

Małgorzata Wojtkowska, Jan Bogacki

Wykorzystanie analizy specjacyjnej w monitoringu metali ciężkich w osadach dennych na przykładzie rzeki Utraty

Badania nad występowaniem metali ciężkich w środowisku wodnym, w tym w osadach dennych, najczęściej dotyczą ich ogólnej zawartości, która wnosi niewiele informacji o zagrożeniu spowodowanym obecnością ich związków w ekosystemach. Obecnie wiadomo, że do ustalenia wpływu metali ciężkich na środowisko nie jest wystarczające określenie jedynie ich całkowitej zawartości w danym elemencie środowiska. Całkowita zawartość metali wskazuje jedynie na stopień zanieczyszczenia, natomiast nie określa ich biodostępności i wynikających z tego zagrożeń dla organizmów żywych [1]. Biodostępność metali zależy od formy, w jakiej występują w środowisku. Znacznie więcej danych o metalach ciężkich można uzyskać wykonując analizę specjacyjną, m.in. wg metody Tessiera i jej modyfikacji [2]. Pozwala ona na określenie form chemicznych metali w elementach środowiska i materiale biologicznym [3]. Według definicji IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), badania specjacyjne prowadzą do identyfikacji i/lub zmierzenia ilości jednej lub więcej form chemicznych danego metalu w próbce [2], a specjację definiuje się jako oznaczenie specyficznych form i konfiguracji, w jakich dany pierwiastek może występować [4]. Na podstawie wyników analizy specjacyjnej, w połączeniu z nowoczesnymi metodami statystycznymi, można opisać charakterystykę form występowania metali, umożliwiającą ich ocenę pod względem biodostępności, migracji, kumulacji, biomagnifikacji, toksyczności, rozpuszczalności czy sorpcji [5].

W badaniach próbek środowiskowych do oznaczania metali ciężkich stosuje się ekstrakcję pojedynczą (prostą), w której wykorzystuje się symulację naturalnych warunków przechodzenia składników z badanej próbki bezpośrednio do roztworu [6–8]. Oprócz ekstrakcji pojedynczej stosuje się ekstrakcję sekwencyjną, która pozwala rozdzielić metale ciężkie na formy chemiczne, mogące być uwalniane do roztworu w różnych warunkach środowiskowych. W pojedynczej ekstrakcji stosuje się roztwory o pH obojętnym ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), kompleksujące metale (EDTA, DTPA) lub o dużej sile jonowej (CaCl_2 , MgCl_2), powodujące uwalnianie zaadsorbowanych składników. Podjęte działania zmierzające do ujednoczenia stosowanych metod

zaoocowały zaleceniem stosowania do ekstrakcji roztworu zawierającego $0,05 \text{ mol/dm}^3$ EDTA + $0,43 \text{ mol/dm}^3$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, co umożliwiło określenie biodostępności metali związanych w osadach [11].

Pierwsze przykłady ekstrakcji sekwencyjnej zastosowanej w badaniach osadów dennych i gleby pochodzą z lat 70. ubiegłego wieku [2,9]. Ekstrakcję sekwencyjną prowadzi się z wykorzystaniem roztworów o rosnącej sile ługowania metali. Tessier i in. zastosowali metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, wyodrębniając następujące formy:

- wymienne za pomocą roztworu MgCl_2 ,
- węglanowe ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$),
- związane z tlenkami Fe i Mn ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 25% CH_3COOH),
- związane z substancjami organicznymi ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$),
- pozostałe (mineralizacja w mieszaninie $\text{HF} + \text{HClO}_4$).

W celu uzyskania porównywalnych wyników, umożliwiających właściwą interpretację i zastosowanie w monitoringu środowiska, konieczne jest ujednoczenie procedury badań. Stąd też ostatnie lata przyniosły próby zharmonizowania metod badawczych, podjęte m.in. przez Community Bureau of Reference (BCR) [10–12]. W zaleceniach tych przewiduje się stosowanie trój etapowego schematu ekstrakcji:

- $0,11 \text{ mol/dm}^3$ CH_3COOH ,
- $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH=2),
- 30% H_2O_2 (pH=2) oraz 1 mol/dm^3 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH=5).

W badaniach specjacyjnych do oznaczania zawartości metali stosuje się różne techniki spektrometryczne. Oparte są one na ilościowym pomiarze optycznego promieniowania emisyjnego, absorpcyjnego, rozproszonego i wykorzystują fakt, że sygnał analitu jest wprost proporcjonalny do zawartości oznaczanego pierwiastka [13]. Wykorzystywanie najczęściej atomowej spektrometrii absorpcyjnej wynika z jej dobrych parametrów oznaczalności [14].

Celem przeprowadzonych badań było określenie udziału form wybranych metali (Zn, Cu, Pb i Cd) w poszczególnych frakcjach osadów dennych rzeki Utraty. Do określenia rozdziału form metali występujących w osadach dennych zastosowano zmodyfikowaną procedurę sekwencyjnego schematu wg Tessiera [2], umożliwiającą wyodrębnienie frakcji jonowymiennej, węglanowej, redukowalnej, organicznej oraz pozostałości.

Materiały i metodyka badawcza

Przedmiotem prowadzonych badań były próbki osadów dennych pobranych z rzeki Utraty. Stanowiska zlokalizowane były poniżej Pruszkowa, w pobliżu składowiska odpadów Góra Żbikowska i dopływu rzeki Żbikówki. Osady zostały pobrane z warstwy powierzchniowej o miąższości 0÷5 cm do polietylenowego pojemnika, wykorzystując próbnik typu Kajak firmy KC Denmark Research Equipment (Dania). Próbkę osadów wysuszone w temperaturze ok. 20 °C, po czym powietrznie suchy osad dokładnie wymieszano i przesiano przez sito uzyskując frakcję <90 µm. Z wysuszonych i przesianych próbek odważono 1 g osadu do wykonania analizy specyacyjnej. Poprawność oznaczeń sprawdzono metodą dodatku wzorca. W uzyskanych roztworach oznaczono całkowitą zawartość poszczególnych metali wykorzystując spektrometr absorpcji atomowej z atomizacją płomieniową (powietrze/acetylen) firmy Philips (Anglia). Zawartość metali w próbkach podano w mg/kg w odniesieniu do suchej masy osadu.

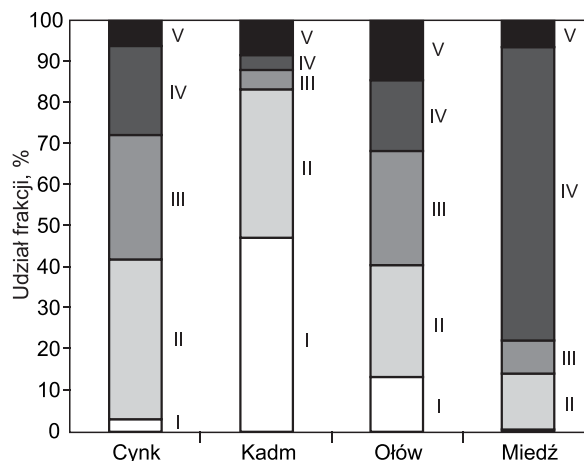
Do badań wytypowano cztery metale – cynk, miedź, ołów i kadm. Dwa z nich, Zn i Cu, stanowią stały, niezbędny składnik organizmów żywych, natomiast Cd i Pb są całkowicie zbędne do funkcjonowania organizmów wodnych. Niezależnie od tego podziału, metale ciężkie po przekroczeniu określonej ilości wykazują działanie toksyczne w stosunku do organizmów żywych. Stopień toksyczności cynku w wodzie nie jest na ogół duży, ale zależy od formy występowania i zmienia się zarówno pod wpływem twardości wody, jak i jej pH [15]. Pomimo faktu, że miedź jest niezbędnym mikroelementem w diecie człowieka oraz większości organizmów żywych [15, 16], w większych ilościach stanowi poważne zagrożenie środowiska wodnego. Ołów podlega w wodzie intensywnej bioakumulacji i jest to pierwiastek charakteryzujący się znaczną toksycznością [16, 17], natomiast kadm podlega szybko wiązaniu w osadach rzek i zbiorników wodnych [15].

Omówienie wyników badań

W pierwszym etapie badań określono zawartość frakcji granulometrycznych próbek osadów (tab. 1). Wyniki analizy granulometrycznej wykazały duże zróżnicowanie poszczególnych frakcji, przy czym największy udział w osadzie (prawie 41%) stanowiła frakcja o najmniejszym uziarnieniu (<90 µm), natomiast frakcje największe (>1000 µm) miały najmniejszy udział w osadzie (nieco ponad 5%). Uzyskane wyniki wskazują, że badane osady były bogate w materiał o dużej zawartości frakcji pyłowej i ilastej.

Tabela 1. Skład frakcyjny osadów dennych
Table 1. Fractional composition of bottom sediments

Frakcja, µm	Masa, g	Udział, %
>2000	24,65	2,32
1000÷2000	30,57	2,89
500÷1000	103,8	9,81
250÷500	171,16	16,18
90÷250	294,88	27,87
<90	433,11	40,93



Rys. 1. Udział metali ciężkich we frakcjach osadów dennych
Fig. 1. Percentage of heavy metals in the fractions of bottom sediments

Wyniki analizy specyacyjnej metali ciężkich frakcji osadów dennych o najmniejszym uziarnieniu (<90 µm), przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 1. Badane metale miały zróżnicowaną podatność na wiązanie się z podstawowymi składnikami chemicznymi osadów dennych. Dostyc znaczne różnice wystąpiły w wartościach udziałów procentowych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach osadów.

Cynk najsilniej był wiązany przez węglany oraz uwodnione tlenki żelaza i manganu (II i III frakcja), a jego udział w tych frakcjach wynosił odpowiednio 38,9% i 30,1%, natomiast w najmniejszym stopniu wiązany był przez frakcję jonowymienną (I – 3,0%). Średnio 21,8% cynku było związane z substancjami organicznymi, a 6,2% z minerałami ilastymi (frakcja pozostała). Poszczególne frakcje osadów dennych pod względem zdolności do wiązania cynku można uszeregować w kolejności II>III>IV>V>I. Biorąc pod uwagę wartości udziałów procentowych można stwierdzić, że akumulacja cynku w osadach dennych zależała głównie od zawartości w osadach węglanów oraz tlenków żelaza i manganu.

Dominującą frakcją najsilniej wiążącą kadm w osadach dennych była frakcja jonowymienna (I – 47%). We frakcji węglanowej kadmu było nieco mniej (II – 36,2%). Rola uwodnionych tlenków żelaza i manganu (III), substancji organicznych (IV) i frakcji krystalicznej (V) była mniej istotna – odpowiednio 4,6%, 3,7% i 8,5%. Poszczególne frakcje osadu dennego pod względem zdolności do wiązania kadmu można uszeregować w kolejności I>II>V>III>IV. Z analizy udziału kadmu w poszczególnych frakcjach wynika, że w osadach był on wiązany głównie w I i II frakcji, które zawierały odpowiednio słabo zaadsorbowane i kwasorozpuszczalne, wrażliwe na zmiany pH, formy kadmu [2].

Udział miedzi w pięciu frakcjach osadów dennych charakteryzował się bezwzględną dominacją frakcji organicznej (IV – 71%), natomiast we frakcji węglanowej (II) była wiązana w 13,8%. Znacznie mniejszy był udział miedzi we frakcjach I (0,3%), III (8,1) i V (6,5%). Z analizy danych wynika, że akumulacja miedzi zależała głównie od ilości substancji organicznych w osadach dennych [18]. Przy niewielkiej zawartości tych substancji w osadach miedź była wiązana w innych frakcjach. Udział miedzi w poszczególnych frakcjach można uszeregować w kolejności IV>II>III>V>I.

Tabela 2. Specjacja form metali ciężkich w osadach wg metodyki Tessiera
 Table 2. Speciation of heavy metals in bottom sediments according to Tessier's methodology

Metal	Fracja										Suma mg/kg
	jonowymienna (I)		węglanowa (II)		redukowalna (III)		organiczna (IV)		pozostała (V)		
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	
Cynk	7,2	3,0	92,0	38,9	71,5	30,1	51,8	21,8	14,8	6,2	237,3
Kadm	2,9	47,0	2,2	36,2	0,3	4,6	0,2	3,7	0,5	8,5	6,1
Ołów	25,1	13,3	51,0	27,0	52,5	27,8	33,0	17,4	27,4	14,5	189,0
Miedź	1,0	0,3	48,8	13,8	28,5	8,1	251,4	71,3	23,1	6,5	352,8

Największy udział ołowiu stwierdzono we frakcjach II i III osadów dennych, odpowiednio 27,0% i 27,8%. W pozostałych frakcjach udział ołowiu był dość równomierny (I – 13,3%, IV – 17,4%, V – 14,5%). Pod względem zdolności do wiązania ołowiu, mierzonej udziałem w osadach dennych, poszczególne frakcje można uszeregować w kolejności II=III>IV>V>I. Przeprowadzone badania wskazały silne wiązanie ołowiu z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza i manganu oraz z węglanami.

Dominującą formą występowania kadmu była frakcja jonowymienna. Względnie duża część tego pierwiastka, w porównaniu z innymi metalami, występowała w formach o największej biodostępności. Formy wymienna i węglanowa stanowiły ok. 80% całkowitej zawartości kadmu w osadach dennych, co oznacza, że w sytuacji zaburzeń równowagi w środowisku wodnym, np. zmian zasolenia lub pH wody, kadm związany w osadach będzie łatwo uwalniany do wody. Jest to szczególnie istotne wobec stwierdzonej dużej zawartości kadmu w osadach zbiornika [15]. Jedynie 8,5% kadmu było związane w sieci krystalicznej osadu i praktycznie było niedostępne dla organizmów żywych. Dominującymi formami występowania cynku i ołowiu były węglany oraz połączenia z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu. Formy węglanowa i zaadsorbowana stanowiły łącznie odpowiednio ok. 70% i ok. 55%, co stawiało cynk na drugim, a ołów na trzecim miejscu pod względem ruchliwości wśród badanych metali w osadach dennych Utraty. Mniejszy udział form biodostępnych stwierdzono w przypadku miedzi, stanowiący około 14%. Miedź jest metalem stosunkowo trudno wymywanym z osadów dennych, jej migrację w środowisku wodnym ogranicza obecność węglanu wapnia, wiązanie z uwodnionymi tlenkami, minerałami ilastymi i substancjami organicznymi. W osadach dennych Utraty największa część całkowitej zawartości (ok. 80%) była związana z frakcją organiczną. W sieci krystalicznej osadu stwierdzono bardzo mały stopień wiązania metali – największy ołowiu, a najmniejszy cynku.

Podsumowanie

Osady denne pobrane z rzeki Utraty były znacznie zanieczyszczone badanymi metalami, szczególnie kadmem i miedzią. Ich zawartość w badanych osadach była znacznie większa niż w osadach innych rzek i zbiorników wodnych [16, 19, 20]. Wobec niewielkiej zawartości metali w wodzie, a znacznej w osadach dennych, uwalnianie pierwiastków z osadów do toni wodnej może być znaczące [21]. Spośród badanych metali w osadach dennych największą biodostępnością charakteryzował się metal o największej toksyczności – kadm. Również cynk i ołów głównie wiążane

były z frakcjami ruchliwymi, co wskazuje na możliwość ich uruchamiania do toni wodnej. Najmniejszą ruchliwością charakteryzowała się miedź, występująca w znacznych ilościach w połączeniach z frakcją organiczną. Na podstawie analizy udziału w ogólnej zawartości dwóch najbardziej ruchliwych form, biodostępność badanych metali uszeregowano w kolejności Cd>Zn>Pb>Cu.

Na biodostępność metali zdeponowanych w osadach dennych ma bezpośredni wpływ jakość środowiska osadów [22]. Metale zgromadzone w osadach mogą być wtórnie uruchamiane wskutek zmian pH, zawartości tlenu rozpuszczonego i potencjału redoks [23]. Ekspozycja osadów na warunki atmosferyczne, a także rozkład substancji organicznych przy udziale mikroorganizmów, może powodować uwalnianie metali z osadów, które pierwotnie występowały w warunkach niedotlenionych lub beztlenowych [24]. Ruchliwość metali jest kontrolowana przez czynniki kompleksujące, takie jak rozpuszczone substancje organiczne i aniony nieorganiczne. Powodują one uwalnianie metali do wody, co jest istotnym zagrożeniem dla biocenozy [21]. Uzyskane dane zostaną wykorzystane w dalszych badaniach dotyczących migracji zdeponowanych metali w układzie toni wodna-osady denne.

LITERATURA

1. D. CISZEWSKI: Heavy metal in vertical profiles of the middle Odra River overbank sediments: Evidence for pollution changes. *Water, Air and Soil Pollution* 2003, Vol. 143, pp. 81–98.
2. H. AKCAY, A. OGUZ, C. KARAPIRE: Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 813–822
3. A. KOT, J. NAMIEŚNIK: The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 2000, Vol. 19, pp. 69–79.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
5. B. SZUMSKA (WILK), M. GWOREK: Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, nr 41, ss. 42–63.
6. K. DZIADEK, W. WACŁAWEK: Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie [Zn, Cu, Ni, Pb, Cd] w środowisku glebowym. *Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Metrologia* 2005, vol. 10, nr 1–2, ss. 33–44.
7. T. KOWALKOWSKI, B. BUSZEWSKI: Specjacja i modelowanie transportu metali ciężkich w glebach, *Ekologia i Technika* 2002, vol. 1, ss. 3–11.
8. P.E. JENSEN, L.M. OTTOSEN, C. FERREIRA: Electrodiolytic remediation of soil fines (<63 μm) in suspension: Influence of current strength and L/S. *Electrochimica Acta* 2007, Vol. 52, pp. 3412–3419.

9. D.M. TEMPLETON, F. ARIESE, R. CORNELIS, L.-G. DANIELSSON, H. MUNTAU, H.P. van LEEUWEN, R. ŁOBIŃSKI: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* 2000, Vol. 72, No. 8, pp. 1453–2570.
10. M.H. JAMALI, T.G. KAZI, M.B. ARAIN, H.I. AFRIDI, N. JALBANI, A.U.R. MEMON, R. ANSARI, A. SHAH: The feasibility of using an industrial sewage sludge produce in Pakistan as agricultural fertilizer used for cultivation of *Sorgum Bicolor* L. *Archives of Agronomy and Soil Science* 2007a, Vol. 53, No. 6, pp. 659–671.
11. A.M. URE, C.M. DAVIDSON, R.P. THOMAS: Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* 1995, Vol. 17, pp. 505–523.
12. A. SAHUQUILLO, J.F. LOPEZ-SANCHEZ, R. RUBIO, G. RAURET, R.P. THOMAS, C.M. DAVIDSON, A.M. URE: Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 1999, Vol. 382, pp. 317–327.
13. W. ŻYRNICKI, J. BORKOWSKA-BUMECKA: Analiza pierwiastków śladowych w próbkach biologicznych. *Wiadomości Chemiczne* 1997, vol. 51, ss. 681–685.
14. J. SZPUNAR-ŁOBIŃSKA, C. WITTE, R. ŁOBIŃSKI, F.C. ADAMS: Separation techniques in speciation analysis for organometallic species. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 1995, Vol. 351, No. 4/5, pp. 351–377.
15. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
16. M.N.V. PRASAD: Trace Elements as Contaminants and Nutrients. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey 2008.
17. K. LOSKA, D. WIECHUŁA: Speciation of cadmium in the bottom sediments of Rybnik Reservoir. *Water, Air and Soil Pollution* 2002, Vol. 141, pp. 73–89.
18. J.I. GAWDZIK: Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 15–19.
19. K. BARBUSIŃSKI, W. NOCOŃ: Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 13–17.
20. E. SZALIŃSKA, A. KOPERCZAK, A. CZAPLICKA-KOTAS: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 21–25.
21. M. WOJTKOWSKA: Content of selected heavy metals in water and riverbed sediments of the Utrata river. *Environment Protection Engineering* 2011, Vol. 37, No. 3, pp. 55–62.
22. X.Q. LU, I. WERNER, T.M. YOUNG: Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environment International* 2005, Vol. 31, pp. 593–602.
23. A. CZAPLICKA-KOTAS, Z. ŚLUSARCZYK, J. ZAGAJSKA, A. SZOSTAK: Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 51–56.
24. T. ZOUMIS, A. SCHMIDT, L. GRIGOROVA, W. CALMANO: Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation. *Science of The Total Environment* 2001, Vol. 266, No. 1–3, pp. 195–202.

Wojtkowska, M., Bogacki, J. Use of Speciation Analysis for Monitoring Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Utrata River. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 4, pp. 43–46.

Abstract: Some heavy metals found in the bottom sediments of the Utrata River were analyzed for mobility. Tessier's sequential extraction procedure was carried out using air-dried sediments with grain diameters greater than 90 μm . Concentrations of Cu, Pb, Zn, and Cd in particular extracts were measured by means of the FAAS technique. Among the heavy metals examined, the most toxic one, namely cadmium, was characterized by the highest mobility. Zinc and

lead tended to form complexes with mobile fractions, which is an indication of their potential for desorption to water. Copper, which occurred in great amounts in complexes with the organic fraction, exhibited the lowest mobility. Taking into account the percentage of two metals with the highest mobility in the total heavy metal content, the bio-availability of the heavy metals examined was arranged in the following order: Cd>Zn>Pb>Cu. The data obtained will be used in further research on the migration of the deposited heavy metals within the water depths–bottom sediments system.

Keywords: Heavy metals, bottom sediments, sequential extraction procedure, pollution.