

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Ekologie a ochrana prostředí
Ochrana životního prostředí



**Význam AVS (Acid volatile sulfides, kyselých těkavých sulfidů) pro
vazbu těžkých kovů v sedimentech a pro změny biologické dostupnosti**

Bakalářská práce

Marie Darmovzalová

Praha 2008

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Dana Komínková, Ph.D.

Interní konzultant: ing. Libuše Benešová, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně, na základě uvedené literatury.

V Praze dne 5.6. 2008

Darmovzalová.....

Marie Darmovzalová

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Doc. RNDr. Daně Komínkové, Ph.D. za cenné odborné rady a připomínky, trpělivost a vstřícnost, kterou mi při tvorbě této práce věnovala.

Abstrakt

Těžké kovy patří mezi prioritní polutanty vstupující do životního prostředí. Těžké kovy mají schopnost vázat se na pevné částice a ve vodním prostředí se snadno stávají součástí sedimentu dna, z kterého se mohou uvolnit při změně fyzikálně- chemických podmínek v toku. Chování těžkých kovů ve vodních ekosystémech je ovlivněno řadou faktorů, v současné době patří mezi jedny z nejsledovanějších obsah AVS (Acid volatile sulfide, kyselá těkavé sulfidy) a Σ SEM (simultaneously extracted metals, současně extrahované kovy). Hodnocení koncentrace AVS a Σ SEM je součástí hodnocení rizika těžkých kovů ve vodních ekosystémech.

V bakalářské práci je řešena problematika souvisejícími s těžkými kovy v sedimentech a jejich dostupnosti při navázání na nerozpustné sulfidy. Dále jsou popsány faktory, které ovlivňují koncentraci AVS a metody měření AVS.

Klíčová slova

Těžké kovy, sediment, AVS (Acid volatile sulphide, kyselá těkavé sulfidy), SEM (simultaneously extracted metals, současně extrahované kovy)

Abstract

Heavy metals are priority pollutants entering the environment. Heavy metals have high ability to bind to particles and in the aquatic environment they are easy becoming part of bottom sediment. They may remobilize from sediment if physical and chemical conditions of the water body change. The fate of heavy metals in the aquatic environment is affected by number of factors. Recently, concentrations of AVS (acid volatile sulfide) and Σ SEM (simultaneously extracted metals) are becoming in the center of interest for assessment of ecological risk of heavy metal

This bachelor work presents problems connected to heavy metals in sediment and availability to bind to insoluble sulfides. This work also reviews factors that affect concentration AVS and measuring AVS.

Keywords

Heavy metals, sediment, AVS (Acid volatile sulphide), SEM (simultaneously extracted metals)

Obsah

1. Úvod	5
2. Těžké kovy ve vodách a sedimentech	6
2.1 Kovy ve vodách	6
2.2 Kovy v sedimentech	6
2.2.1 Původ říčního sedimentu	8
2.2.2 Uložení sedimentů	8
2.2.3 Vazba toxických prvků	9
2.3 Účinky kovů na organismy a toxicita	10
3. Kyselý těkavý sulfid (AVS)	13
3.1 Základní vztahy	13
3.2 Faktory ovlivňující koncentraci	14
3.2.1 Zdroje síry	15
3.2.1 Prostorová závislost	15
3.2.3 Vliv hloubky a morfologie	16
3.2.4 Vliv uložení sedimentu	16
3.2.5 Vliv redoxního potenciálu (E_h)	17
3.2.6 Sezónní změny AVS	18
3.3 Vliv AVS na organismy	20
4. Měření AVS.....	22
5. Závěr	26
6. Seznam použité literatury a internetových stránek.....	27

1. Úvod

Těžké kovy patří mezi prioritní polutanty, které vstupují do životního prostředí zejména z antropogenních aktivit. Největšími znečišťovateli je tradičně průmysl, a to především hutnický, textilní a kožedělný. Kovy se dále mohou dostat do vody a následně i do sedimentů vyluhováním deponií, z anorganických pesticidů a z algicidních přípravků.

S přísnější legislativou v oblasti čištění odpadních vod, se hlavním zdrojem těžkých kovů stávají urbanizované oblasti a povrchový splach ze zpevněných ploch. Osud těžkých kovů ve vodním prostředí urbanizovaných toků je závislý na proměnlivých podmínkách, které v toku panují a které jsou ovlivňovány řadou faktorů. Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících osud těžkých kovů a jejich biologickou dostupnost jsou AVS (Acid volatile sulfides, těkavé kyselá výluhy).

Ve vodě a v sedimentech jsou přirozeně obsaženy ve stopovém množství téměř všechny těžké kovy. Jejich koncentrace závisí také na geologických podmínkách. Znečištění těžkými kovy může způsobit negativní účinky na organismy, populace, společenstva i ekosystémy ve vodních systémech. V současné době lze jen obtížně určit, jestli znečištění pochází z antropogenního původu, nebo zda se vyskytuje i přirozeně.

2. Těžké kovy ve vodách a sedimentech

2.1 Kovy ve vodách

Téměř všechny kovy jsou ve stopovém množství obsaženy ve vodách v závislosti na geologických podmínkách. K obohacení dochází stykem vody s horninami a půdou. V okolí rudných nalezišť se může obohatit i velkými koncentracemi kovů. V současné době je obtížné odlišit přirozené pozadí v přírodních vodách od antropogenního znečištění (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

Hlavním antropogenním zdrojem jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, z válcoven, z povrchové úpravy kovů, z fotografického, textilního, kožedělného průmyslu, korozní procesy aj. Kovy se také mohou dostat do podzemních a povrchových vod vyluhováním kalových deponií, z anorganických pesticidů (Hg, As, Ba, Zn) a algicidních preparátů (Cu). Dalším zdrojem jsou atmosferické vody znečištěné exhalacemi vznikajícími při spalování fosilních paliv a odpadků a výfukovými plyny motorových vozidel (Hg, Pb) (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

Obsah kovů ve vodách závisí jednak na imobilizačních procesech (srážení při zvýšených hodnotách pH a za oxidačních podmínek, výměně iontů, adsorpci na nerozpuštěných látkách a sedimentech, inkorporaci do biomasy vodních organismů), jednak na procesech remobilizačních (přítomnosti komplexotvorných látek, desorpci, uvolňování z odumřelé biomasy, rozpouštění při snížení hodnoty pH a za redukčních podmínek) (Pitter, 1990).

Značná část kovů, až několik desítek procent celkového obsahu, je v přírodních vodách vázána na nerozpuštěné látky (suspendované a koloidní) adsorpci. V některých případech jsou rovnovážné koncentrace stopových kovů v povrchových vodách určeny spíše adsorpční rovnováhou mezi rozpuštěnými formami kovů a sedimenty či nerozpuštěnými látkami než rovnováhou srážecí. Při oddělování rozpuštěných a nerozpuštěných forem musí být rozpuštěný podíl definován pórovitostí filtru (Pitter, 1990).

2.2 Kovy v sedimentech

Sedimenty jsou významnými indikátory znečištění povrchových vod toxickými kovy. Odráží současnou kvalitu systému stejně jako historický vývoj určitých hydrologických a

chemických parametrů. Obzvláště užitečné jsou výzkumy, zabývající se datováním sedimentu, které poskytují historický záznam přirozené pozadové koncentrace a antropogenní zdroje akumulovaných kovů (Salomons, Förstner, 1984; Cibulka a kol., 1991).

Kovy nejsou v sedimentech rozprostřeny rovnoměrně, ale jejich obsah se liší v různých zrnitostních frakcích. Sedimenty se rozdělují do dvou základních typů, na jemné sedimenty (velikost částic do 50 μm) a hrubé (s částicemi nad 50 μm). Jemné sedimenty se dále rozdělují na sedimenty z jemného písku a jílové, hrubé sedimenty se pak člení na písečné a šterkové. Tyto dvě skupiny se od sebe liší mineralogickými, morfologickými, fyzikálně-chemickými a mechanickými vlastnostmi (Salomons, Förstner, 1984).

Sedimenty s jemnými částicemi většinou obsahují jílové minerály, organický materiál a jemnozrný křemen, karbonátové a živcové částice. Na rozdíl od toho hrubé sedimenty jsou mineralogicky méně rozmanité. Skládají se především z křemene s příměsí živce. Hrubozrné sedimenty se většinou skládají více méně z kulatých částic. Velikost a tvar jemných zrn bývá různá. Jemné částice jsou nabitě, jejich náboj závisí na iontové síle a povrchové vrstvě. Náboj na povrchu částice je zodpovědný za kohezni síly, které jsou charakteristické pro jemnozrné sedimenty. Při depozici hrubých sedimentů se částice jednoduše ukládají na sebe. Zato jemnozrné sedimenty se ukládají ve shlucích, které se vytvářejí díky silám působící mezi částicemi. Vytváří se tak otevřenější struktura (Salomons, Förstner, 1984).

Koncentrace kovů ze stejné lokality se mohou výrazně lišit. Nejvyšší koncentrace se vyskytují v jemných sedimentech, které obsahují hlavně jílové minerály. V prachových a jemných písečných frakcích obsah kovů většinou klesá a jsou tvořeny především křemennými částicemi s nízkým obsahem kovů. V hrubých sedimentech se pak přítomnost těžkých kovů může opět zvýšit (Salomons, Förstner, 1984).

Transportní pochody v sedimentech jsou důležité pro predikci osudu kontaminantů vázaných v sedimentech. Jsou závislé na hydrologických a geomorfologických vlastnostech a byly pozorovány velké rozdíly mezi jemnými částicemi a hrubými sedimenty. Stejný proud může přemístit mnohem větší množství jemných zrn než hrubých sedimentů. Závislost mobility sedimentů na hydraulických podmínkách vede k progresivnímu třídění sedimentů a tím i k třídění na ně vázaných znečišťujících látek, s ohledem ke složení a velikosti. Jemné sedimenty, které často obsahují vyšší koncentrace kovů, se více usazují v tichých vodách, jako jsou např. zátoky, inundační území a hluboká jezera. Stavěním přehrad, zavlažovacích systémů, odlesňováním atd. se mění geometrie území. Vliv člověka se zesiluje s přirozenou geomorfologií krajiny a tím ovlivňuje transport sedimentů (Salomons, Förstner, 1984).

2.2.1 Původ říčního sedimentu

Také původ říčního sedimentu předurčuje jeho složení a mnohdy též koncentraci toxických prvků. Sediment a suspendované částice ve vodě jsou alogenního, endogenního a autigenního původu (Borovec, 1994).

Alogenní složky vznikly mimo říční sediment a teprve transportem, převážně splachem z půd dešťovou vodou, se do něj dostaly. Tato hmota sedimentu pochází jak z okolních hornin, tak i z antropogenní činnosti, např. z komunálních a průmyslových odpadů. Jsou to hlavně jílové minerály a ostatní silikáty, oxyhydroxidy a oxidy železa a manganu. V přírodní organické hmotě jsou průměrně z 20 % zastoupeny polysacharidy, proteiny a lipidy. Její větší část je složena z pedogenní netěkavé organické hmoty a ze směsi této hmoty s akvagenními organickými látkami. Podle stupně kontaminace je též zastoupena rozpustná a nerozpustná organická hmota antropogenního původu (Borovec, 1994).

Endogenní složky vznikají přímo ve vodě. Lze je rozdělit na anorganické složky a organické složky. Anorganický obsah vznikl chemickým srážením, a je tvořen hlavně oxyhydroxidy železa a manganu, karbonáty vápníku a hořčíku a v anoxidické části profilu sedimentu též sulfidy. Anorganické složky, které byly součástí některých organismů, se po jejich odumření mohou uvolnit do sedimentu (SiO_2 , CaCO_3). V sedimentu se nacházejí také biogenní úlomky a látky vzniklé degradací mikroorganismů (např. akvagenní fulvokyseliny a huminové kyseliny, polysacharidy, úlomky buněčných stěn) (Borovec, 1994).

Autigenní složky jsou sekundárního původu. Vznikly přímo v sedimentu po uložení, ale ještě před jeho konsolidací. Vznikají jako produkt vnitřní reorganizace pevných i rozpuštěných chemogenních, biogenních a detritických složek. V sedimentu dochází k přeměně již existujících složek, k vylučování koloidů a mísení pevné minerální fáze s roztoky (Borovec, 1994).

Nedílnou součástí každého říčního sedimentu jsou intersticiální roztoky, které vyplňují póry mezi zrnky. Při fyzikálních a fyzikálně chemických změnách v sedimentu jsou intersticiální roztoky převodními můstky při migraci toxických prvků z jedné složky sedimentu do druhé. Proto v intersticiálním roztoku jsou koncentrace rozpuštěných složek 100 až 1000 násobně vyšší než v říční vodě (Borovec, 1994).

2.2.2 Uložení sedimentů

Komponenty sedimentu, které prošly zvětráváním, erozními a transportními procesy jsou vystaveny oxidačnímu prostředí. Usazováním částic hmoty na dně řeky dochází k

překrytí původního sedimentu, čili k jeho pohřbení. S rostoucí hloubkou pohřbení je stále více omezována výměna mezi vodou nad vrstvou sedimentu a roztokem v sedimentu. Bakteriemi zprostředkovaný rozklad organické hmoty vede k poklesu obsahu kyslíku až nakonec dojde k jeho úplnému vyčerpání. Bakterie v této fázi redukují sulfáty na sulfidy. Tím se vytváří anoxické redukční prostředí a reakční produkty jsou uvolňovány do intersticiálních roztoků, kde mohou dosáhnout vysokých koncentrací v důsledku omezené výměny s vodou nad sedimentem. V novém, anoxickém prostředí není většina minerálních složek stabilní a rozpouští se (Borovec, 1994).

Těžké kovy nejsou neustále fixovány v sedimentech, ale mohou být recyklovány pomocí biologických a chemických činitelů a vrací se zpátky do vodního sloupce. Intersticiální roztoky a částičky hmoty se mohou dostat na povrch sedimentu a do říční vody řadou procesů. Nejvýznamnější jsou fyzikální disturbance sedimentu a tok roztoků rozhraním sediment-voda. Fyzikální disturbance jsou způsobeny např. vlnami, proudy, biologickou aktivitou (bioturbace), výrony bublin plynů, inženýrskými pracemi a lodním šroubem. K toku intersticiálních roztoků do říční vody ze sedimentu dochází difuzním prouděním v důsledku velkých koncentračních rozdílů a životními procesy vodních organismů (Salomons, Förstner, 1984; Borovec, 1994;).

2.2.3 Vazba toxických prvků

Z chemického hlediska mohou být kovy přítomny buď jako jednoduché kationty či anionty, nebo ve formě komplexních anorganických a organických sloučenin, jako komplexní kationty, komplexní anionty nebo neutrální molekuly. Jde zejména o komplexy s huminovými látkami a aminokyselinami a dále o iontové asociáty s ionty CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} a PO_4^{3-} . Diferenciace mezi rozpuštěnými a nerozpuštěnými formami a mezi jednoduchými a komplexními ionty je z hlediska toxicity kovů velmi důležitá, protože může být příčinou nesrovnalostí výsledků toxicity při pokusech s různými médii. Lze považovat za prokázané, že toxicita kovů nezávisí na jejich celkové koncentraci ve vodě, ale především na koncentraci volného jednoduchého iontu kovu (Pitter, 1990).

Těžké kovy se mohou uvolnit do roztoku iontovou výměnou, desorpcí z organické hmoty nebo rozkladem karbonátů, destrukcí redukovatelných složek, jako jsou oxidy železa a manganu, oxidací organické hmoty a sulfidů a destrukcí struktury minerálů (Borovec, 1994).

V přírodním prostředí se prvky vázané velmi slabými fyzikálními vazbami na kationtových výměnných centrech povrchu minerálů uvolní do říční vody po zvýšení

koncentrace amonných, vápenatých, hořečnatých a jiných iontů schopných výměny v intersticiálním roztoku, které se do říční vody dostaly splachy z půd, z karbonátových hornin nebo emisí z ovzduší. Zvýšením acidity v říčním sedimentu, např. kyselými odpadními průmyslovými vodami, se uvolní do říční vody nejen prvky vázané na výměnných centrech minerálů, ale i prvky vázané v karbonátech a adsorbované na organické hmotě (Borovec, 1994).

Prvky, které zůstaly v sedimentu po extrakci, jsou převážně vázány ve struktuře minerálů. Pro biosféru nejsou rizikové, protože se do říční vody uvolňují postupně po velmi dlouhou dobu (Borovec, 1994).

V hlubších partiích říčního sedimentu s redukčním prostředím, je poměr obsahu toxických prvků vázaných na jednotlivé složky zcela odlišný než ve svrchní oxidační zóně. Protože zde převažují redukční reakce, jsou mnohé toxické prvky vázány převážně na organickou hmotu nebo tvoří sulfidy. Oxidací tohoto anoxického sedimentu např. resuspenzací v říční vodě dochází k migraci části mědi a olova z organické hmoty hlavně do hydratovaných oxidů železa, kdežto kadmium a zinek přecházejí do hydratovaných oxidů manganu. Je-li následně sediment vymrazen v zimním období, přejdou kadmium a zinek do hydratovaných oxidů železa a do karbonátové fáze za současného poklesu jejich koncentrace v hydratovaných oxidech manganu (Borovec, 1994).

Vysušením sedimentu na vzduchu při zvýšené teplotě, jak tomu bývá po vyschnutí toku v horkém letním období, se zvýší koncentrace všech prvků ve snadno extrahovatelné formě (především na výměnných centrech minerálů, v adsorbované formě a v karbonátové fázi) na úkor jejich koncentrace v hydratovaných oxidech železa a manganu. Tím se toxické prvky stávají velmi labilními a snadno se uvolňují do říční vody nebo se stávají dostupnými pro vodní organizmy. Nejrizikovějšími pro biosféru jsou labilně vázané toxické prvky, které se mohou uvolnit do říční vody při iontové výměně, desorpci nebo rozkladem karbonátů, redukcí nebo oxidací komponent, které jsou hlavními nositeli těchto polutantů (Borovec, 1994).

2.3 Účinky kovů na organismy a toxicita

Kovy mohou být velmi závažným znečištěním. Mnohé jsou sice v malých množstvích pro organismy nezbytné (např. Co, Cu, Fe, Mn, Cr, Zn, Mo aj.), ale ve větších koncentracích škodlivé. Mezi toxické prvky vyskytující se ve vodách patří zejména Hg, Pb, As, Se, Cd, Be, Cu, Zn, Ni, Ba, V, Ag. Inhibují růst organismů a činnost těch enzymů, které obsahují

v molekule thiolové skupiny. Nepříznivě tak ovlivňují samočisticí pochody v tocích a nádržích a aerobní i anaerobní biologické procesy v čistírnách odpadních vod (Pitter, 1990).

U živočichů mohou kovy vyvolat buď akutní nebo chronické onemocnění (zejména Pb, As, Hg, Cd aj.). Vzhledem k malým koncentracím kovů ve vodách je větší nebezpečí chronických onemocnění. Některé kovy mohou mít i karcinogenní a teratogenní účinky (As, Cd, Cr^{VI}, Ni aj.). Například kadmium a rtuť mají vedle toxických účinků podobných účinkům jiných toxických kovů, tj. zejména při poškození centrální nervové soustavy a parenchymatózních orgánů, při dlouhodobém působení i ve stopových množstvích má negativní vliv na orgány reprodukce. Nepříznivý vliv se Cd při dospívání, líhlosti a vývoji larev pstruha duhového se projevil při dlouhodobé expozici už v koncentraci 0,002 mg.l⁻¹. Dále jsou známy také chronické intoxikace ryb olovem, které se projevují změnami v krevním obrazu, zejména silným poškozením erytrocytů a leukocytů, degenerativními změnami parenchymatózních orgánů a poškozením nervové soustavy (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

V biologických systémech se kovy účastní různých metabolických cyklů, z nichž některé mají detoxikační charakter. Významným procesem je biologická alkylace, za vzniku alkylovaných sloučenin (Hg, As, Se, Pb). Dalším důležitým procesem je biochemická oxidace Fe^{II} a Mn^{II} (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

Jednou z významných negativních vlastností mnohých kovů je jejich značná schopnost kumulovat se v sedimentech a ve vodní flóře a fauně (bioakumulace). Významnou bioakumulační schopnost mají Hg, Pb, Se, Cu, Zn aj. Při bioakumulaci se buňka obohacuje kovy proti jejich koncentračnímu gradientu. Jde o tzv. aktivní transport, který je ireverzibilní. energii pro aktivní přestup dodávají metabolické pochody. Pravděpodobně jde o fyzikálně chemický nebo biochemický mechanismus. Vzhledem k velké kumulační schopnosti kovů nevystihuje jejich stanování pouze v kapalně fázi skutečné celkové znečištění životního prostředí. Je nutno věnovat pozornost i sedimentům a vodním rostlinám a živočichům. Například u Hg bylo zjištěno, že pořadí jednotlivých složek podle obsahu rtuti je následující: voda, zooplankton, zoobentos, ryby. Nejvyšší koncentrace byly pozorovány u dravých ryb, které stojí na konci potravního řetězce. Z fyzikálně chemických vlastností vody působí na stupeň kumulace rtuti v rybách jsou to zejména teplota vody a koncentrace kyslíku rozpuštěného ve vodě, v menší míře i ostatní ukazatele, např. pH. Při vyšší teplotě hromadění Hg v rybách stoupá (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

Toxicita kovů se vysvětluje různým způsobem. Toxicky působí zejména prvky s velkou afinitou k vazbě s aminoskupinami, iminoskupinami a thiolovými skupinami a dále

prvky tvořící snadno cheláty s organickými látkami v buňkách. Některé kovy katalyzují rozklad některých koenzymů (např. lanthanoidy rozkládají ADP) nebo se kombinují s látkami tvořícími buněčnou membránu a ovlivňují její permeabilitu (např. Au, Cd, Cu, Hg, Pb, U). Biochemická aktivita je zpravidla úměrná aktivitě chemické, která souvisí s elektronovou konfigurací. U silně toxických prvků nebývají orbitály zcela zaplněny. Toxicita kovů v periodické soustavě souvisí s jejich elektronegativou. Kovy lze seřadit podle elektronegativity a stability sulfidů a chelátů do řady $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Nejtoxičtější kovy jsou na začátku řady (Pitter, 1990).

Toxicita kovů závisí na hodnotě pH, celkovém složení vody (např. množství rozpuštěného kyslíku a obsahu aniontů, které mohou tvořit stabilnější komplexní sloučeniny) a teplotě. Složení vody má vliv na formy výskytu kovu ve vodě. Toxicita kovu se může významně měnit s oxidačním stupněm (např. Cr^{VI} a As^{III} jsou toxičtější než Cr^{III} a As^{V}). U směsí kovů se účinky mohou sčítat, v mnohých případech se však zeslabují (antagonismus) nebo naopak zesilují (synergismus). Např. ve směsi kovů Cd a Zn, Ni a Zn nebo Hg a Cu se jednotlivé kovy projevují toxičtěji (Pitter, 1990; Cibulka a kol., 1991).

3. Kyselé těkavé sulfidy (AVS)

AVS (acid volatile sulphide, kyselé těkavé sulfidy) jsou definovány jako množství sulfidů, které se vypaří během studené extrakce 1M kyselinou chlorovodíkovou. Mezi kyselé těkavé sulfidy řadíme FeS a dále méně rozpustné sulfidy, např. CdS, CuS, NiS, PbS a ZnS. AVS ovlivňují koncentraci těžkých kovů v pórové vodě srážkami se stopovými kovy z roztoku. Tím snižují jejich mobilitu a dostupnost v životním prostředí (Van Griethuysen a kol., 2003; Poot a kol., 2007).

SEM (simultaneously extracted metals, současně extrahované kovy) jsou definovány jako suma molárních koncentrací všech kovů, které jsou extrahovány během kyselého těkání a mají rozpustnost produktů nižší než FeS a MnS. Všeobecně je SEM počítáno jako suma molárních hmotností pěti nejdůležitějších těžkých kovů (Zn, Cu, Cd, Pb a Ni), ale mohou být zařazeny i jiné kovy, pokud výrazně přispívají do celkové hodnoty SEM (Van Griethuysen a kol., 2003).

3.1 Základní vztahy

Rozdíl AVS - \sum SEM (simultaneously extracted metals) indikuje dostupnost kovů. V sezónně zaplavovaných sedimentech, kde se mění redox potenciály, může AVS hrát důležitou roli v poznávání měnící se dostupnosti kovů. Tento vztah závisí také na stupni kontaminace těžkými kovy a na přítomnosti jiných fází, které je váží. Pokud je množství AVS větší než SEM, těžké kovy jsou relativně nedostupné a netoxické. Zatímco sedimenty, ve kterých se SEM vyskytuje v nadbytku ve srovnání s AVS, mohou být toxické a jejich nadbytek se může uvolnit do pórové vody (Van Griethuysen a kol., 2003).

AVS - \sum SEM je metodou pro predikci potenciální dostupnosti těžkých kovů. V současnosti je navrhováno, že předpovídání dostupnosti kovů se může zlepšit, pokud se v potaz vezme obsah organického uhlíku a použije se tzv. sediment biotic ligand model. Přestože metoda AVS - \sum SEM je široce používaná, je často kritizována. Neplatí totiž, že kovy SEM reagují s AVS stechiometricky v poměru 1:1. Rickard a Mourse (2005) ukázali, že mnoho pevných i kapalných druhů sulfidů může přispívat ke koncentraci AVS, tedy i ty, které s těžkými kovy nereagují v poměru 1:1 (Poot a kol., 2007).

Kovy mohou být silně vázány na organický uhlík. Tím dále redukuje proměnlivost pozorované toxicity. Předpokládá se, že sedimenty se stávají toxickými, když SEM převyšuje vazebnou kapacitu organického uhlíku (OC, organic carbon) obsaženého v sedimentu. Proto

se pro hodnocení toxicity těžkých kovů používá také vztah $[(SEM-AVS)/f_{OC}]$, kde f_{OC} je funkce koncentrace OC. De Lange a kol. (2004) objevil významný vztah bentické struktury společenstva s $[(SEM-AVS)/f_{OC}]$ ve středně a vysoce znečištěných sladkovodních sedimentech v Biesbosch Delta v Nizozemí. Se vzrůstajícím $[(SEM-AVS)/f_{OC}]$ ve stejných sedimentech bylo pozorováno zvýšení mortality a snížení růstu bentických bezobratlých organismů. Připouští však, že tento jev může být způsoben nejen přímým vlivem kovů, ale i jinými vlastnostmi sedimentů (Van Griethuysen a kol., 2003; MERAG FACT SHEET 05, 2007).

Pomocí podílu AVS/SEM lze také odhadovat toxické vlivy na organismy jak v laboratoři, tak v terénu. Největšímu riziku spojenému s těžkými kovy jsou vystaveny bentické organizmy, hlavně detritivoři, pakomárovití (chironomidea) a máloštětinatci (oligochaeta). Kovy akumulované v organismech poskytují důležitou informaci o jejich dostupnosti (Van Griethuysen a kol., 2003).

3.2 Faktory ovlivňující vznik a koncentraci AVS

Koncentrace AVS je ovlivňována zejména hloubkou a morfologií jezera nebo řeky, složením sedimentu (např. celkovou dostupností síry a organického materiálu v prostředí, množstvím jílových částic), redoxním potenciálem, nasycením sedimentu kyslíkem. Tyto vlivy nepůsobí odděleně, ale vždy se jich podílí více a navzájem se ovlivňují, a to jak v pozitivním, tak negativním směru. Obsah sulfidů se také významně mění během roku hlavně díky změnám teplot a klesání či stoupání vodní hladiny. Sezónními změnami dochází ke kolísání teplot, což ovlivňuje biologickou aktivitu mikroorganismů. Uvedené faktory jsou rozhodující i pro změny dostupnosti těžkých kovů v jezeře. Ve studii Morse a kol. bylo dále pozorováno, že množství a distribuce AVS může záviset na uložení sedimentů, stupni difúze sulfátů a biologickém a chemickém míchání sedimentů. (Van Griethuysen a kol., 2003; Van Griethuysen a kol., 2006; Ogendi a kol., 2007; Poot a kol., 2007)

Klimatické změny a využití půdy (land use) může mít významný vliv na hydrologické a biogeochemické cykly v evropském říčním systému. Zatím ještě nedokážeme přesně určit důsledky klimatických změn na kvalitu sedimentů, které obsahují těžké kovy, a na nad nimi ležící vrstvu vody (Van Griethuysen a kol., 2005).

3.2.1 Zdroje síry

Nejen AVS, ale také celkový obsah síry je závislý na hloubce a redox potenciálech (E_h). Tento jev může být vysvětlován různými procesy. Základním předpokladem pro tvorbu sulfidů je dostatečná zásoba SO_4^{2-} , která se může stát limitujícím faktorem ve sladkovodních sedimentech. V redukovaných prostředích vzniká S^{2-} z SO_4^{2-} . Tyto sulfidy mohou reagovat s železem, dochází tak ke srážkám a vzniká FeS nebo FeS_2 . Sulfidy pak mohou přímo reagovat např. s organickým materiálem. U těchto sloučenin je známá kumulace v rašelině a říčních sedimentech. To také vysvětluje, proč celkový obsah síry negativně koreluje s redox potenciály (Van Griethuysen a kol., 2003; Van Griethuysen a kol., 2005).

Dalším zdrojem síry je odumřelý rostlinný materiál. Sulfidy vznikají činností mikroorganismů. I v tomto případě dochází opět k redukci SO_4^{2-} . Když je dostatečná možnost akumulace síry, vztah s redox potenciálem se nemusí zdát logický. Je tudíž možné, že primární produkce je větší v hlubších částech jezera, což vede k nepřímému vztahu mezi E_h a obsahem síry v sedimentu (Van Griethuysen a kol., 2003).

3.2.2 Prostorová závislost

Analýzy ekologického rizika požadují informace o prostorovém rozmístění změn, které jsou spojeny s rizikem toxicity. Parametry modelu, které jsou používány pro odhad prostorové variability v jezeře, jsou založeny na metodě nejmenších čtverců. Nebyla objevena žádná jasná prostorová závislost pro množstevní charakteristiky (Mn, Fe, Al, jílu), obsah těžkých kovů vztahených k množství jílu (clay normalized trace metals) a koncentraci SEM. V těchto případech nejrealističtější variogram ukazuje konstantní variace při vzrůstající vzdálenosti mezi pozorovanými místy (lineární model). Jedním z modelů, je např. Gaussův model, kde je prostorová rozmanitost hodnocena srovnáním zrnitosti a podloží (Van Griethuysen a kol., 2003).

Pokud se koncentrace AVS liší na různých místech v jednom jezeře v závislosti na podmínkách, koncentrace těžkých kovů je také rozdílná. Obzvláště v pravidelně zaplavovaných oblastech, kde se výrazně mění hydrologické podmínky během roku, se předpokládá, že se budou měnit i redoxní potenciály, rozmístění společenstev mikrobů a hodnoty AVS budou také dynamické (Van Griethuysen a kol., 2003).

3.2.3 Vliv hloubky a morfologie

Hloubka, ze které jsou vzorky odebírány, je dalším faktorem ovlivňujícím koncentraci AVS. Vyšší obsah AVS je pozorován ve větších hloubkách, protože zde nedochází v takové míře k oxidaci a bioturbaci sedimentů. Morfologie jezera zase způsobuje nerovnoměrné usazování jemných částic (Van Griethuysen a kol., 2003; Ogendi a kol., 2007).

Redukční a oxidační procesy jsou více variabilní ve vyšší vrstvě než v hlubší. Dynamické změny těžkých kovů (rozpuštění, srážky a adsorpce) se vyskytují převážně v horních 2-5cm, kde jsou ovlivňovány biologickou aktivitou. Tato vrstva se vyznačuje velmi dynamickými redoxními podmínkami, kde se překrývají redoxní zóny Fe a Mn. To vede k opakovaným srážkám a rozpuštění kovů, které ovlivňují koncentrace pevných fází. Každý kov ukazuje specifickou odpověď k těmto změnám. Koncentrace AVS v pórové vodě ve vrstvě 0-1cm mohou přiblížit vlastnosti povrchové vody díky difuznímu toku směrem k čistější povrchové vodě. Tvorba komplexů DOC (Dissolved Organic Carbon, rozpuštěný organický uhlík) se sulfidy jsou významnými geochemickými procesy, které ovlivňují koncentraci těžkých kovů v pórové vodě. DOC je důležitý pro držení kovů v roztoku, obzvláště pro mangan (Van Griethuysen a kol., 2005).

Z toho vyplývá a měřením bylo potvrzeno, že koncentrace rozpuštěných kovů je nejvyšší v horní vrstvě díky srážkám sulfidů v hlubších místech a mobilizaci kovů z oxyhydroxidů. Vznik kovových sulfidů je důležitý v hlubších vrstvách během léta, kdy je nejvyšší rychlost degradace organických látek. Chování těžkých kovů je ovlivněno dynamikou síry, manganem a železem a sezónními cykly redoxních podmínek. Zaplavení má mobilizující vliv na těžké kovy, zatímco snižování vodní hladiny v kombinaci s primární produkcí a rozklad organické hmoty vede k vázání těžkých kovů (Van Griethuysen a kol., 2005).

3.2.4 Vliv složení sedimentu

Rozšíření těžkých kovů a tím i koncentrace AVS jsou závislé především na jílových minerálech, (rozpuštěném) organickém uhlíku, sulfidech a hydr(oxidech) železa a manganu, které jsou citlivé k redoxním změnám. Při vazbě těžkých kovů na jílové částičky, organický materiál nebo (hydro)oxydy Fe a Mn, bývá pozorována nižší koncentrace AVS, protože jsou kovy již imobilizovány jiným materiálem (Van Griethuysen a kol., 2005; Van Griethuysen a kol., 2006).

Malé jílové částice se mohou skládat z příměsi jemnozrnného organického materiálu. Je velmi pravděpodobný přímo úměrný vztah mezi obsahem těžkých kovů a jemnými organickými částicemi, které vznikají rozkladem organické hmoty. Těžké kovy importované se suspendovanými pevnými látkami se přilepí na jemný materiál (např. části jílových minerálů) a organické částičky. Ve výsledku jsou pak tyto kovy v přímé úměře s OC (Organic Carbon, organický uhlík) a obsahem jílu. Jemný organický materiál nebo částičky jílových minerálů se akumulují buď jako oddělené anorganické částice, nebo jako organominerální komplex. Některé kovy mohou být tímto způsobem ovlivňovány více než ostatní. Např. rozpuštěný organický uhlík více ovlivňuje Cu a Pb, než ostatní kovy, protože se na něj silněji váže (Van Griethuysen a kol., 2003; Van Griethuysen a kol., 2004; Van Griethuysen a kol., 2005; Van Griethuysen a kol., 2006; Poot a kol., 2007).

Pro zkoumání povrchové vody se hodnotí obsah jílu, teplota a koncentrace kyslíku. Tyto veličiny potom vydávají tento vztah:

$$\text{AVS } (\mu\text{mol g}^{-1}) = 14,8 - 1,40 * \text{O}_2 (\text{mg l}^{-1}) + 0,560 * \text{jíl } (\%); R^2_{\text{adjusted}} = 0,81$$

Stejný model se srovnatelnými koeficienty objevil také Van Griethuysen a kol. (2006) pro dvě jezera: $\text{AVS } (\mu\text{mol g}^{-1}) = 3,15 - 0,92 * \text{O}_2 (\text{mg l}^{-1}) + 0,85 * \text{jíl } (\%); R^2_{\text{adjusted}} = 0,70$

Z tohoto vztahu vyplývá, že pod sebou ležící procesy mohou být generalizovány. Je však nutné myslet na to, že model je vysoce závislý na podmínkách a nemusí platit pro všechny lokality (Poot a kol., 2007).

3.2.5 Vliv redoxního potenciálu (E_h)

Redoxní reakce jsou založeny na přenosu elektronů. Tyto reakce jsou charakterizovány redoxním potenciálem (E_h), který ukazuje sílu oxidačních nebo redukčních činidel. Veličina E_h se v redukovanejších podmínkách snižuje a naopak s oxidovanějšími podmínkami stoupá. Ve studiích zabývajících se AVS je měřen pro indikaci anoxických podmínek. Anoxické podmínky se vyskytují v rozmezí hodnot redoxního potenciálu 50 až -50 mV. Čím jsou redoxní potenciály nižší, tím bývá vyšší koncentrace AVS. V místech s nejnižšími redoxními potenciály se vyskytují maximální hodnoty AVS. Bylo také zjištěno, že v místech s nejnižším redoxním potenciálem se vyznačují maximálními koncentracemi AVS (Van Griethuysen a kol., 2003; Van Griethuysen a kol., 2006; www.fs.cvut.cz/cz/u218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/studmat/pdf/obezbcov.pdf).

Nejnižší redoxní potenciály se však často vyskytují v nejhlubších místech a místech s nejvyšším obsahem jílových částic. I při změnách redoxního potenciálu, k nimž dochází např.



změnou výšky vodní hladiny nebo sezónními změnami, místa s nejnižším E_h zůstaly relativně redukováné. V hlubších místech bývá méně pravděpodobná disturbance (rozrušování) redukováných podmínek než v mělkých částech jezera, což opět napomáhá vyšší koncentraci AVS v sedimentu (Van Griethuysen a kol., 2003).

