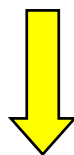


ZAKONSKA REGULATIVA I ALATI ZA PROCENU RIZIKA

mr Miljana Prica

1. Da li je sediment toksičan?
2. Koja supstanca (supstance) u sedimentu prouzrokuje toksičnost?
3. Koja je koncentracija supstance u sedimentu koja ne prouzrokuje toksičan efekat?
4. Kakav toksični efekat imaju smeše različitih zagađujućih materija?



Jedan od mogućih načina za procenu potencijalnog rizika prisutnih toksičnih jedinjenja u sedimentu je razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i poređenje postojećeg stanja sa propisima.

PROBLEM:

Ne postoji jednostavan metod koji bi merio sve uticaje zagađenog sedimenta u isto vreme i na sve organizme. Ovo je posledica:

- 💧 heterogenosti sedimenta
- 💧 promenljivosti uzorkovanja
- 💧 promenljivosti u manipulaciji uzoraka
- 💧 analitičke promenljivosti

- različite osetljivosti različitih organizama prema različitim vrstama polutanata
- sinergističkog ili antagonističkog uticaja prouzrokovanih prisustvom polutanata koji se ne određuju, kao i
- interakcija i raspodele zagađujućih materija između različitih faza što značajno utiče na njihovu pokretljivost i biološku aktivnost izazivajući pozitivan ili negativan uticaj na BIODOSTUPNOST
- pojave zagađujućih materija u različitim hemijskim oblicima (npr. metali, policiklični aromatični ugljovodonici) što značajno utiče na njihovu toksičnost

- Aktuelne metode izvođenja kriterijuma kvaliteta sedimenta su indirektne:
 - **EMPIRIJSKE:** bazirane na poređenju koncentracija supstanci u sedimentu i uočenih bioloških efekata (rast organizama, reprodukcija), naročito u bentičkoj zajednici. Uzrok uočenih bioloških efekata se najčešće ne može prepoznati
 - **TEORIJSKE:** polaze od pretpostavke da je biodostupna frakcija zagađujućih materija u sedimentu ona koja prouzrokuje biološke efekte, a da je biodostupnost funkcija raspodele supstanci između sedimenta, porne vode i bentičkih organizama. Bazirane su na fundamentalnim toksikološkim principima koji povezuju biodostupnu koncentraciju zagađujućih materija u sedimentu sa specifičnim odgovorom bentičkih organizama.

KVALITET SEDIMENTA I ZAKONSKA REGULATIVA

“Ekosistemskim” načinom koncipiranja propisa i regulativa o kvalitetu ambijentnih voda, EU WFD uvodi nove parametre - pored fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara uvode se i biološki parametri čime je okvir monitoringa proširen na sediment i biotu.

PROBLEM:

- Nedostatak podataka o:
 - koncentracijama jedinjenja i elemenata u sedimentu, kao i propisa i legislative ne samo u našoj zemlji nego i u okviru Evropske unije,
 - referentnim uslovima,
 - homogenoj klasifikaciji sedimenta i
 - kriterijumima kvaliteta sedimenta.

KO JE ŠTA URADIO?

- 💧 **EU** za sada ne propisuje kriterijume kvaliteta sedimenta.
- 💧 **HOLANDIJA:**
 - 💧 **ciljna vrednost**, je koncentracija iznad koje se zna ili pretpostavlja da jedinjenje ili element utiče na prirodne osobine sedimenta,
 - 💧 **interventna vrednost** je maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija i
 - 💧 **indikativni nivo** kao smernica za dalja istraživanja i definiše se kao srednja vrednost "target" i interventne vrednosti.

RAZVIJANJE KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA

Generalni pristup razvijanja kriterijuma kvaliteta sedimenta zasniva se na:

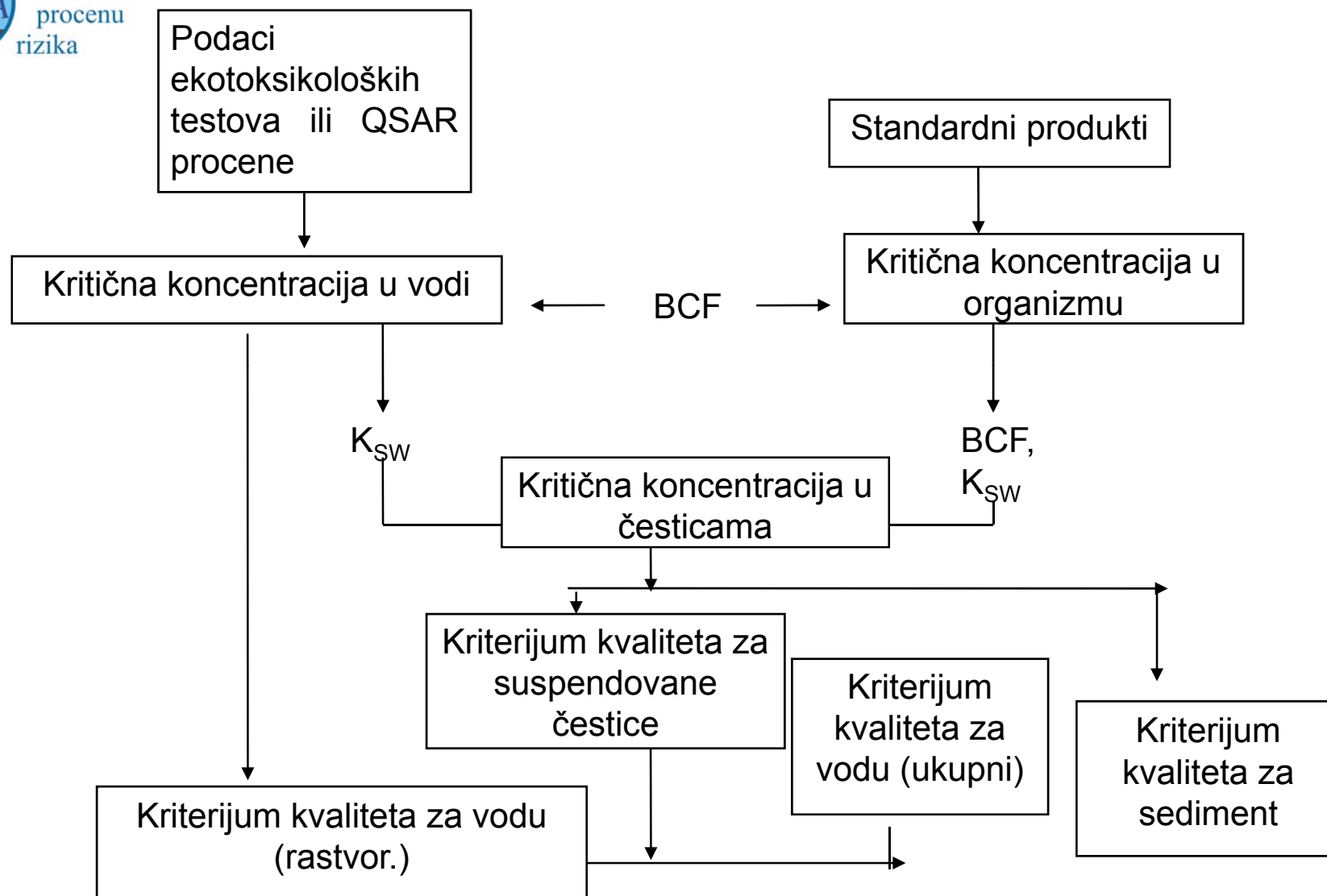
- ♦ **Podacima o toksičnom efektu**

- ♦ Korišćenjem ekotoksikoloških ekstrapolacionih metoda, kritične koncentracije u vodi, se izvode iz podataka o direktnom akvatičnom efektu. Ove kritične koncentracije se zatim "prevode" u kritične koncentracije u čvrstim fazama pomoću koeficijenata raspodele čvrsta faza-vodena faza.

💧 **Standardnoj vrednosti za proizvod**

- 💧 Za mnoga jedinjenja, poznate su maksimalno dozvoljene koncentracije (u na primer ribi) formirane da zaštite čoveka. Ove kritične koncentracije u organizmima se "prevode" u kritične koncentracije u vodi pomoću biokoncentracionih faktora, i dalje u kritične koncentracije za čvrste faze pomoću koeficijenata raspodele čvrsta faza-vodena faza.

RAZVIJANJE KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA



RAZVIJANJE KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA

- ❖ Ravnotežni model razvijanja kriterijuma kvaliteta sedimenta nije primenljiv za visoko polarna i naelektrisana organska jedinjenja, dok je za metale primenljiv, ali komplikovan zbog postojanja velikog broja različitih oblika.
- ❖ Eksperimenti na organizmima bentosa su pokazali da toksičnost sedimenta može biti izražena preko koncentracije u vodenoj fazi.

Primer. Razvijanje preporuke za Cd

- Po definiciji koncentracija komponente u vodi i sedimentu je povezana preko koeficijenta raspodele K_{SW} :

$$K_{SW} = c_s / c_w \quad (1)$$

gde su: K_{SW} -koeficijent raspodele u l/g, c_s -koncentracija u sedimentu (mg/kg), c_w -koncentracija u vodi ($\mu\text{g/l}$).

- Ako se za vrednost K_{SW} uzme odnos koncentracije u suspendovanoj materiji i vodi, onda se koncentracija u sedimentu računa kao:

$$C_{SED} = c_{susp} / r = c_s / r = K_{sw} \times c_w / r \quad (2)$$

gde je:

C_{sed} - koncentracija u sedimentu (mg/kg)

C_{susp} - koncentracija u suspendovanoj materiji (mg/kg)

r - empirijski odnos koncentracija u suspendovanoj materiji i sedimentu; $r = 0.15$ za metale

- Voda i biota se povezuju:

$$BCF = c_{org}/c_w \quad (3)$$

gde je: BCF - biokoncentracioni faktor (l/kg)

C_{org} - koncentracija jedinjenja u organizmu ($\mu\text{g/kg}$).

Kombinacijom (2) i (3) dobijamo izraz za c_{sed}

$$C_{sed} = c_{org} \times K_{sw} / r \times BCF \quad (4)$$

- preko podataka o direktnom toksičnom efektu, $c_{sed} = 8.7$ mg/kg
- preko standardne vrednosti za proizvode, $c_{sed} = 43.3$ mg/kg
- a)

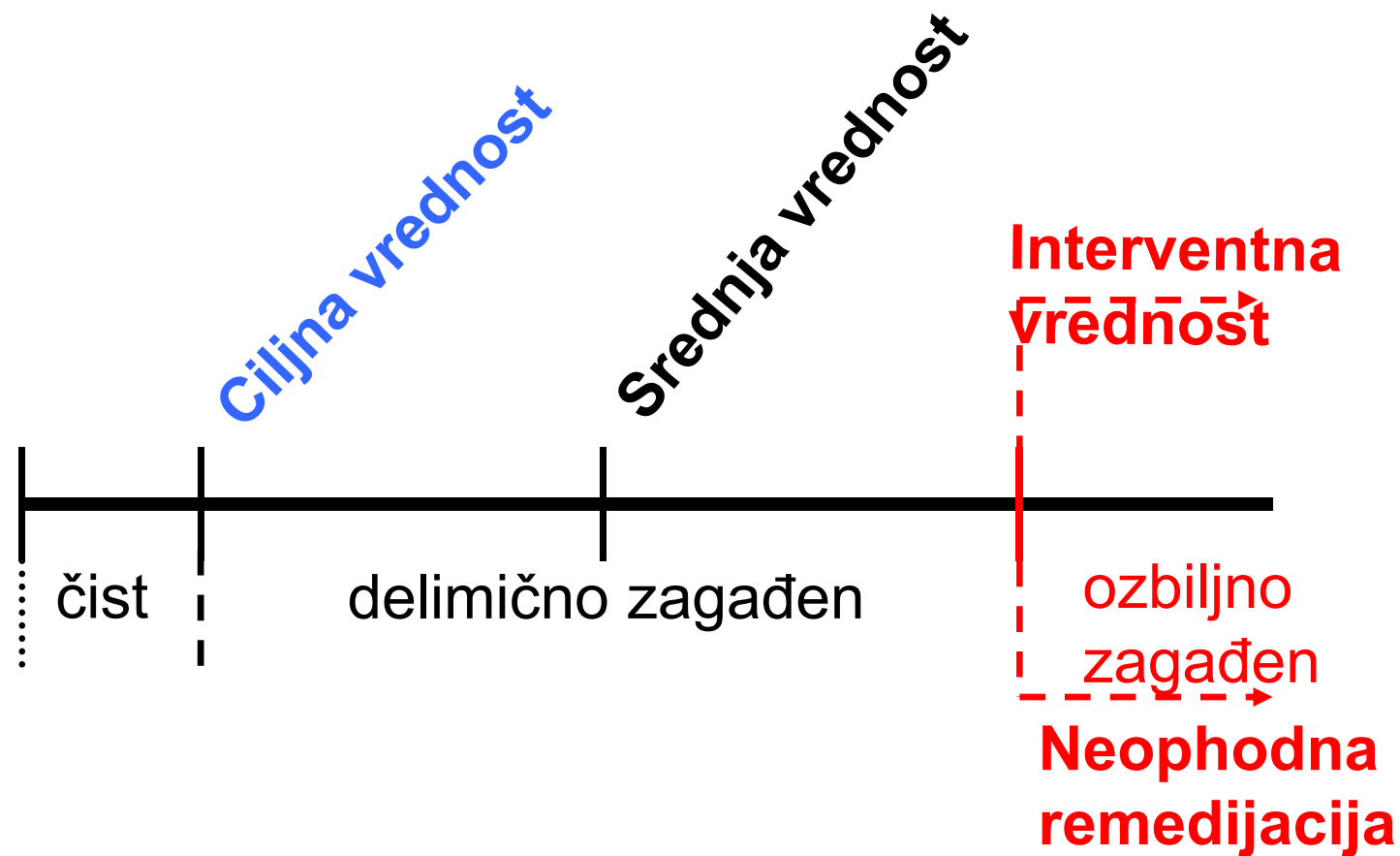
Holandski sistem klasifikacije sedimenta

- Podrazumeva četiri klase na osnovu rizika po okolinu
- Obuhvata teške metale, mineralna ulja i organske mikropolutante (PAH, PCB, organohlorni pesticidi)

Bazira se na dve grupe vrednosti koje su izvedene na osnovu podataka za toksičnost i ekotoksičnost:

- Ciljna vrednost** – nivo zanemarljivog rizika po okolinu (1/100 ili 1% maksimalno dozvoljenog nivoa rizika po okolinu pri kojem je 5% vrsta ugroženo).
- Interventna vrednost** – nivo izuzetno visokog rizika (pri kojem je 50% vrsta ugroženo), a u obzir je uzet i maksimalno dozvoljen rizik za ljude.

Holandski sistem klasifikacije sedimenta



Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Klasa	Nivo rizika	Napomena
0	< ciljna vrednost	Prirodni fon. Sedimenti mogu biti korišteni bez posebnih mera zaštite.
1 i 2	> ciljna vrednost i < srednja vrednost	Neznatno zagađeni sedimenti Raspodela bez mera zaštite u pojasu širine 20 m.
3	> srednja vrednost i < interventna vrednost	Zagađeni sedimenti. Nije dozvoljena distribucija. Čišćenje ili čuvanje u depou će biti neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.
4	> interventna vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna remedijacija. Čišćenje i čuvanje u deponiji bi bilo neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.

Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Tek ako se utvrdi da je sediment zagađen na osnovu ove klasifikacije vrši se procena stvarnog rizika po okolinu:

1. Ekotoksičnost
2. Procena rizika po ljudsko zdravlje
3. Procena rizika zbog migracije kontaminanata (ugroženost površinske vode, ugroženost podzemne vode)

Prioriteti

Remedijacija

Holandski sistem klasifikacije sedimenta

- Odnosi se na standardni sediment sa 10% organske materije i 25% gline
- Neophodna korekcija analitički određenih koncentracija da bi se moglo vršiti poređenje sa holandskim kriterijumima kvaliteta:
 - Teški metali – korekcija na sadržaj organske materije i mineralne frakcije $< 2\mu\text{m}$

Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Nedostatak:

- Zasniva se na ukupnim koncentracijama kontaminanata, pa i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik.
- Tendencija promene u narednih nekoliko godina, a u skladu sa najnovijim naučnim saznanjima o biodostupnosti.
- Neophodna istraživanja radi potpunog razumevanja procesa koji definišu biodostupnost i razvijanja kvantitativnih opisnih modela za ove procese.
- Neophodno razvijanje hemijskih i bioloških testova za bržu i lakšu procenu biodostupnosti, a time i kvaliteta sedimenta i procenu rizika po okolinu.

💧 **KANADA** : preporuke

- 💧 Niža vrednost (ISQGs - Interim Sediment Quality Criteria) predstavlja tzv. privremene preporuke, dobijene teorijskim putem i iznad kojih je teorijski moguć uticaj na akvatične organizme.
- 💧 Veća vrednost (PEL - Probable Effect Level) je koncentracija iznad koje je empirijski verovatan uticaj na akvatične organizme.

💧 **SAD:** preporuke

- 💧 USEPA je formirala skicu direktiva za sediment koji neće imati negativan uticaj na akvatični život i zdravlje čoveka, na osnovu podataka (analize hemijskih kontaminanata u sedimentu i organizmima, rezultati testova toksičnosti) prikupljenih od 1990. do 1999. godine.
- 💧 Uzorci sedimenta se na osnovu mogućeg negativnog dejstva na akvatični život i čoveka svrstavaju u tri grupe:
 - verovatan negativan uticaj,
 - moguć negativan uticaj i
 - nema negativnog uticaja.
- 💧 nisu regulatorni kriterijumi, standardne vrednosti iznad kojih se zahteva prečišćavanje ili remedijacija, nisu specifični za svaki lokalitet ("site-specific").
- 💧 preporučene vrednosti iznad kojih se sediment u okviru ekotoksikološkog pristupa može smatrati potencijalnom opasnošću za akvatični život.

Rezultujuće preporuke obezbeđuju:

- naučne osnove koje se dalje mogu koristiti za procenu, zaštitu i povećanje kvaliteta sedimenta,
- postavljanje ciljeva za kvalitet sedimenta, u okviru šire menadžment strategije, koja će održati zdravlje akvatičnog ekosistema u dužem vremenskom periodu,
- procenu toksikološkog značaja podataka hemijskih ispitivanja sedimenta,
- ukazuju na potrebu za remedijacijom,
- predviđanje uticaja različitih sektora (poljoprivreda, industrija, rudarstvo),
- ocenu efektivnosti predložene ili postojeće menadžment strategije.

PORNA VODA

- integralni deo sistema sedimenata
- nalazi se u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta (zauzima 30 - 70 % zapremine sedimenta)
- relativno statična pa je njen fizičko-hemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija (sorpcija, raspodela) između vode u porama sedimenta i čestica čvrste faze $\Rightarrow$ ova činjenica čini pornu vodu veoma pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode, pa je predloženo da se porna voda koristi **za utvrđivanje kriterijuma kvaliteta sedimenta**
- poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu

Procena uticaja kontaminiranog sedimenta na akvatični život

- Toksičnost, biodostupnost i osobine metala u vodi i sedimentu zavise od oblika u kojem se nalazi dati metal
- Širok spektar metala u velikom broju formi se može naći u akvatičnom sedimentu. Rastvaraju se dajući slobodne jone ili rastvorne komplekse u intersticijalnoj pornoj vodi, precipitiraju kao organska ili neorganska jedinjenja, ili se adsorbuju za pojedine frakcije čvrste faze sedimenta:
 - slobodni joni ili rastvoreni kompleksi u pornoj vodi;
 - vezani u obliku hidroksida, sulfida, karbonata, sulfata;
 - precipitirani na oksidima i hidroksidima Fe i Mn;
 - sorbovani ili kompleksirani sa visokomolekulskim organskim jedinjenjima ili na česticama gline;
 - akumulirani u organima biote

- Smatra se da su **direktno biodostupne** sledeće frakcije teških metala:

- **rastvoreni metali u svom jonskom obliku**
- lako rastvorni organo-metalni kompleksi

- **Potencijalno dostupne frakcije** teških metala čine:

- metali vezani za karbonate,
- metali okludovani na oksidima mangana i gvožđa
- metali vezani za organsku materiju

Pri određenim promenama fizičko-hemijskih uslova (pH, oksido-redukциони potencijal) metali iz ovih potencijalno pristupačnih frakcija mogu se rastvoriti i preći u purnu vodu.

METODE ZA ODREĐIVANJE SADRŽAJA TEŠKIH METALA U SEDIMENTU

- Metode za određivanje **ukupnog sadržaja**
- Metode za određivanje **“pseudo”-ukupnog sadržaja**
- **Sekvencijalna ekstrakcija** teških metala

Postoji nekoliko razloga zbog kojih je potrebno znati koliko se metode međusobno razlikuju u pogledu efikasnosti ekstrakcije:

- da bi se međusobno mogli upoređivati rezultati analiza
- da bi se izbegle pogrešne interpretacije rezultata (npr. povećani sadržaj nekog teškog metala u odnosu na ranija istraživanja može da ukaže na potencijalno zagađenje, ali takođe i da bude posledica različite pripreme uzoraka)

Metode za određivanje ukupnog sadržaja

- Obavezno uključuju tretiranje uzorka HF kiselinom koja reaguje sa silikatima pri čemu se izdvaja gasoviti SiF_4 .
- Potpuna oksidacija organske materije obezbeđuje se najčešće upotrebom HNO_3 i/ili HClO_4 ili HNO_3 i/ili HCl .
- Na taj način se u rastvor prevode metali bez obzira u kom obliku, ili koliko čvrsto vezani, se nalaze u sedimentu.
- Pošto rad sa HF zahteva izuzetne mere opreza, a sama kiselina reaguje i sa silikatima iz stakla (pa se mora koristiti teflonsko posuđe), kada su u pitanju rutinske analize ili analize velikih serija uzoraka češće se koriste metode za određivanje “pseudo”-ukupnog sadržaja teških metala.

“Pseudo”- ukupni sadržaj teških metala

- Koriste se koncentrovane HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl ili kombinacija dveju kiselina
 - Ove kiseline su dovoljno jake da u rastvor prevedu vodorastvorljive metale, zatim one koji su specifično adsorbovani na organskoj materiji i vezani u različitim jedinjenjima: karbonatima, oksidima, fosfatima, sulfidima
 - **Nisu dovoljno jake da reaguju sa silikatima**, tako da ne dolazi do oslobađanja metala koji su vezani u kristalnoj rešetki silikata
- H_2SO_4 se izbegava kada se u uzorku analizira sadržaj olova zbog stvaranja teško rastvornog PbSO_4 , a u sedimentima sa visokim sadržajem kalcijuma može doći do precipitacije drugih teških metala na teško rastvornom CaSO_4

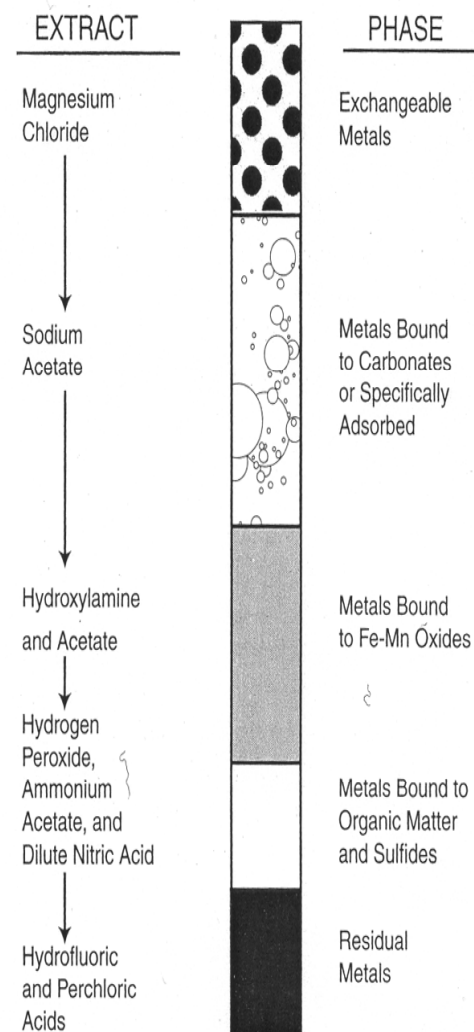
- 💧 $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ se relativno često koristi, iako kod uzoraka sa većim sadržajem organske materije postoji opasnost od eksplozije
- 💧 USEPA:
 - 💧 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (EPA 3050)
 - 💧 $\text{HNO}_3 +$ mikrotalasna digestija (EPA 3051)
 - 💧 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} +$ mikrotalasna digestija (EPA 3051a)
 - 💧 Mikrotalasna digestija se pokazala kao veoma pogodna za kompleksne uzorke kao što su zemljište i sediment koji sadrže okside, glinu, silikate i organske materije. Prednosti ovih sistema za digestiju:
 - 💧 Skraćeno vreme pripreme uzoraka (digestije)
 - 💧 Upotreba manjih količina kiselina
 - 💧 Smanjen rizik od kontaminacije uzoraka
 - 💧 Visok prinos za isparljive elemente

