin o koncentraci $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ snižuje biokoncentrační faktor u *Daphnia magna* z 10 000 na 3000 [14].

Znázornění distribuce chromu v ekosystému je uvedeno na obrázku č.9



Obr. č. 9.: Distribuce chromu v celém ekosystému [39].

5. ZÁVĚR

Ve všech složkách životního prostředí je velmi důležité sledovat obsah nebezpečných a zdravotně závadných látek. Přítomnost chromu ve složkách životního prostředí nesmíme zanedbávat, protože v šestimocném stavu může mít negativní dopad na celý ekosystém.

Chrom je měkký lesklý kov, vyskytující se v oxidačních stavech Cr^{2-} až Cr^{6+} . Vyskytuje se ve všech složkách životního prostředí v anorganické i organické formě nebo adsorbovaný na částice.

Přestože je čistý chrom nezávadný a používá se v mnoha odvětvích průmyslu, vykazují některé jeho specie značné negativní účinky na živé organismy. Trojmocný chrom je esenciální prvek, který má roli v sacharidovém a lipidovém metabolismu. Oproti tomu šestimocný chrom má toxické a mutagenní účinky a je podezřelý z karcinogenity.

Chrom se do životního prostředí dostává z přírodních zdrojů zvětráváním matečných hornin (FeCr_2O_4), sopečnou činností a jednak antropogenní činností, zejména strojírenským, textilním, kožedělným a chemickým průmyslem. Specie chromu pronikající do životního prostředí z těchto průmyslových odvětví závisí zejména na technologii výroby.

Ve složkách životního prostředí podléhá chrom několika hlavním transformacím a to: oxidaci, redukci a adsorpci, atd. Oxidace převádí trojmocný chrom na šestimocný, redukce převádí šestimocný na trojmocný. Při adsorpci se chrom naadsorbuje na drobné částice vyskytující se v půdě, atmosféře i akvatickém ekosystému. Proto je koncentrace chromu ve vodách mnohem větší v sedimentu než v samotné vodě.

Česká republika prostřednictvím právních předpisů týkajících se ochrany životního prostředí klade velký důraz na minimalizaci vnosů znečišťujících látek, tedy i rizikových prvků do životního prostředí. Přestože jsou vstupy chromu do půdy a vody limitovány vyhláškou č. 382/2001 o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a nařízením vlády 23/2011, ve kterém jsou stanoveny emisní limity pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových, je důležité si uvědomit, že se jedná o rizikový prvek, který může znamenat nebezpečí pro životní prostředí. Zejména z důvodu transformace netoxických specií chromu na toxické. Z tohoto důvodu je nezbytně nutné nejen emisní limity dodržovat, ale také minimalizovat jiné zdroje tohoto rizikového prvku v prostředí.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GREENWOOD N. N., EARNSHAW A. *Chemie prvků*. Sv. 2. Prof. Ing. František Jursík, CSc..Praha : Informatorium, 1993. 1. vyd. s.794-1635. ISBN 80-85427-38-9.s. 1238-1263 Chrom a jeho sloučeniny. [on-line] [cit. 2010-12-03].
- [2] *Chemical element* [online]. 2011 [cit. 2011-04-18]. Chromium. Dostupné z WWW: <<http://www.chemistryexplained.com/elements/A-C/Chromium.html#ixzz1JPD7I0AJ>>.
- [3] HEINRICH, R. *Anorganická chemie*. 2. vydání. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1971. 831 s.
- [4] National academy of science. *Chromium*. Washington : National academy of science, 1974. 173 s. ISBN 0-309-02217-7.
- [5] *Chromium (III) oxide* [online]. 2007 [cit. 2011-02-01]. Material Safety Data Sheet. Dostupné z WWW: <<https://fscimage.fishersci.com/msds/05060.htm>>.
- [6] ANGER, G., et al. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. USA : Wiley-VCH, 2000. 300 s.
- [7] U.S. environmental protection agency. Potassium dichromate listing background document for the inorganic chemical listing determination . *EPA* [online]. 2000, 1, [cit. 2010-12-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastetypes/wasteid/inorchem/docs/pot-dich.pdf>>
- [8] *NIST Standard Reference Database Number 69* [online]. 1968 [cit. 2011-01-15]. NIST WebBook Chemie. Dostupné z WWW: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>.
- [9] *Http://www.chemicalbook.com* [online]. 2008 [cit. 2011-01-13]. Chromic acetate. Dostupné z WWW: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1726109.htm>.
- [10] PASSWATER, R. *Chromium picolinate* [online]. USA : AKGHK, 1992 [cit. 2011-02-27]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/books?id=YSocDaFGLuAC&lpg=PP1&dq=chromium%20picolinate&hl=cs&pg=PA4#v=onepage&q&f=false>>. ISBN 0-87983-588-5.
- [11] Review of chromium. *Food standarts agency* [online]. 2002, 1., [cit. 2011-01-15]. Dostupný z WWW: <www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/reviewofchrome.pdf>.
- [12] FLOWER, K; HITCHCOCK, P. Crystal and molecular structure of chromocene (η^5 -C₅H₅)₂Cr. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1996, 507, s. 275-277.
- [13] RACEK, J. *Chrom jako biogenní prvek* [online]. 2008 [cit. 2011-04-12]. ČLS J.E.P. Dostupné z WWW: <<http://nts.prolekare.cz/cls/ukazclanek2fbfc.html?clanek=15414&cislo=948>>.
- [14] WHO. *Inorganic chromium(III) compounds* [online]. Stuttgart : WHO, 2009 [cit. 2011-04-22]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.cz/books?id=yhmGSJlqqF8C&pg=PA50&lpg=PA50&dq=chromium+3%2B+and+organisms&source=bl&ots=PWVSwNzml4&sig=ZpvCBBcVC2r34PvELWwriHyIvnY&hl=cs#v=onepage&q=chromium%203%20%20and%20organisms&f=false>>.
- [15] KIM, S., D., et al. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction reaction by ferrous iron. *Journal of Hazardous Materials*. 22.7.2002, 93, s. 155-164. ISSN 0304-3894.
- [16] HOGAN, M. *Http://www.eoearth.org : Heavy metal* [online]. 1995 [cit. 2011-03-03]. Dostupné z WWW: <http://www.eoearth.org/article/Heavy_metal?topic=49498>.