3.2.6 Sezónní změny AVS

V západní Evropě a podobných klimatických regionech se na koncentraci AVS projevují sezónní změny. Nejvyšší koncentrace se obecně vyskytují v létě, kdy dochází ke zvýšení anoxie v povrchových vodách a sedimentech v kombinaci s vyšší mikrobiální aktivitou při vyšších teplotách (Van den Hoop a kol., 2000). Můžou být ale i oblasti, kde se nevyskytují dostupné těžké kovy v létě, ale mohou se stát v zimě toxickými pro bentické bezobratlé, protože se zvyšuje množství AVS. Významné procesy ovlivňující koncentraci AVS v mělkých jezerech je oxidace po zatopení, resuspendace sedimentů nebo vysychání, a redukce, vedoucí ke vzniku sulfidů (Van Griethuysen a kol., 2006).

Přesný moment, kdy koncentrace AVS dosahuje maxima, závisí hlavně na sezónních podmínkách. V jezerech se tedy koncentrace může měnit nejen během roku, může se lišit i v jednotlivých letech. Vznik AVS při západoevropských klimatických podmínkách je lineární a postupuje většinou pomalu. Příznivá teplota ovlivňuje populaci bakterií (primární produkce), dále také kyslíkový režim a hloubku. Nárůst koncentrace AVS může být vysvětlen vzrůstem teploty, čímž se zvýší primární produkce a následně i rozklad organické hmoty. Zvýšená dekompozice organického materiálu opět vede ke vzrůstu bakteriální aktivity a spotřebě O_2 a tím k redukováným podmínkám. Vysoký obsah těžkých kovů v zimě souvisí s jejich mobilizací ze sulfidů, které se vytvořily na jaře a v létě (Van Griethuysen a kol., 2006).

Zatímco vzrůst koncentrace AVS je pozvolný proces, pokles se projevuje náhle. V západní Evropě bývá pozorován od srpna do září, což je pravděpodobně způsobeno oxidací sedimentů. Rychlým rozkladem může docházet k náhlému uvolnění vysokých koncentrací těžkých kovů. Vlivem příznivého počasí jsou pro dekompozici organického materiálu stále v těchto měsících dobré podmínky. Navíc sedimenty nevysychají. Proto je ostrý pokles vysvětlován vzrůstem resuspendace sedimentů a následující oxidací sulfidů, která je výsledkem poklesu vodní hladiny. Pokles koncentrace AVS může být také způsoben větrem indukovanou resuspendací materiálu dna. Tento jev nemusí být rozhodující, protože jezera bývají příliš malá na větrnou resuspendaci. Mnohem důležitější je zmenšení habitatu cejna (Abrami brama), což je hojná ryba v nizozemských řekách a zaplavovaných územích. Když se tento cejn pase, způsobuje resuspendaci dna (Scheffer a kol., 2003). Tato resuspendace může

být i pětkrát větší, než je jeho tělesná hmotnost. Se vzrůstající resuspendací vzrůstá také zakalenost vody. Pokud tato ryba odumře, např. díky anoxii povrchové vody a dojde ke zmenšení životního prostoru, zákal znovu klesne (Van Griethuysen a kol., 2006).

Koncentrace AVS v období od října do března zůstává nízká, protože nízké teploty a limitovaná degradace organické hmoty inhibuje vznik AVS. Koncentrace SEM jsou spíše stálé přes celý rok. Těžké kovy mohou být ovlivněny v některých jezerech také vodními organismy, např. oligochaety a mnoha druhy larev, u nichž je v zimě díky nízkým teplotám téměř zanedbatelný růst a rozmnožování (Van Griethuysen a kol., 2006).

Se sezónními vlivy na koncentrace AVS přímo souvisí sezónní změny v pórové vodě pro těžké kovy, např. železo a mangan. Na přelomu léta a na podzim se zmešuje rozpouštění Fe a Mn a na přelomu zimy a jara jsou imobilizovány oxidací. Koncentrace rozpuštěného železa jsou pozitivně korelovány s AVS, což ukazuje na redukční rozpouštění oxidů železa ve vzorcích s vysokým obsahem sulfidů (Van Griethuysen a kol., 2005).

Údaje o klimatických vlivech na koncentraci AVS v České republice jsem nenašla, ale domnívám se, že základní vlivy podnebí na maxima v letním období a minima v zimě budou platit také. Ve srovnání s oceánským klimatem v Nizozemí jsou u nás nerovnoměrněji rozloženy srážky, kterých je také menší množství, a rozdíly v teplotách v letním a zimním období jsou vyšší. Proto také nemusí odpovídat uvedené měsíce, kdy dochází k poklesu koncentrace AVS. V západní Evropě probíhá v letním období k pomalému nárůstu koncentrací AVS. Díky přechodnému klimatu v Česku je možné, že bude u nás nárůst koncentrací razantnější.

Také cejn Abrami barma se v českých řekách nevyskytuje a nenašla jsem výzkum, který se zabývá podobnou disturbancí. Lze předpokládat, že stejný efekt budou mít i některé ryby žijící u nás.

AVS a Σ SEM a sezonalita jsou velmi výrazně ovlivněné místem a také rychlostí proudící vody. Sezonalita se vyskytuje pouze v pomalu tekoucích vodách, naopak rychle tekoucí místa jsou jen nepatrně kontaminována, a tudíž sezónní změny tato místa neovlivňují. Místa s pomalu tekoucí vodou vytvářejí příznivé podmínky pro akumulaci organické hmoty, anorganických jílových částic a pro srážky s kovy. Toto prostředí je také potenciálně vhodné pro anoxické podmínky a vznik AVS. V rychle tekoucích místech byly koncentrace AVS a Σ SEM nízké. Vysoká rychlost proudu podněcuje k reaeraci a zabraňuje usazování organických látek a jiných jemných částic. To vede k nízkým koncentracím Σ SEM a oxickým podmínkám v horních vrstvách sedimentů. Všeobecně platí, že významně vyšší koncentrace

AVS a Σ SEM bývají naměřeny v místech, kde voda proudí pomaleji než v lokalitách s rychlým proudem (Poot a kol., 2007).

3.3 Vliv AVS na organismy

V přírodě působí na organismy více stresorových faktorů současně, a proto je obtížné připisovat zjištěné efekty jen jednomu činiteli. Vlivy prostředí se mohou částečně shodovat s efekty těžkých kovů, nebo naopak působit opačně. V současné době jsou využívány vícerozměrné statistické metody, které dokáží kvantifikovat dopad polutantů na společenstvo bentosu. Tento přístup dovoluje oddělit vlivy těžkých kovů od efektů ekologických a environmentálních proměnných. Pro hodnocení toxicity jsou koncentrace těžkých kovů v sedimentu srovnávány se statisticky odvozenými standardními hodnotami. Toxicita a dostupnost spojená s kovy v sedimentech je podle předpokladu primárně závislá na jejich rozpuštěné koncentraci v pórové vodě. AVS jako jedna z vážících fází pro kationty kovů, může ovlivňovat jejich koncentraci v pórové vodě, a tím dostupnost a toxicitu kovů na bentické organismy. Někdy může také dojít k adaptaci společenstva na znečištění. Pro esenciálních kovy vztah mezi koncentrací, které jsou organismy vystaveny, a akumulací nemusí být lineární (Van Griethuysen a kol., 2004; Ogendi a kol., 2007).

Vlivem rozdílné koncentrace AVS v různé hloubce jsou hodnoty AVS - Σ SEM nejvyšší v horních milimetrech nebo centimetrech. Druhy, které pravděpodobně převážně obývají tato místa, jsou tím pádem vystaveny vyšším koncentracím rozpuštěných kovů. Individuální příspěvky faktorů životního prostředí ukazují, že povrchová voda a vlastnosti stanoviště jsou nejvýznamnějšími vlivy. Bylo zjištěno, že nejvhodnější proměnné pro odhady rizika na společenstvo in situ, je nízké množství stresu a charakteristiky spojené se SEM a AVS (Van Griethuysen a kol., 2004).