- Veoma često se koriste i:
 - Digestija sa ccHNO_3 uz dodatak vodonik-peroksida radi obezbeđivanja potpune oksidacije organske materije
 - Digestija uzoraka sa carskom vodom ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$, 3:1)
- Carska voda ekstrahuje 70-90% ukupnog sadržaja sledećih elemenata: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Pb

- Korišćenje ukupnih koncentracija metala u tragovima u sedimentu kao mera njegove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumulira je prilično problematično jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala.
- Podaci o ukupnom ili “pseudo”-ukupnom sadržaju teških metala ne pružaju jasnu sliku o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu njihovog vezivanja za sediment
 - povišeni sadržaj teških metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla
 - u sedimentima sa “normalnim” sadržajem teških metala može se ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše ratvorljivi

Sekvencijalna ekstrakcija teških metala

- Da bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju teških metala, a time i o mobilnosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti, ali i o mogućem poreklu teških metala u sedimentu često se koristi metod sekvencijalne ekstrakcije.
- Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kojom se **sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći**, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično vezane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala (sedimenta ili zemljišta).



- Princip sekvencijalne ekstrakcije teških metala zasniva se na shvatanju da **metali mogu da formiraju sa čvrstom fazom sedimenta veze različite jačine** i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine, pri čemu se pojedinačne faze ekstrakcije definišu na osnovu funkcije ili oblika vezanosti metala
- Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje različitih oblika postojanja teških metala u sedimentu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih metoda
- Ne postoji jedinstvena procedura za sekvencijalnu ekstrakciju. Najčešće se koriste dve procedure:

1. SM&T (Standards, Measurement and Testing Programme EU, bivši BCR) je razvio standardizovanu proceduru sekvencijalne ekstrakcije i formirao sertifikovani referentni materijal za frakcionu ekstrakciju metala. Prema ovoj proceduri, metali se mogu razvrstati u tri frakcije:

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	Sirćetna kiselina, 0,11 M, pH=2,85	izmenljiva, vodorastvorna i kiselorastvorna faza – frakcija vezana za karbonate
2	Hidroksilamin-hidrohlorid, 0,5 M, pH=2	reducibilna – frakcija vezana za Fe i Mn okside i hidrokside
3	Vodonik-peroksid (8,8 M), pa amonijum-acetat (1 M), pH=2	oksidabilna - frakcija vezana za organsku materiju i sulfide
Rezidualna frakcija (vrsta digestije nije definisana), npr. carska voda		Zaostala frakcija metala koja je vezana za silikate

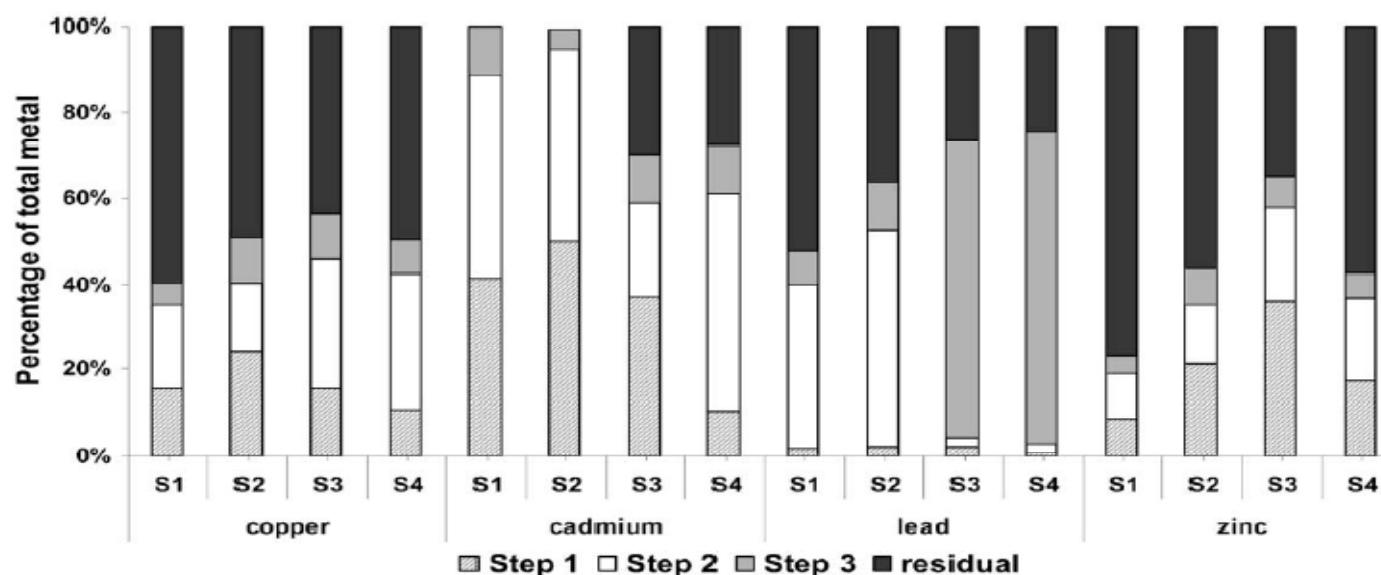
Prednost metode: postoji sertifikovani referentni materijal pa je moguće ustanoviti preciznost i tačnost i izvršiti validaciju analitičke procedure.

Gismera i sar. (2004) - SM&T; informacija o frakcionaciji metala u uzorcima sedimenta i njihovoj mobilnosti.

Na osnovu rezultata može se zaključiti sledeće o mobilnosti metala.

Cu : rezidualna (vezan za silikate) > reducibilna frakcija (vezan za Fe-Mn okside i hidrokside) > izmenljiva frakcija (vezana za karbonate) > oksidabilna faza (vezana za organsku materiju i sulfide).

Rezidualna frakcija u proseku oko 50%, ukupne koncentracije bakra u sedimentu dok je u oksidabilnoj fazi samo oko 8.6% ukupnog bakra.



2.

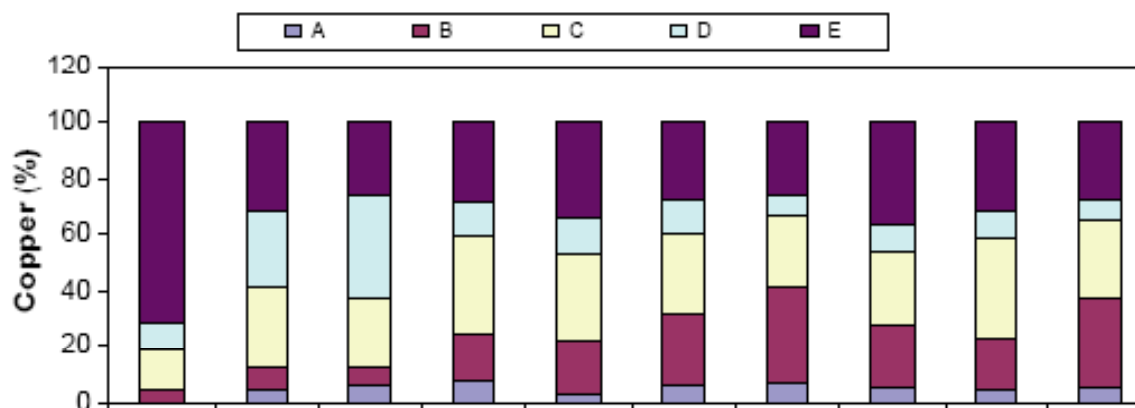
Sekvencijalna ekstrakcija prema Tessier-u i sar. (1979) – najviše korišćena

- Nedostaci: promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija
- Prvenstveno je osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom prilagođena i za frakcionisanje teških metala u zemljištu

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	Rastvori neutralnih soli visokih koncentracija (jonskih sila) da bi izazvali što potpuniju jonsku izmenu i desorpciju sa svih supstrata (1M $MgCl_2$ pri pH=7 ili 1M NaOAc pri pH=8,2)	IZMENJIVA ILI SORPTIVNA (ADSORPTIVNO I JONOIZMENJIVAČKI) VEZANA - frakcija adsorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da ne dođe do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Količina metala u ovoj frakciji određena je procesima adsorpcije i desorpcije.
2	1 M NaOAc pri pH=5 Ekstrakcijom se rastvaraju karbonati, pri čemu u rastvor prelaze i jonske vrste koje su sa njima koprecipitovane	SPECIFIČNO ADSORBOVANI I METALI VEZANI ZA KARBONATE – sadržaj metala u ovoj frakciji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sedimenta.

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
3	Slaba redukciona sredstva (0,04 M hidroksilamin-hidrohlorid u 25% sirćetnoj kiselini) koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratizanih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvožđa. U rastvoru će se detektovati i prisustvo mikroelemenata koji su u ovim oksidima bili koprecipitovani i oksidovani.	METALI OKLUDOVANI NA OKSIDIMA GVOŽĐA I MANGANA – frakcija okludovanih metala nalazi se pod uticajem promena redoks potencijala, odnosno u anaerobnim uslovima je termodinamički nestabilna.
4	0,02 M HNO ₃ i 30% H ₂ O ₂ pri pH=2 na povišenoj temperaturi razaraju organsku materiju pa se oslobađaju kompleksno vezani metalni joni. Istovremeno se razlažu i sulfidi.	METALI VEZANI ZA ORGANSKU MATERIJU – pod oksidacionim uslovima dolazi do pojačane mineralizacije organske materije, pri čemu dolazi do oslobađanja metala iz ove frakcije.

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
5	Jake koncentrovane mineralne kiseline i kombinacije mineralnih kiselina: HF/HClO₄ HNO₃/HClO₄ HNO₃ HCl/HNO₃/HF HNO₃/HF HCl/HNO₃	METALI STRUKTURNO VEZANI U SILIKATIMA – ovo je sa ekohemijskog aspekta najmanje interesantna faza jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, dakle onu frakciju metala koja se u prirodnim uslovima praktično ne može mobilizovati iz geološkog materijala.



- Dold (2004); Udeli metala koji su posledica ljudske aktivnosti uključuju adsorptivnu, izmenljivu i fazu vezanu za karbonate jer se smatra da su za ove faze slabije vezani i lakše i brže biodostupni. Metali u inertnim frakcijama, mogu poslužiti za procenu prirodnog porekla metala. Bakar: veći deo bakra je na nekim lokacijama vezan za rezidualnu a na nekim za organsku fazu verovatno zbog visokog afiniteta ka kompleksiranju sa organskom materijom. Visok procenat je i u reducibilnoj fazi i rezidualnoj a mnogo manje sa izmenljivom i karbonatnom frakcijom (U2 i U3). Na drugim lokacijama bakar uglavnom sa rezidualnom, reducibilnom i karbonatnom frakcijom.

