

ZDENĚK BOROVEC

ZATÍŽENÍ SEDIMENTŮ LABE A JEHO PŘÍTOKŮ TOXICKÝMI PRVKY

Z. B o r o v e c : *Toxic Elements in River Sediments: Case Study Elbe and Its Tributaries*. – Sborník ČGS, 100, 4, pp. 268 – 275 (1995). – Concentrations of 34 chemical elements in river sediments of Elbe and its tributaries were determined with help of instrumental neutron activation analysis, atomic absorption spectrophotometric method and some other specialized methods. Only particles smaller than 0.063 mm were examined. The results were compared with the local geochemical background. River sediments showed significantly high share of silver, gold, cadmium, copper, mercury, zinc, lead, arsenic, selenium, molybdenum, chromium, antimony, and tin. Sediments of Vltava, Jizera, Bílina, and Ploučnice rivers are the most polluted ones; on the other hand, Cidlina, Doubrava, and Chrudimka rank among the cleanest rivers. The degree of urbanization and industrialization play an important role, as well as the use of agricultural fertilizers. The influence of increased denudation as a result of acid pollutants has been recorded on some places, too.
KEY WORDS: Elbe River – Elbe tributaries – river sediments – toxic elements – geoaccumulation index – man induced contamination.

Úvod

Problém jakosti povrchových a podzemních vod neoddělitelně souvisí s ochranou životního prostředí. Protože povodí Labe zaujímá přibližně 65 % území České republiky, z toho v Čechách 97,4 %, mají znalosti o současném stavu znečištění této řeky a jejích přítoků prioritní význam.

Dohodou mezi vládami ČR, SRN a Evropským společenstvím byla v roce 1990 ustanovena Mezinárodní komise pro ochranu Labe, jejímž cílem je obnovit ekosystém Labe s přirozenou četností a druhovou rozmanitostí vodních organismů, a snížit tak zatížení Severního moře znečišťujícími látkami. Řešení bylo realizováno státním výzkumným úkolem „**Projekt Labe**“. Součástí tohoto projektu byl hlavní úkol „**Sedimenty**“, který měl za cíl získat komplexní obraz o stavu kontaminace dnových sedimentů a jejich potenciálního rizika pro biosféru.

Význam studia říčních sedimentů

Význam studia dnových sedimentů pro indikaci kvality akvatického systému z hlediska ekologického byl poznán v roce 1963 při výzkumu kontaminace řek Columbia a Clinch umělými radionuklidy, Rýna a německé části Labe těžkými kovy. Zatímco přírodní zdroje zřídka vedou k takovým akumulacím toxických prvků, aby se staly rizikovými pro přírodní prostředí, průmyslové emise mohou způsobit jeho značné poškození. Mementem se stal japonský záliv Minamata na počátku sedmdesátých let. Rtuť obsažená v odpadních

složkách katalyzátorů se dostala do řeky Minamata a po zvýšení její koncentrace v mase ryb došlo k hromadné otravě obyvatel (minamatská nemoc). Obdobný původ měla nemoc itai-itai způsobená otravou kadmiiem. Ve stejném období způsobily zvýšené koncentrace těžkých kovů poškození ekosystému řeky Wabigoon, severoamerických Velkých jezer a některých švédských jezer. Intenzivní výzkum, který následoval po těchto katastrofách, ukázal, že říční sedimenty jsou významným rezervoárem a potenciálním zdrojem kontaminantů ovlivňující kvalitu celého ekosystému.

Labské sedimenty

Kontaminace labských sedimentů je přírodního a antropogenního původu. V předindustriální době bylo složení sedimentů dáno převážně přírodními geochemickými a biologickými procesy a hlavní množství toxických prvků bylo inkorporováno v krystalové struktuře detritických minerálů. V moderní době převažuje vliv lidské činnosti. Toxické prvky jsou převážně asociovány s organickou hmotou (humínové kyseliny, fulvokyseliny, různé koloidy, syntetické organické látky), s jemnozrnnými složkami sedimentu (jílové minerály, aleurit, jemnozrnný písek) a hydratovanými oxidy železa a manganu, nebo tvoří hydroxidy, sulfidy a karbonáty (Borovec, Mráz, 1992).

K mobilitě polutantů z říčního sedimentu dochází při fyzikálních a fyzikálněchemických změnách v obou fázích, tj. změnami pH, redox potenciálu, změnou obsahu rozpuštěného kyslíku, resuspenzací uložených částic, mikrobiální aktivitou, změnami textury sedimentu, porušením rovnováhy mezi vodou, jílovými minerály, organickou hmotou a lipidy (Borovec, 1993a).

Pro účely studia znečištění dnových sedimentů Labe toxickými prvky byly odebrány ze svrchní vrstvy do hloubky asi 10 cm v místech přirozených akumulací směsné vzorky pevné fáze. Metodika odběru a laboratorní úprava byly shodné s postupy běžně uváděnými v odborné literatuře (Borovec, 1993b). Celková koncentrace prvků byla zjištěna metodou instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA), plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS) a dalšími speciálními metodami v zrnitostní frakci o velikosti částic menších než 63 μm , neboť ta je hlavním akumulátorem toxických prvků. Zjištěné koncentrace byly porovnány s hodnotami pro pozadí, jímž byl geochemický standard, udávající průměrný obsah kovů v jílovcích (břidlicích). Tento standard nahrazuje údaje o koncentraci prvků v sedimentu z období před antropogenní kontaminací řeky.

Prvky zjištěné v labských sedimentech byly rozděleny do skupin podle jejich biologické funkce (tab. 1):

Esenciální prvky, které jsou v malém množství nezbytné pro život organismů. Za jistých podmínek se však tyto prvky mohou akumulovat až do toxických koncentrací. Mají nízká atomová čísla (pouze rubidium, stroncium, molybden a cesium mají vyšší než 30) a jsou relativně hojné v biosféře.

Toxické prvky inhibují růst organismů a činnost enzymů. Snadno tvoří cheláty s organickými látkami buněk organismů. Jiné prvky katalyzují rozklad koenzymů nebo ovlivňují permeabilitu buněčné membrány (Au, Cd, Cu, Hg, Pb, U). Pokud však tyto prvky vytvářejí ve vodním prostředí organické komplexy s aminokyselinami, peptidy a humínovými látkami nebo tvoří anorganické komplexy, pak jsou pro organismy méně toxické než jednoduché ionty.

Toxicita kovů a metaloidů se též výrazně mění s jejich oxidačním stavem, např. Cr(IV) a As(III) jsou toxičtější než Cr(III) a As(V). Ve směsi se toxické

Tab. 1 – Koncentrace biologicky významných prvků a jejich obohacení v jemné frakci (velikost zrn menší než 63 µm) dnových sedimentů Labe

| Prvek | Koncentrace v mg/kg | | | Faktor obohacení |
|-------------------------------------|---------------------|---------|--------|------------------|
| | průměr | maximum | pozadí | |
| <i>„Hlavní esenciální“ prvky</i> | | | | |
| hořčík | 4 100 | 6 400 | 15 000 | 0,27 |
| draslík | 22 100 | 28 000 | 26 600 | 0,83 |
| sodík | 481 | 848 | 9 600 | 0,05 |
| <i>„Stopové esenciální“ prvky</i> | | | | |
| kobalt | 15 | 24,4 | 19 | 0,79 |
| měď | 675 | 3 407 | 45 | <u>15,00</u> |
| železo | 34 000 | 44 400 | 47 200 | 0,72 |
| mangan | 1 186 | 7 838 | 850 | 1,40 |
| zinek | 811 | 2 004 | 95 | <u>8,54</u> |
| molybden | 11,1 | 18 | 2,6 | <u>4,27</u> |
| vanad | 76 | 823 | 130 | 0,59 |
| <i>„Stopové neesenciální“ prvky</i> | | | | |
| cesium | 8,2 | 10,2 | 5 | 1,64 |
| chrom | 250 | 435 | 90 | <u>2,78</u> |
| nikl | 50,4 | 109 | 68 | 0,74 |
| rubidium | 103 | 135 | 140 | 0,74 |
| stroncium | 184 | 249 | 300 | 0,61 |
| cín | 14,8 | 32 | 6 | 2,47 |
| <i>„Toxické“ prvky</i> | | | | |
| antimon | 3,8 | 7,5 | 1,5 | <u>2,53</u> |
| arzen | 71,2 | 214 | 13 | <u>5,48</u> |
| baryum | 653 | 440 | 580 | 1,13 |
| beryllium | 3,0 | 8,3 | 3 | 0,98 |
| kadmium | 6,3 | 11,2 | 0,3 | <u>21,00</u> |
| olovo | 49,2 | 307,5 | 20 | <u>7,46</u> |
| rtuť | 4,6 | 15,4 | 0,4 | <u>11,38</u> |
| selen | 2,6 | 5,0 | 0,6 | <u>4,33</u> |
| stříbro | 10,8 | 31,8 | 0,07 | <u>154,29</u> |
| thorium | 11,6 | 14,0 | 12 | 0,97 |

účinky prvků mohou zeslabovat, jako je tomu u vysoce mineralizovaných vod, nebo zesilovat, jako v případě kombinací kadmia nebo berylia se zinkem a rtuť s mědí. Obecně patří mezi toxické prvky ty, jejichž atomové číslo je vyšší než 20 (vápník) (s výjimkou berylia) začínající první řadou skupiny přechodných prvků: skandium, titan, vanad, chrom atd. V přírodě se vyskytují ve stopových koncentracích. V populární ekologické literatuře je často termín „těžký kov“ synonymem pro kontaminující nebo toxický prvek.

Výjimkou jsou arzen, baryum a olovo vyskytující se v živých organismech, dále beryllium a thorium, které jsou extrémně variabilní z hlediska biologické distribuce. Mezi toxické prvky patří též radioizotopy přírodního původu nebo z jaderné aktivity člověka.

Neesenciální prvky, jako jsou cesium, rubidium a stroncium, mohou do značné míry nahrazovat v organismech při biologických funkcích esenciální prvky (rubidium a cesium za draslík, stroncium za vápník). Zčásti mohou chrom, nikl a kadmium plnit biologické funkce zinku, manganu a mědi.

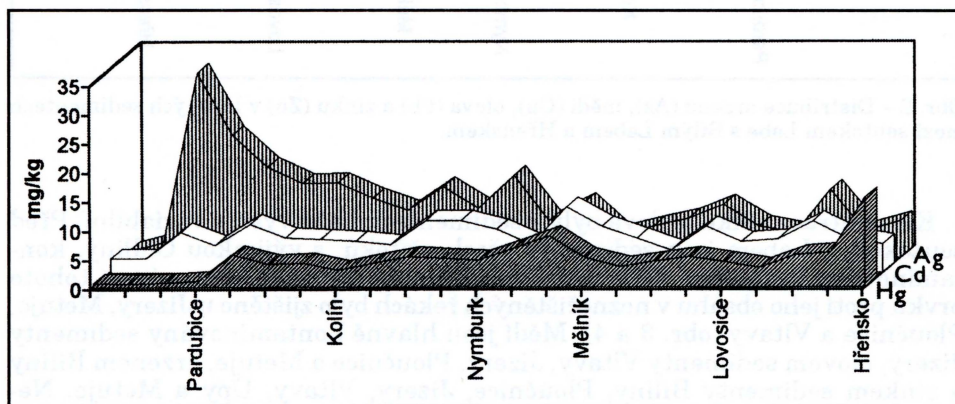
Tab. 2 – Průměrná kontaminace labských sedimentů vypočítaná z hodnot indexů geoakumulace

| Stupeň kontaminace | Rozsah Igeo | Zatížení sedimentu | Prvky |
|--------------------|-------------|----------------------------|--|
| 0 | <0 | nekontaminovaný | Mn, Ti, Ba, Be, Th, K, Co, Ca, Ni, Fe, Sr, V, Li, Mg |
| 1 | 0-1 | velmi slabě kontaminovaný | Cr, Sb, Sn, Ce, Cs, U |
| 2 | 1-2 | slabě kontaminovaný | As, Br, Se, Mo, W, Hf, Zr |
| 3 | 2-3 | výrazně kontaminovaný | Hg, Zn, Pb |
| 4-5 | 3-5 | vysoce kontaminovaný | Cd, Cu |
| 6 | >5 | velmi vysoce kontaminovaný | Ag, Au |

Znečištění labských sedimentů

Kvantitativní míra zatížení labských sedimentů toxickými prvky byla vyjádřena koeficientem obohacení C/B_n (tab. 1) a indexem geoakumulace Igeo (tab. 2) (Borovec, 1993a). Nejvyšší koeficient obohacení (v průměru 155) a index geoakumulace (v průměru 6,7) v sedimentech byl zjištěn pro stříbro (tab. 1 a 2). Jeho minimální obsah 1,1 mg/kg před soutokem Labe s Bílým Labem se výrazně zvýšil na maximum téměř 40 mg/kg (koef. obohacení 454, Igeo = 8) pod Hradcem Králové a pak opět klesal. Zvýšené obsahy stříbra v sedimentech byly zjištěny v blízkosti soutoku s Labem u všech řek, hlavně u Vltavy (8,4 mg/kg), Bíliny (3,3 mg/kg) a Metuje (2,9 mg/kg). Zdrojem stříbra je hlavně fotochemický průmysl a lokální provozovny zpracovávající fotomateriály.

Obsah rtuti (obr. 1) v sedimentech horního toku Labe až do Pardubic nepřesáhl 1 mg/kg. Pod Pardubicemi se její obsah výrazně zvýšil na



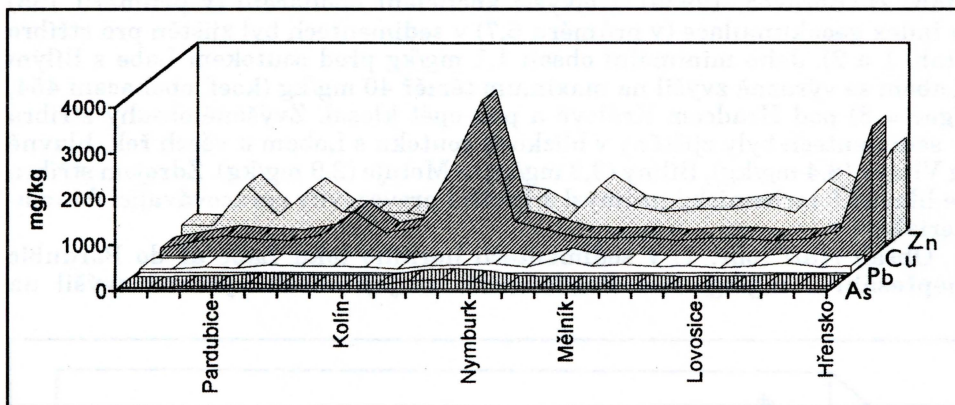
Obr. 1 – Změny koncentrace rtuti (Hg), kadmia (Cd) a stříbra (Ag) v dnových sedimentech po celé délce toku Labe jsou velmi variabilní. Obsahy těžkých kovů jsou vyjádřeny v miligramech na 1 kg vysušeného sedimentu.

5,6 mg/kg ($K_{ob} = 14,0$, $I_{geo} = 3,2$) a tento trend si podržela až do Děčína s výrazným vzrůstem na 15,4 mg/kg v Hřensku ($K_{ob} = 38,5$, $I_{geo} = 4,7$). Zdroje jsou v celé oblasti Labe, především to jsou emise z elektrolýzy, anorganických pesticidů, výtoky ze skládek odpadů, ze spalování komunálních odpadů a uhlí. Z přítoků byly rtuť nejvíce kontaminovány sedimenty Vltavy po průtoku Prahou a Jizery shodně po 1,6 mg Hg/kg a Bíliny obsahující 1,3 mg Hg/kg.

Při posuzování toxicity *rtuť* je rozhodující chemická forma výskytu, neboť její toxický účinek na biosféru roste v řadě (Wilken, Hintelmann, 1991): anorganické soli rtuť → molekulární rtuť (Hg^0) a sloučeniny aryl- nebo methoxyrtuť → sloučeniny alkylrtuť (např. methylrtuť).

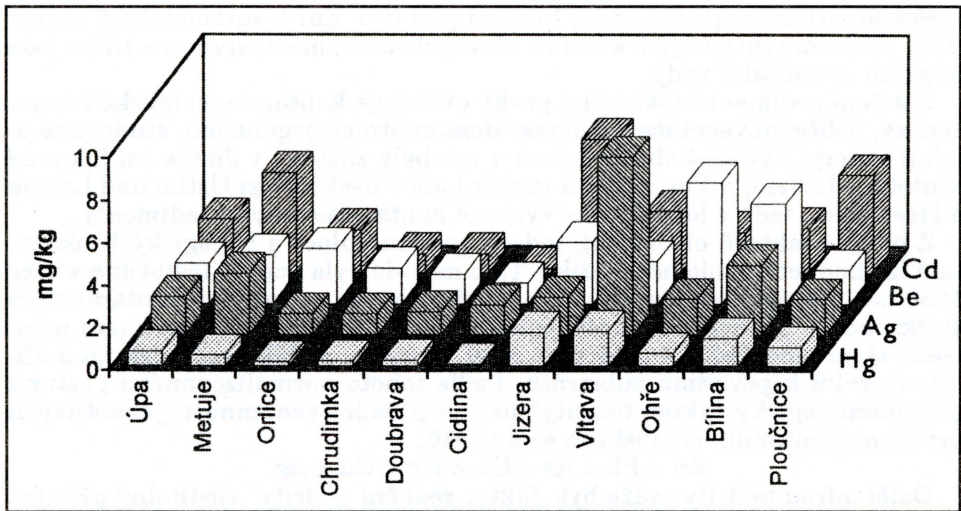
Z tohoto hlediska by mnoho nových poznatků přinesl detailní výzkum výskytu tohoro rtuť a jejich distribuce v partikulární hmotě vody a v sedimentech Labe.

Z dalších toxických prvků nejméně s pětinasobně vyšší koncentrací než je jejich obsah v nekontaminovaných sedimentech a s průměrnou hodnotou indexu geoakumulace nad 2 jsou významné *kadmium, měď, zinek, olovo a arzen* (obr. 1 a 2) (Borovec, 1993c). Distribucí v sedimentech jsou si podobné kadmium, arzen a měď. Jejich maximální koncentrace byly zjištěny kolem Čelákovic, v případě arzenu ještě pod Opatovicemi v důsledku průsaku vod ze skládek elektrárenského popílku; obdobně byl zaznamenán výrazný vzrůst obsahu mědi v sedimentech Labe u Hřenska.

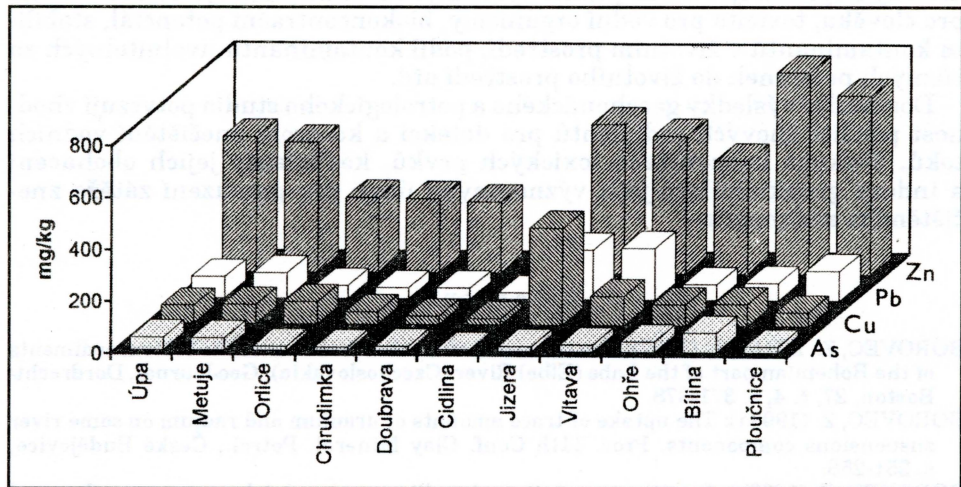


Obr. 2 – Distribuce arzenu (As), mědi (Cu), olova (Pb) a zinku (Zn) v labských sedimentech mezi soutokem Labe s Bílým Labem a Hřenskem.

Koncentrace zinku a olova byly v sedimentech Labe vysoce variabilní. Před soutokem s Labem jsou sedimenty všech přítoků, s výjimkou Cidliny, kontaminovány kadmiiem. Více než desetinásobné zvýšení koncentrací tohoto prvku proti jeho obsahu v neznečištěných řekách bylo zjištěno u Jizery, Metuje, Ploučnice a Vltavy (obr. 3 a 4). Mědi jsou hlavně kontaminovány sedimenty Jizery, olovem sedimenty Vltavy, Jizery, Ploučnice a Metuje, arzenem Bíliny a zinkem sedimenty Bíliny, Ploučnice, Jizery, Vltavy, Úpy a Metuje. Nekontaminované těmito prvky jsou sedimenty Cidliny, analyzované před jejím soutokem s Labem. Sedimenty Chrudimky a Doubravy obsahovaly pouze slabě zvýšené koncentrace kadmia, olova a zinku.



Obr. 3 – Koncentrace rtuti (Hg), stříbra (Ag), berylia (Be) a kadmia (Cd) v dnových sedimentech řek před jejich soutokem s Labem.



Obr. 4 – Variabilita koncentrace arzenu (As), mědi (Cu), olova (Pb) a zinku (Zn) v sedimentech přítoků Labe.

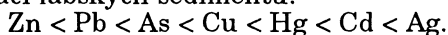
Převážná část stříbra, kadmia a rtuti a hlavně arzenu, olova a berylia je koncentrována v nejjemnějším podílu dnového sedimentu o velikosti zrn menších než 4 μm . Tato zrnitostní frakce je nejdále unášena řekou ve formě suspenze a po uložení na dně je snadno resuspendována. Měď se hlavně koncentruje v hlubším podílu sedimentu (ve frakci $>20 \mu\text{m}$) a tudíž není tak snadno transportována, což umožňuje odhalit zdroj její kontaminace.

Zdrojem těchto prvků jsou emise z chemického průmyslu (As), z pokovování (Cd, Cu), spalovny a skládky tuhého odpadu (Cd, Cu, Pb), ze spalování uhlí (As, Cu, Pb, Zn), odpady z výroby olovnatého skla a akumulátorů (Pb), ma-

rocké superfosfáty používané k hnojení půd (Cd, Zn) a automobilový provoz (Pb). Významným zdrojem kadmia, olova, chromu, mědi, arzenu a zinku jsou odpadní komunální vody.

Zatížení sedimentů toxickými prvky ovlivňuje kontaminaci labské ichtyocenózy, pobřežní vegetace a biomasy dominantních organismů, studované jinými autory. Zvýšené obsahy olova u ryb byly zjištěny v Jizeře asi 5 km od soutoku s Labem, niklu, zinku a rtuti v Labi v úseku mezi Ústím nad Labem a Hřenskem, tedy v lokalitách s výrazně kontaminovanými sedimenty.

Z hodnot faktorů obohacení, indexů geoakumulace a biologických ukazatelů lze hodnotit ekologické riziko. Tato metoda byla poprvé testována v roce 1980 na 15 švédských jezerech. Z hlediska toxicity se rozlišují kontaminující složky podle „principu hojnosti jejich výskytu“ v nekontaminovaném prostředí, tj. předpokládá se úměrnost mezi toxicitou, vzdáleností výskytu a afinitou prvku k pevnému substrátu. Podle tohoto normalizovaného postupu „sedimentologický faktor toxicity“ určuje pořadí významnosti jednotlivých prvků na kontaminaci labských sedimentů:



Další mírou toxicity může být „faktor reakční toxicity“ zjištěný přímým měřením relativní toxicity typických polutantů v akvatickém systému, např. z biologických zkoušek na vzorcích vody. Posouzení toxicity jednotlivých kontaminantů v dnových sedimentech je velmi obtížné a doposud vypracované metody nepřinášejí obecně platné výsledky. Proto se rozlišuje zvlášť toxicita pro člověka, toxicita pro vodní organismy, biokoncentrační potenciál, stabilita kontaminantů v životním prostředí, podíl kontaminantů uvolnitelných za různých podmínek do životního prostředí atd.