- [17] Agency for toxic substances and disease registry. ToxFAQs for chromium. *Agency for toxic substances and disease registry* [online]. 9/2008, 1., [cit. 2010-11-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=61&tid=17>>.
- [18] NEFF, J., M., et al. *Bioaccumulation in marine organisms : Effect of contaminants from oil well produced water* [online]. London : Elsevier, 2002 [cit. 2011-04-23]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=ABIQ_FGKOZcC&pg=PA135&dq=chromium+6%2B+and+organisms&hl=cs#v=onepage&q=chromium%20%20and%20organism s&f=false>.
- [19] Chrom a jeho sloučeniny. [on-line] [cit. 2010-12-22]. Dostupný z WWW: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Chrom.pdf>
- [20] TROJÁNEK, F., et al. *Chemické a elektrotechnické povrchové úpravy materiálů*. Praha : SNTL, 1963. 42-104 s.
- [21] SMRČEK, A; VOLDŘICH, F. *Sklářské suroviny*. Praha : Informatorium, 1994. 245-248 s. ISBN 80-85427-47-8.
- [22] MAXA, M., et al. *Látky v odpadních vodách z chemického průmyslu České republiky*. Praha : TECHEM, 2002. 97 s.
- [23] NRIAGU, J. *Chromium in the natural and human environments* [online]. USA : Wiley-Interscience, 1988 [cit. 2010-02-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.google.com/books?id=49oGjgz8riQC&lpq=PA1&ots=WtvBMI7A3S&dq=22.%09Chromium%20in%20the%20natural%20and%20human%20environments&lr&hl=cs&pg=PA1#v=onepage&q&f=false>>. ISBN 978-0471856436.
- [24] SEIGNEUR, Ch.; CONSTANTINO, Elpida. Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, s. 222-231.
- [25] FRIESS, S. Carcinogenic risk assessment criteria associated with inhalation of airborne particulates containing chromium(VI/III). *Science of The Total Environment*. 1989, 86, s. 109-112.
- [26] NUSKO, R; HEUMANN, K.G. Cr(III)/Cr(VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1997, 357, s. 1050-1055.
- [27] BARLETT, R; KIMBLE, M. Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms. *Journal of environmental quality*. 1975, 5, s. 379-383.
- [28] BARLETT, R; KIMBLE, M. Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms . *Journal of environmental quality*. 1975, 5, s. 383-386.
- [29] BARLETT, R; JAMES, B. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. *Journal of environmental quality*. 1979, 8, s. 31-35.
- [30] PITTER P., *Hydrochemie/Praha*. VŠCHT,1999. 2. vyd. 568 s. ISBN 8003005256.
- [31] KOTAŠ, J; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation. *Environmental pollution*. 2000, č. 107, s. 263-283.
- [32] CRANSTON, R.E.; MURRAY, J.W. The determination of chromium species in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 1978, 99, s. 275-282.
- [33] SCHROEDER, D.; LEE, G. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air and Soil Pollution*. 1975-09-01, 4, s. 355-365.
- [34] ČERNOHORSKÝ, T; JANDERA, P. *Atomová spektroskopie*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1997.

- [35] SPOKES, L., JICKELLS, T. *Chemical Speciation in the Environment*. Oxford : Blackwell Science Ltd, 2007. Speciation of Metals in the Atmosphere, s. 159-179.
- [36] ALLEN, H. E., et al. *31. Metal speciation and contamination of soil*. USA : CRC Press, 1994. 384 s. ISBN 0873716973.
- [37] NRIAGU, J., et al. *32. Chromium Speciation and Distribution in the Great Lakes*. *Environ. Sci. Technol.*. 1994, 28, s. 730-736.
- [38] NORDBERG, G., et al. *Handbook on the toxicology of metals* [online]. USA : Academic press, 2007 [cit. 2011-02-19]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.cz/books?id=nKulgztuzL8C&lpg=PP1&dq=Handbook%20on%20the%20toxicology%20of%20metals&pg=PR4#v=onepage&q&f=false>>.
- [39] HAVRANKOVA, V., et al. Informační pomůcka k problematice nebezpečných odpadů. *MŽP* [online]. 2007, 1., [cit. 2010-12-29]. Dostupný z WWW:<http://www.mzp.cz/cz/informacni_pomucka>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

SSSR – Svaz sovětských socialistických republik

$\Delta H_{\text{výp}}$ – Molové skupenské teplo výparné

T_t – Teplota tání

T_v – Teplota varu

LC₅₀ – Lethal Concentration

T_E – Doba expozice

PM – Particulate matter

AAS – Atomová absorpční spektrofotometrie

EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina