

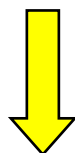


Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

METODOLOGIJE ZA PROCENU KVALITETA SEDIMENTA

Mr Jelena Tričković

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 metode su 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 metode 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.

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.

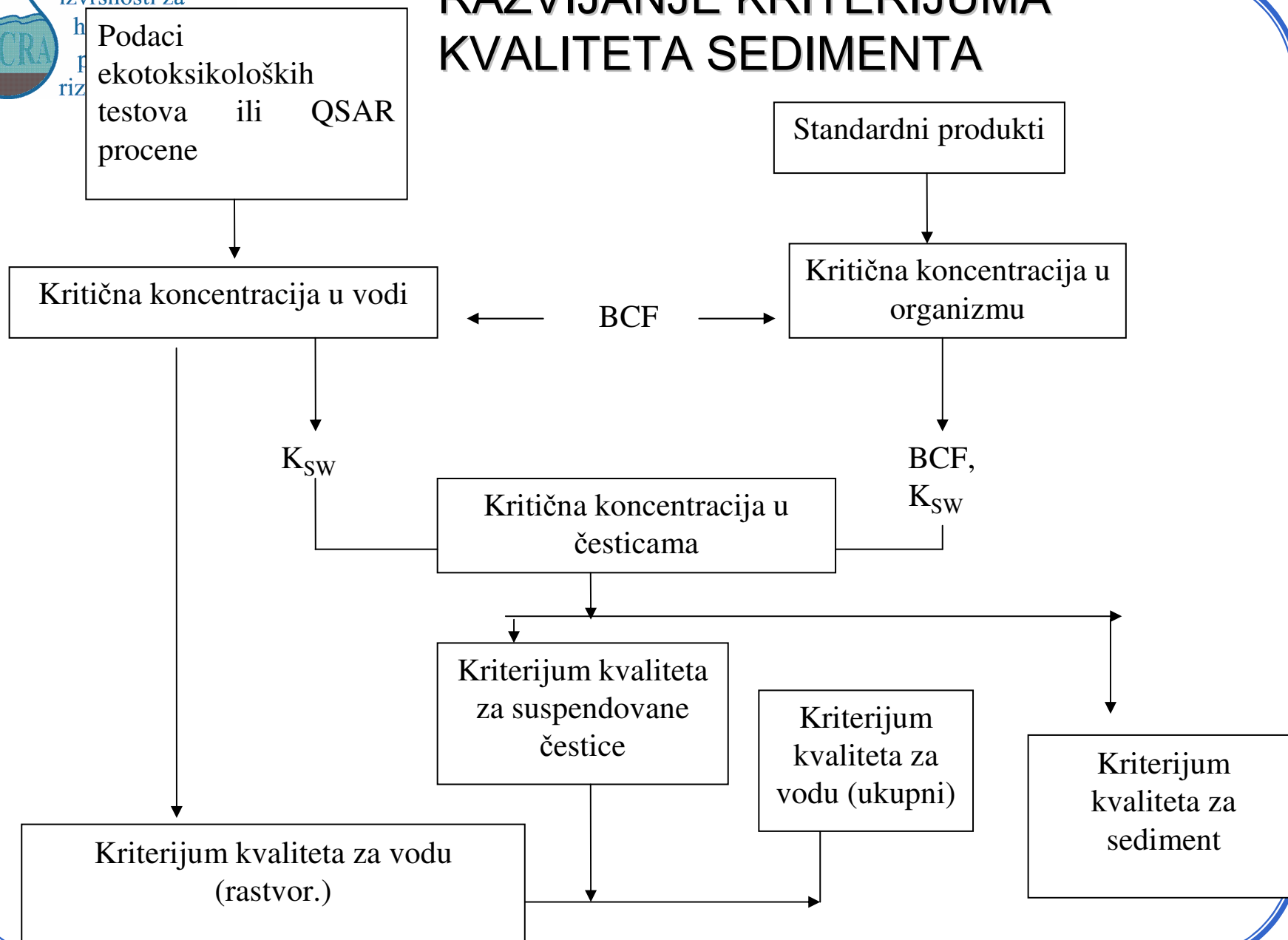
- ◆ **Standardnoj vrednosti za proizvod**

- ◆ 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.



Centar
izvrsnosti za
hrvatsku
riziku

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.



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 predpostavlja 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.



Holandski sistem klasifikacije sedimenta

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

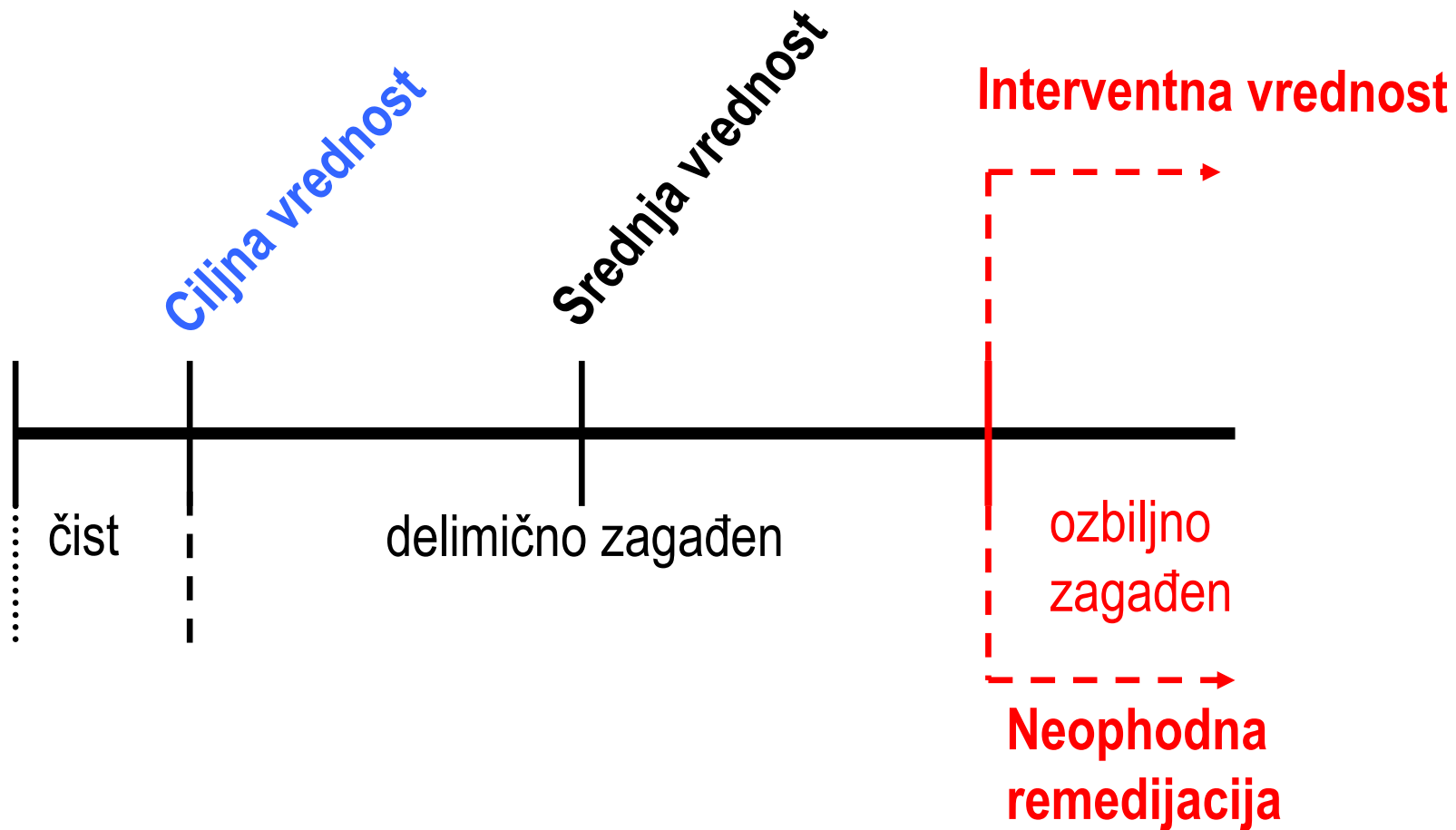
Bazira se na dve grupe vrednosti koje su izvedene na osnovu podataka za toksičnost i ekotoksičnost:

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



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

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:
 - Organski mikropolutanti i mineralna ulja – korekcija na sadržaj organske materije
 - 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 moгуć 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.
- 💧 Date vrednosti nisu regulatorni kriterijumi, standardne vrednosti iznad kojih se zahteva prečišćavanje ili remedijacija i nisu specifični za svaki lokalitet ("site-specific"). To su preporučene vrednosti iznad kojih se sediment u okviru ekotoksikološkog pristupa može smatrati potencijalnom opasnošću za akvatični život.

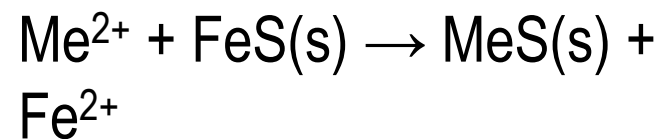
PROCENA POTENCIJALNE TOKSIČNOSTI METALA U SEDIMENTU NA OSNOVU ODNOSA SEM I AVS PREMA USEPA

- ❖ Kiseli-isparljivi sulfid (acid-volatile sulfide-**AVS**) je jedna od najvažnijih hemijskih komponenata koja kontroliše 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.

$$\frac{\sum_i [SEM]_t}{[AVS]} \geq 1$$

$\Sigma[SEM]$: 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 šest metala: kadmijuma, bakra, nikla, olova i cinka u odnosu 1:1. Pošto se srebro javlja u jednovalentnom obliku, pola molarne koncentracije se poredi sa AVS koncentracijom. Živa 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	Kriterijum
<p>Grupa I verovatni negativni efekti</p>	<p>$[SEM]-[AVS] > 5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag</p>
<p>Grupa II mogući negativni efekti</p>	<p>$[SEM]-[AVS] = 0-5 \text{ mol/kg}$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i $\frac{1}{2}$ Ag</p>
<p>Grupa III nema negativnog uticaja</p>	<p>$[SEM]-[AVS]$ koja ne pripada prethodnim grupama</p>

OGRANIČENJA I NEDOSTACI:

- Svi toksični SEM prisutni u količini koja doprinosi značajno sumi SEM moraju biti određeni.
- Ako je sadržaj AVS u sedimentu nizak, kao u potpuno aerobnom sedimentu, kapacitet vezivanja metala u sedimentu opada i metoda ne funkcioniše. Eksperimentalne studije upućuju da je donja granica primenljivosti za AVS aproksimativno 1 mmol AVS/g sedimenta. U tom slučaju druge sorpcione faze, kao što je organski ugljenik postaju značajne u vezivanju metala. Istraživanja su pokazala da bakar, kao i živa, mogu biti vezani za neku drugu fazu u sedimentu, kao što je organski ugljenik, i sama AVS vrednost neće biti dovoljna za predviđanje toksičnosti.



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.

- 💧 Kvalitet sistema sediment/voda podrazumeva stanje kontrolisano fizičko-hemijskim, hemijskim i biološkim pokazateljima.
- 💧 Kompletno skeniranje kvaliteta sistema sediment/voda i utvrđivanje stepena biodostupnosti zagađujućih materija zahteva praćenje fizičkih, fizičko-hemijskih i bioloških pokazatelja, ali i parametara koji upućuju na raspodelu jedinjenja između ove dve faze, ali i između različitih čvrstih faza.



Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta može obuhvatiti sledeće parametre koji utiču na biodostupnost polutanata:

1. ukupni organski ugljenik (TOC)

- najvažnija faza u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja ako je njegov sadržaj $\geq 0,2 \%$
- određuje stepen biodostupnosti hidrofobnih organskih jedinjenja kao funkciju odnosa količine organskog jedinjenja sorbovanog na organskom ugljeniku i rastvorenog u pornoj vodi u ravnotežnim uslovima.
- Naime, organske materije sa vrednošću koeficijenta rapodele oktanol/voda većim od 10^5 imaju izuzetno visok afinitet prema organskoj materiji čvrste faze, pa je neophodno da se koeficijenti sorpcije “normalizuju” na sadržaj organskog ugljenika.
- Tek kada je frakcija organskog ugljenika manja od 0,2 % drugi faktori, kao što su veličina čestica čvrste faze i vezivanje za neorgansku mineralnu frakciju, imaju relativno važnu ulogu
- određuje se elementarnom analizom, nakon uklanjanja karbonata (neorganskog ugljenika) tretmanom hlorovodoničnom kiselinom



2. **sadržaj organske materije**

- određuje se žarenjem na 550 °C
- na osnovu ovog parametra može se proceniti sadržaj organskog ugljenika (jer približno 50% organske materije čini ugljenik)

3. **procenat vlage**

- utiče na toksičnost
- sadržaj organskih supstanci se najčešće izražava u odnosu na masu suve materije

4. **kiseli isparljivi sulfidi (AVS)**

- faktor koji kontroliše aktivnost i biodostupnost metala anaerobnih sedimenata
- radi normalizacije koncentracija dvovalentnih metala
- AVS je operaciono definisana kao frakcija sulfida koja sadrži metalne sulfide, najšešće u obliku gvožđe monosulfida



5. raspodela čestica sedimenta po veličini

- najčešća podela:
 - **> 2 mm (pesak),**
 - **74 μm – 2 mm (mulj),**
 - **< 2 μm (glina)**
- radi interpretacije rezultata fizičko-hemijske karakterizacije:
 - mineralna frakcija < 2 μm = glina neophodna za primenu holandske metodologije za procenu kvaliteta sedimenta
 - frakcija sedimenta < 63 μm za analizu teških metala prema ICPDR (International Commission for the Protection of the Danube River)
- procena transporta i depozicije sedimenta
- procena mogućnosti remedijacije



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 ⇒ 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

Fizičko-hemijska analiza porne vode može obuhvatiti sledeće parametre:

1. pH

- kontroliše rastvorljivost i reaktivnost prirodnih organskih materija i rastvorljivost neorganskih čvrstih faza i utiče na disocijaciju mnogih supstanci uključujući sulfide, amonijak, cijanide i metale
- utiče na sorpcione procese, smer i brzinu redoks reakcija i ravnoteže stvaranja kompleksa

2. oksido-redukциони potencijal

- stepen oksidacije sedimenta
- vrednosti < -100 mV ukazuju na biološki značajne koncentracije sulfida koji sa nekim metalima gradi nerastvorne komplekse i na taj način vezuje metale u oblike koji nisu biodostupni

3. alkalitet i tvrdoća

- utiču na pojavne oblike metale, pa time i na biodostupnost



4. amonijak

- radi interpretacije rezultata toksičnosti sedimenta
- prisustvo amonijaka u sedimentu i pornoj vodi rezultat je mikrobiološke razgradnje organske materije koja sadrži azot, uglavnom amino kiselina. Koncentracije amonijaka u pornoj vodi se kreću i do 50 mg/l u nezagađenom sedimentu, a u zagađenom ove vrednosti variraju od 50 do preko 200 mg/l.

5. rastvoreni organski ugljenik

- frakcija organskog ugljenika rastvorena u vodi koja prolazi kroz 0,45 μm filter
- 50 do 90% rastvorenog organskog ugljenika u pornoj vodi može da se nalazi u obliku koloida za koji se sorbuju organske supstance



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

HVALA NA PAŽNJI!