Na úmrtnosti a redukci růstu larev pakomárů byla dokázána korelace s AVS - Σ SEM, zatímco u OC takový vztah prokázán nebyl. U máloštětinateců (oligochaeta) ale výrazná závislost pozorována nebyla. Tento jev může být vysvětlen tím, že těžké kovy na tyto organismy nemají vliv, nebo se toxické vlastnosti vyskytují u citlivějších taxonů, a nebo se společenstvo na koncentraci polutantů adaptovalo (Ogendi a kol., 2006; Griethuysen a kol., 2004).

U některých skupin organismů se projevuje výrazná citlivost vůči jednomu kovu a k ostatním jsou tolerantnější. Např. masožraví a filtrátoři (pisidae) jsou pravděpodobně méně citliví nebo méně exponovaní Cu a Pb než jiné skupiny živočichů. Striktní detritivoři jsou asi

citlivější vůči Cd, zatímco herbivorní druhy jsou naopak odolní. Podle výzkumu Peeterse a kol. jsou detritivorní druhy nejvíc ovlivňovány těžkými kovy (Van Griethuysen a kol., 2004; Ogendi a kol., 2007).

4. Měření AVS

Pro hodnocení koncentrace sulfidů je velmi důležité zachování stejných laboratorních podmínek. Při experimentech v laboratoři byl vznik AVS z neupravených sedimentů přibližně dvakrát rychlejší než v příslušném jezeře, odkud vzorek pocházel. Tento jev je vysvětlován méně příznivými podmínkami pro jejich vznik v jezeře. Není zde například žádný zdroj kyslíku ze vzduchu, zákal nebo resuspendace, kterou způsobují ryby nebo bezobratlí živočichové (Van Griethuysen a kol., 2006).

Pro analýzu AVS ve vzorcích sedimentu je nejčastěji používána metoda purge-and-trap, nebo difuzní metoda. Purge-and-trap využívá těkavost sedimentárních sulfidů po přidání kyseliny HCl do sedimentu. Během čištění plynným N_2 je H_2S přesunut do nádoby, která obsahuje roztok pufru NaOH. Koncentrace sulfidů pak může být měřena různými způsoby, např. polarograficky, kolorimetrickou metodou, gravimetricky nebo specifickou elektrodou. Nevýhodou této metody je, že vyžaduje mnoho laboratorního nádobí, plynný dusík a dostatek místa, přičemž může být zároveň prováděn rozbor jen u poměrně malého počtu vzorků. Uvedené nevýhody dělají tento způsob méně vhodný pro rutinní měření v případech, kdy musí být analyzováno velké množství vzorků, např. při monitoringu sezónních nebo prostorových variací AVS a SEM (Van Griethuysen a kol., 2002).

Na rozdíl od toho je difuzní metoda považována jako stejně efektivní ale mnohem rychlejší než metoda purge-and-trap (Brouwer a Murphy, 1994; Leonard a kol., 1996). Hlavní rozdíl je v tom, že uvolněný plynný H_2S je uzavřen v malé ampulce umístěné uvnitř reakční nádoby. Plyn je následně absorbován roztokem sulfidového antioxidačního pufru (SAOB, sulphide anti-oxidant buffer,) uvnitř malé ampulky. To způsobuje koncentrační gradient vedoucí k další difuzi H_2S k roztoku SAOB. Koncentrace v roztoku SAOB je následně měřena iontově specifickou elektrodou (ISE) pro sulfidy, což je také mnohem rychlejší a jednodušší způsob než polarografická nebo kolorimetrická metoda (Van Griethuysen a kol., 2002).

Srovnání purge-and-trap a difuzní metody bylo dosaženo měřením AVS a SEM ve vzorcích současně s difuzní metodou. Rozdíly mezi koncentracemi SEM jsou malé, proto lze metody považovat za srovnatelné. Výsledné koncentrace AVS analyzované difuzní metodou byly vyšší než u metody purge-and-trap. Tento jev pozorovali již dříve Brouwerem a Murphy (1994) (až do 75%) a Leonard et al. (1996) (až do 20%), což připisovali vyšší efektivitě rozptylové metody. Zvýšení obsahu AVS v tomto případě mohlo být způsobeno prodloužením skladování vzorků za anoxických podmínek (Van Griethuysen a kol., 2002).

Z výsledků vyplývá, že difuzní metoda je vhodná pro rutinní měření koncentrace AVS v zaplavovaných sedimentech, a to především k měření koncentrací ve vzorcích s nízkými obsahy AVS ($\approx 0,5-40 \mu\text{mol/g}$ suchého sedimentu). Tato metoda je přesná a lze jí analyzovat až 30 vzorků denně. Výsledky získané touto metodou jsou srovnatelné se koncentracemi SEM získanými klasickou purge-and-trap metodou. Koncentrace AVS byly vyšší při analýze difuzní metodou, pravděpodobně kvůli prodlouženému skladování srovnávacích vzorků. Proto nemohou být usuzovány konečné závěry při srovnání metod (Van Griethuysen a kol., 2002).

Dále bylo zkoumáno, jestli reakční doba významně ovlivňuje hodnoty naměřené koncentrace AVS a SEM. Optimální reakční doba byla ustanovena měřením koncentrací AVS a SEM po různých reakčních časech odlišných druhů vzorků. Nejdříve byl měřen roztok Na_2S o koncentraci ($74,3 \mu\text{mol S}$), která je charakteristická pro koncentrace AVS v sedimentu a poté i sedimenty z oblasti podél řeky Waal v Nizozemí. Ukázalo se, že zotavení AVS ve vzorku probíhá nejrychleji během první hodiny reakčního času, a potom se zpomaluje až do doby, kdy je dosaženo maxima. Naměřené množství AVS z roztoku SAOB po 2-3 hodinách reakce zůstalo stálé. Dřívější studie zjistily, že dostatečná doba pro metodu purge-and-trap i pro difuzní metodu je okolo 1 hodiny. Pro jistotu je však pro všechny druhy sedimentů vybrána jako optimální reakční doba 4 hodiny. Ve vzorku z oblasti podél řeky Waal v Nizozemí došlo k nahrazení okolo 95% (Van Griethuysen a kol., 2002).

Množství extrahovaného SEM není významně odlišné při použití různých reakčních časů, což signalizuje rychlé rozpuštění vázaných kovů ze sulfidů nebo z dalších vázicích fází. Z toho vyplývá, že v tomto případě je koncentrace SEM vyšší než množství AVS. Ani dlouhodobé působení kyseliny nepřináší přírůstky koncentrace SEM. Toto zjištění umožňuje srovnávat koncentrace SEM v analýzách s různými reakčními časy (Van Griethuysen a kol., 2002).

Kromě vlivu reakční doby, byl zkoumán i vliv hmotnosti vzorku sedimentu na zjištěné koncentrace AVS. Pro zkoumání byly testovány vzorky o hmotností 2-14 g mokrého sedimentu, čemuž odpovídá přibližně 1-7 g suchého sedimentu. Čas odpovědi, který byl použit pro testování vlivu váhy vzorku, bylo mezi 1 a 2 h. Bylo zjištěno, že hmotnost vzorku neovlivňuje naměřenou koncentraci AVS. U velmi velkých nebo příliš malých vzorků však byly pozorovány odchylky od linearity. V malých vzorcích je malá absolutní náhrada sulfidů i při jejich relativně vysoké koncentraci v sedimentu, což ve výsledku může ukázat podhodnocení skutečné koncentrace. Ve velkých vzorcích je pozorováno snížení náhrady AVS, přestože 50 ml HCl je v nadbytku. Problémem je pravděpodobně míchání vzorku

v reakční nádobě. Jako optimální hmotnost vzorku se považuje 5-10g mokrého sedimentu (Van Griethuysen a kol., 2002).

