Těžké kovy v říčních sedimentech

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Těžké kovy jsou dominující ukazatel charakterizující zbytkové znečištění odpadních vod z galvanizoven. Vyskytují se zde ve formě nerozpuštěné a rozpuštěné, často ve formě komplexních iontů. Jejich dominující negativní vliv na vodní biocenózu je jedním z hlavních kritérií hodnocení míry přípustného znečištění. Jestliže je dostatečně propracován negativní vliv na povrchové vody, neplatí to zcela pro říční sedimenty. Obecně lze považovat za významné hodnocení znečištění těchto látek těžkými kovy. Kontaminované sedimenty se hromadí v místech s nízkou turbulencí (např. jezové zdrže) a během vyšších vodních stavů dochází k jejich posunu dále po toku. Rovněž změny ve složení povrchové vody mohou zvyšovat mobilitu těchto kovů ze sedimentu. Závažnost tohoto problému podtrhuje skutečnost, že ve vodních ekosystémech může být zachyceno v sedimentech až 90% zátěže toku.

Potřeba zabývat se kontaminací sedimentů těžkými kovy v provozech galvanizoven není většinou naléhavá, běžně se hodnotí stav čištění odpadních vod dle platných limitů, obsažených v rozhodnutí příslušného vodohospodářského orgánu. Případný význam tohoto hodnocení lze předpokládat v následujících případech:

Při zpracování podrobných ekologických auditů.

V případech závažných úniků těžkých kovů v důsledku havárií.

V případech podrobného hodnocení stavu znečištění toků (např. v rámci šetření správce povodí apod.).

Hodnocení přijatelné kontaminace říčních sedimentů těžkými kovy je v současnosti složitým problémem, protože původní limitní hodnoty (nadto jen pro některé kovy) byly novelou vládního nařízení č. 401/15 Sb. zrušeny a nahrazeny poněkud neurčitým požadavkem „nezhoršování původního stavu“. Na druhé straně správce toku v případě odtěžování říčních sedimentů a jejich jakostního zhoršení se může opřít o odpadovou legislativu.

V dalším bude probrán současný stav metod hodnocení nebezpečnosti pevných říčních materiálů těžkými kovy (říční sedimenty a bentos). Stručně k mechanismu vlastního pochodu záchytu těžkých kovů v říčních sedimentech. Sedimenty představují heterogenní systém, tvořený anorganickou i organickou složkou, jak živou, tak neživou ve formě hlubších i jemnějších částic, popřípadě i v koloidním stavu. Toxické kovy se váží, jak k organické složce, tak k jílovým materiálům. Mechanismus záchytu je dán sorpcí, srážením, spolusrážením nebo mohou být začleňovány do skupiny minerálů. Míra jejich schopnosti transportu, možnost jejich potenciálního uvolňování ze sedimentu a následná toxicita jsou odvislé především od chemismu vody, složení sedimentů (množství organické hmoty) a od vlastností konkrétního kovu a oxidačního stupně, ve kterém se nachází, dále dle druhu a stability vazeb, hodnot pH a oxidačně-redukčního potenciálu. Ten může ovlivnit zadržování kovů buď přímo nebo nepřímo změnou oxidačního stavu iontů, tvořících komplexy s kovy. Ve svrchních vrstvách sedimentu probíhá zejména sorpce na oxidy železa a manganu, popř. spolusrážení s hydroxidy a oxohydroxidy. Hlavním faktorem jsou zde převládající oxidační podmínky. Sedimenty jsou často anoxické již několik milimetrů pod povrchem a v tomto redukčním prostředí převažuje způsob fixace tvorba sulfidů, vyznačující se nízkou rozpustností. Dojde-li ke kontaktu s kyslíkem, jsou oxidovány a dojde k rozkladu sulfidů.