PROCENA RIZIKA - sediment koji u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, sadrži manje od 1% ukupnih metala može smatrati sigurnim za okolinu. Sediment koji iz iste frakcije oslobađa 50% ukupnih metala smatra se visoko opasnim.

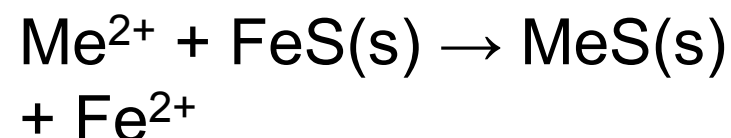
Procena rizika	Kriterijum (%)
Nema	< 1
Nizak	1-10
Srednji	11-30
Povišen	31-50
Visok	> 50

PROCENA POTENCIJALNE TOKSIČNOSTI METALA U SEDIMENTU NA OSNOVU ODNOSA SEM I AVS PREMA USEPA

- 💧 Kiseli-isparljivi sulfid (acid-volatile sulfide-**AVS**) je jedna od najvažnijih hemijskih komponenata koji kontrolišu aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi anaerobnih sedimenata.
- 💧 Veliki rezervoar sulfida se javlja kao sulfid gvožđa (FeS) u anaerobnom sedimentu.
- 💧 Metali sa konstantama rastvorljivosti manjim od rastvorljivosti gvožđe-sulfida, odnosno koji grade manje rastvorne sulfide od gvožđa, operaciono se definišu kao SEM-simultano ekstrahovani metali, a određuje se istovremeno tokom analize AVS.

Sulfid odgovarajućeg metala	Konstanta rastvorljivosti Log K
MnS(s)	-19.15
FeS(amorfan)	-21.80
FeS(s)	-22.39
NiS(s)	-27.98
ZnS(s)	-28.39
CdS(s)	-32.85
PbS(s)	-33.42
CuS(s)	-40.94
HgS(s)	-57.25

Oni zamenjuju gvožđe u sulfidima i uklanjaju se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida na sledeći način:



Smatra se da su ova visoko nerastvorna jedinjenja
bionedostupna.

- Pri molarnom odnosu metal/AVS koji je veći od 1, metal je u višku i može biti oslobođen u pornu vodu gde je potencijalno toksičan ili se može vezati za neka druga jedinjenja u sedimentu, ali je generalno ponovo dostupan.

$$\frac{\sum_i [SEM_i]}{[AVS]} \geq 1$$

$\Sigma[SEM]$: suma metala u mol/kg,

$[AVS]$: koncentracija kiselog volatilnog sulfida u mol/kg.

- Za procenu potencijalnog efekta metala na bentičke vrste, molarna koncentracija AVS se poredi sa sumom molarnih koncentracija SEM metala: Cd, Cu, Ni, Pb i Zn u odnosu 1:1. Pošto se Ag javlja u jednovalentnom obliku, pola molarne koncentracije se poredi sa AVS koncentracijom. Hg je isključena iz AVS zbog faktora koji otežavaju određivanje bioakumulacionog potencijala u sedimentu.
- Metali neće početi da uzrokuju toksičnost u anaerobnom sedimentu dok se rezervoar sulfida ne potroši.
- Razvijena su laboratorijska merenja za određivanje potencijalne toksičnosti iz odnosa [SEM] i [AVS].

KLASIFIKACIJA SEDIMENTA NA OSNOVU ODNOSA [SEM]-[AVS]

Klasifikacija	Podaci korišćeni za određivanje klasifikacije
Grupa I verovatni negativni efekti	$[SEM]-[AVS] > 5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag
Grupa II mogući negativni efekti	$[SEM]-[AVS] = 0-5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag
Grupa III nemogući negativni uticaji	[SEM]-[AVS] koja ne pripada prethodnim grupama

OGRANIČENJA I NEDOSTACI:

- ❖ Svi toksični SEM prisutni u količini koja doprinosi značajno sumi SEM moraju biti određeni
- ❖ ako je sadržaj AVS u sedimentu nizak (aerobni sediment), kapacitet vezivanja opada i metoda ne funkcioniše.
- ❖ donja granica primenljivosti za AVS aproksimativno 1 mmol AVS/g sedimenta.
- ❖ druge sorpcione faze (organski ugljenik)
- ❖ bakar i živa (organski ugljenik), AVS vrednost neće biti dovoljna za predviđanje toksičnosti.

OGRANIČENJA I NEDOSTACI:

- AVS varira (vertikalno, horizontalno)
- AVS varira - fizičko ometanje sedimenta obogaćuje kiseonikom i sezonski kada promene u produktivnosti akvatičnog ekosistema promene oksidaciono stanje sedimenta i oksiduju metalne sulfide; tako se i toksičnost metala prisutnih u sedimentu vremenom menja
- AVS - akutno toksičan sediment, ali može koristiti i za hroničnu izloženost bentičkih organizama (npr. Cd)