Naměřenou koncentraci AVS může zkreslit působení vzduchu na sediment před analýzou. Sediment v reakční nádobě byl na jistý časový interval ponechán s odkrytým víčkem. Po předem určeném čase provzdušňování bylo přidáno 50 ml 1 M HCl a nádoba byla opět zavičkována. Od tohoto okamžiku se začala počítat čtyřhodinová reakční doba. Během pasivního provzdušňování došlo k velmi pomalému snížení naměřených koncentrací AVS. Významný vliv byl zaznamenán až po půlhodině aerace. Pro přesnou analýzu je možno ponechat vzorky na vzduchu maximálně 1 min. Proto je nezbytné pracovat pod dusíkovou atmosférou (Van Griethuysen a kol., 2002).

Literatura uvádí různé metody stanovení obsahu AVS, SEM a doprovodných veličin, (tab. č. 1). Ve studiích Van Griethuysena byly ve všech případech použity stejné postupy, nebo se zde vyskytovaly minimální odchylky. Proto jsem je nezahrnula do tabulky, ale vybrala pouze jednu. Mezi ostatními autory se lišily zejména hodnoty odchylek měření a metoda, kterou byla zjišťována velikost částic sedimentu.

Tab. č. 1: Přehled použitých metod při analýze AVS a SEM (zdroj: Griethuysen a kol., 2006; Ogendi a kol., 2006; Shen a kol.; 2007)

Název článku	Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment shallow freshwater floodplain lakes (Griethuysen a kol., 2006)	Effects of acid-volatile sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge (chironomus tentans) larvae in black shale sediments (Ogendi a kol., 2006)	Distribution and chemical fraction of heavy metals in recent sediment from Lake Taihu, China (Shen a kol.; 2007)
Koncentrace AVS	ICP-MS (Inductively coupled plasma – mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)	Purge-and-trap metoda; ICP-MS (Inductively coupled plasma – mass spectrometry)	ICP-AES (Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry)
Koncentrace SEM	ICP-MS (Inductively coupled plasma – mass spectrometry)	Purge-and-trap metoda; ICP-MS (Inductively coupled plasma – mass spectrometry)	ICP-AES (Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy); digesce HCl-HNO ₃ -HF 15 min při 180°C v mikrovlnné troubě
Filtrace	Filtr 0,45 µm	Filtr 0,45 µm	Filtr 100 µm
Velikost částic sedimentu	Laserová difrakce: Coulter LS 230	Sítkový hydrometr (sieve hydrometr)	Mastersize-2000
Obsah organického materiálu	0,58 * ztráta žiháním – 550 °C, 3,5 hod.	0,6 * ztráta žiháním – 450°C, 4 hod.	
Sběr sedimentu	Ručně; Jenkinson sampler z nerezové oceli	Petersen grab sampler	
Koncentrace kyslíku	Specifická elektroda	YSI metr	
Odchylka pro AVS a SEM	10-15 %	5%	3%
pH	Specifická elektroda	Accumet pH/ion metr nebo Orion pH metr	
Teplota	Specifická elektroda	YSI metr	
Velikost navážky	Přibližně 5 g vlhkého sedimentu	5 g	125 mg

5. Závěr

Těžké kovy jsou rozšířenými znečišťujícími látkami ve vodních ekosystémech a zejména v sedimentech. Nepříznivě ovlivňují organismy, mají velkou schopnost kumulovat se a potravními řetězci se mohou dostat až k člověku. Obzvláště nepříznivě působí na nervovou a reprodukční soustavu a parenchymatické orgány akvatických živočichů. Působení na různé druhy bezobratlých živočichů se může lišit. Ne všechny skupiny jsou stejně citlivé na daný kov a různí se i koncentrace, která na něj působí. Např. herbivorní druhy jsou na rozdíl od detritivorů pravděpodobně méně citliví vůči kadmii. Obecně jsou nejvíce ohroženi živočichové, kteří žijí trvale v sedimentu, kde se těžké kovy kumulují.

Kovy ve vodách a sedimentech se mohou vlivem okolních podmínek (změna redoxního potenciálu, pH nebo teploty) vázat nebo naopak uvolňovat za sloučenin, např. jílových minerálů, oxyhydroxidů železa a manganu, nebo sulfidů. Tyto sulfidy jsou měřeny jako AVS. Uvolněním ze sloučenin se těžké kovy stávají dostupnými pro organismy a mohou se projevit jejich toxické vlastnosti.

Z provedené literární rešerše vyplývá, že faktory ovlivňující koncentraci se neprojevují samostatně, ale jsou navzájem spřaženy a ovlivňují se. V největších hloubkách se vyskytují většinou jemné jílové minerály, redoxní potenciály jsou nejnižší a je omezena disturbance. Všechny tyto faktory přispívají ke vzniku AVS. Dále např. při oteplení v jarních měsících stoupá teplota vody, čímž je podporována činnost bakterií, které redukují sírany na sulfidy. Vzrůst teploty podporuje dekompozici organického materiálu, což opět stimuluje činnost bakterií a koncentrace AVS stoupá.

V předkládané práci jsem se zabývala i porovnáním metod měření koncentrace AVS. Difuzní metoda a metoda purge-and-trap jsou srovnatelné. Výhodou difuzní metody je kratší doba trvání, možnost analyzovat víc vzorků zároveň a nižší nároky na vybavení laboratoře. Pro přesnost výsledků je vhodné zvolit hmotnost vlhkých sedimentů 5-10 g, pracovat pod dusíkovou atmosférou a za optimální reakční čas jsou považovány 4 hodiny.

6. Seznam použité literatury a internetových stránek

Borovec Z. 1994. Mobilita toxických prvků v říčních sedimentech. Vesmír. 1994/10. roč.73, č.561,

Cibulka J. a kol. 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Praha. Academia. s.42-47

MERAG FACT SHEET 05, leden 2007, s.18

Ogendi G.M., Brumbaugh W.G., Hannigan R.E., Farris J.L. 2007. Effects of acid-volatile sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge (*chironomus tentans*) larvae in black shale sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. roč.26. č.2. s.325-334

Pitter P.1990. *Hydrochemie*. Praha. SNTL - Nakladatelství technické literatury. s.180-185

Poot A., Gillissen F., Koelmans A.A. 2007. Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of dynamic river system. *Environmental Pollution*. č.148. s.779-787

Salomons W., Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Berlin Springer-Verlag. s.63-70

Shen J., Liu E., Zhu Y., Hu S., Qu W. 2007. Distribution and chemical fraction of heavy metals in recent sediment from Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*. č.581. s.141-150

Van Griethuysen C., Gillissen F., Koelmans A.A. 2002. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. *Chemosphere*. č.47. s.395-400

Van Griethuysen C., Meijboom E.W., Koelmans A.A. 2003. Spatial variation of metals and acid volatile sulfide in floodplain lake sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. roč.22, č.3. s.457-465

Van Griethuysen C., Van Baren J., Peeters E.T.H.M., Koelmans A.A. 2004. Trace metal availability and effects on benthic community structure in floodplain lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry*. roč.23. č.3. s.668-681

Van Griethuysen C., Luitwieler M., Joziase J., Koelmans A.A. 2005. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environmental Pollution*. č.137. s.281-294

Van Griethuysen C., De Lange H.J., Van de Heuij M., De Bies S.C., Gillissen F., Koelmans A.A. 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment shallow freshwater floodplain lakes. *Applied Geochemistry*. č.21. s.632-642

Internetové stránky

www.fs.cvut.cz/cz/u218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/studmat/pdf/obezbcov.pdf (25.5.2007)