Kontaminovaný sediment dle povahy věci prioritně ohrožuje bentické části vodních organismů (vodní živočichové, vodní rostliny, popř. ryby). V případě uvolnění těžkých kovů do rozpustné formy je struktura ohrozitelných vodních organismů podstatně širší. Při absenci závazně přijímaných normativů v pevných říčních materiálech je důležité určit konkrétní míru rizika, kterou představují nebezpečné vazební formy těžkých kovů schopné jejích uvolnitelnosti. To se provádí pomocí tzv. *sekvenční analýzy*. Používaná stupnice této vazební síly vychází z vazebních forem těžkých kovů, zachycených v pevných materiálech. Rozlišuje se následující:

Iontо výměna

Karbonátová forma

Vazba na oxidy Fe a Mn

Vazba na organickou hmotu

Reziduální (tj. neuvolnitelná) forma

Hlavní ukazatelé hodnocení nebezpečnosti:

Distribuční koeficient Kd – podíl koncentrace kovu v sedimentu a jeho koncentrace ve vodě. Udává se zpravidla v logaritmické podobě a je-li jeho hodnota větší než pět, hodnocený polutant preferuje vazbu do pevné fáze, je-li hodnota nižší, než čtyři jde o látky, které se uvolňují snadno a jsou tudíž biologicky potenciálně více nebezpečné.

Koeficient nebezpečnosti HQ – určuje nebezpečí kovu pro vodní prostředí na základě porovnání koncentrace s tzv. ukazatelem EQS. Vyčísluje se podle vztahu $HQ=c_s/EQS$, kde c_s je monitorovaná koncentrace kovu v sedimentu. Protože hodnoty EQS nejsou zavedeny, používají se benchmarkery USEPA – koncentrace prahového účinku. Toxické nebezpečí je signalizováno v případě, že HQ je větší než jedna. Dostupné údaje hodnot TEC pro vybrané těžké kovy jsou uvedeny v tabulce.

Hodnoty TEC pro vybrané kovy

	As	Cd	Pb	Zn
TEC mg/kg	9,8	0,99	36	120

Pozn.: TEC (Threshold Effect Concentration)

Klasifikace účinku znečištění na bentické organismy je uvedena v následující tabulce:

HQ	<1	1-2	2-10	>10
lokalita	neznečištěná	nízká zátěž	střední zátěž	vysoká zátěž
účinek na vodní organismy	vratný	bez akutního nebezpečí	ztráta citlivých druhů	snížení diverzity společenstva

Faktor mobility MF – hodnotí biologickou dostupnost a nebezpečí kovů na základě vazebné síly v sedimentu podle vztahu $MF= c_{1+2}/c_s.100(\%)$, kde c_{1+2} je koncentrace škodliviny vázaná ve dvou nejvíce dostupných frakcích sedimentů (výměnné a karbonátové) a c_s celková koncentrace škodliviny v sedimentu. Tento ukazatel vyjadřuje schopnost sedimentu uvolňovat mobilní (nejtoxičtější) formy těžkých kovů během změn podmínek vodního prostředí.

Risk Assessment Code (RAC) – na základě MF kvantifikuje nebezpečí prostředí takto:

RAC	1	2	3	4	5
	%	%	%	%	%
MF	<1	1-10	11-30	31-50	>50
nebezpečí	žádné	nízké	střední	vysoké	velmi vysoké

Biota sediment akumulační faktor (BSAF) – vyjadřuje schopnost bentických organismů kumulovat škodliviny ze sedimentu. Vyjadřuje se podílem koncentrace škodliviny v biomase bentosu a v sedimentu.

Z uvedeného vyplývá, že jde o velmi složitý a náročný postup, jak souhrnně vyjádřit míru biologické nebezpečnosti kontaminace říčních sedimentů jednotlivými těžkými kovy. Při akceptování požadavku „nezhoršování“ současného stavu této kontaminace program výsledků podrobných průzkumů musí

v konkrétních lokalitách respektovat řadu okolností (který kov je z hlediska kontaminace aktuální, úroveň kontaminace nad posuzovaným úsekem, případná existence dalších zdrojů znečištění níže po toku). Proto se jeví v praxi účelné používat určitého zjednodušení popsané sekvenční analýzy s cílem odlišit souhrnně podíl uvolnitelných forem kovu od reziduálního zbytku.

Závěr:

Říční sedimenty jsou velmi citlivý indikátor kontaminace toků těžkými kovy. Akceptování „Zásady nezhoršování současného stavu“ pro případy vyšší zátěže je metodicky velmi náročné s ohledem na složité formy vazeb kovů na pevné materiály. V přednášce jsou uvedeny současné metody a kritéria hodnocení této kontaminace pomocí tzv. sekvenční analýzy, která bude v praxi potřebovat upřesnění, popř. zjednodušení.