Dosavadní výsledky geochemického a petrologického studia potvrzují vhodnost použití dnových sedimentů pro detekci a kontrolu znečištění vodních toků. Celkové koncentrace toxických prvků, koeficienty jejich obohacení a indexy geoakumulace jsou významnými údaji pro posouzení zátěže znečištěného sedimentu.

L i t e r a t u r a :

- BOROVEC, Z., MRÁZ, L. (1992): The character of the fine fractions of the bottom sediments of the Bohemian part of the Labe (Elbe) River (Czechoslovakia). *GeoJournal*, Dordrecht/Boston, 27, č. 4, s. 371-378.
- BOROVEC, Z. (1993a): The uptake of trace amounts of uranium and radium on some river suspensions components. *Proc. 11th Conf. Clay Mineral. Petrol.*, České Budějovice, s. 251-258.
- BOROVEC, Z. (1993b): Partitioning of silver, beryllium and molybdenum among chemical fractions in the sediment from the Labe (Elbe) River in central Bohemia, Czech Republic. *GeoJournal*, Dordrecht/Boston, 29, č. 4, s. 359-364.
- BOROVEC, Z. et al. (1993c): Distribution of some metals in sediments of the central part of the Labe (Elbe) River: Czech Republic. *AMBIO*, Stockholm, 22, č. 4, s. 200-205.
- WILKEN, R.-D., HINTELMANN, H. (1991): Mercury and methylmercury in sediments and suspended particles from the river Elbe, North Germany. *Water, Air, and Soil Pollution*, Amsterdam, 56, s. 427-437.

S u m m a r y

TOXIC ELEMENTS IN RIVER SEDIMENTS: CASE STUDY ELBE AND ITS TRIBUTARIES

The quality of aquatic environment in the Elbe River draws more and more attention. The Elbe catchment is only by 2 % smaller than Bohemia, so its pollution level reflects to a certain extent the overall environmental load in Bohemia. Unlike water itself, river sediments show less dramatic short-term changes in heavy metal concentrations, so they better reflect the real pollution level and allow to trace contamination in the past as well as predict future trends. Most of the Elbe catchment on Bohemian territory has been affected by man-induced acid pollutants. This resulted in a threefold increase of the denudation speed (compared with the period 100 years ago). It has been proved, however, that heavy metals in river sediments come not only from the denudated rocks in the Elbe catchment. Industrial and household waste as well as agricultural fertilizers are estimated to be responsible for most of the pollutants found in river sediments.

Fine grained sediments (particles smaller than 0.063 mm) show traces of silver, gold, cadmium, copper, mercury, zinc, lead, arsenic, bromic, selenium, molybdenum, tungsten, hafnium, and zirconium. The middle course of the Elbe River is the most affected area. Vltava, Jizera, Bílina, and Ploučnice rivers are among the most polluted tributaries.

Fig. 1 – Concentrations of mercury (Hg), cadmium (Cd), and silver (Ag) in the bottom sediments vary greatly along the whole course of Elbe. Concentrations are given in miligrams per 1 kilogram of dried sediment.

Fig. 2 – Distribution of arsenic (As), copper (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn) in the Elbe sediments between the confluence with Bílé Labe and Hřensko.

Fig. 3 – Concentration of mercury (Hg), silver (Ag), beryllium (Be), and cadmium (Cd) in the bottom sediments of the Elbe tributaries.

Fig. 4 – Concentrations of arsenic (As), copper (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn) in the sediments of the Elbe tributaries.

(Pracoviště autora: Ministerstvo životního prostředí ČR, Vršovická 65, 100 10 Praha 10.)

Do redakce došlo 16.9.1994

Lektorovali Bohumír Janský a Václav Král