

METODY FRAKCJONOWANIA CHEMICZNEGO STOSOWANE W BADANIACH ŚRODOWISKOWYCH

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska

Świetlik R., Trojanowska M., 2008: Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych (*Chemical fractionation methods used in environmental studies*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 9, s. 29-36, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: Prognozowanie zagrożeń wynikających z obecności metali ciężkich w różnych elementach środowiska pełni istotną rolę w badaniach środowiskowych. Metale obecne w stałych próbkach środowiskowych występują w wielu formach i fazach różniących się mobilnością, biodostępnością i toksycznością (Apostoli 1999, Templeton 1999, Semczuk 2005). Wymienione cechy determinują określone zachowanie w warunkach środowiskowych i oddziaływanie na organizmy bytujące w danym ekosystemie. Do prognozowania zachowania metali obecnych w próbkach stałych powszechnie wykorzystuje się frakcjonowanie chemiczne, polegające na kolejnych ekstrakcjach roztworami o wzrastającej sile ługowania. Ekstrakcje sekwencyjne symulują warunki środowiskowe, zarówno naturalne, jak i zmienione antropogenicznie. W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych. Opracowane metody są dostosowane do składu biogeochemicznego badanego materiału, a poszczególne etapy dotyczą roztwarzania tych faz mineralnych i/lub organicznych, które pełnią istotną rolę tak w procesie wiązania, jak i późniejszego uruchamiania metali ciężkich. W tej pracy dokonano przeglądu metod frakcjonowania metali, opisanych w literaturze, dostosowanych do składu różnego rodzaju stałych próbek środowiskowych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, frakcjonowanie chemiczne, ekstrakcje sekwencyjne.

Key words: *heavy metals, chemical fractionation, sequential extraction.*

Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska, Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego, Katedra Ochrony Środowiska, 26-600 Radom, ul. Bolesława Chrobrego 27

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi gleb i osadów rzecznych stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zdeponowane metale mogą bowiem przechodzić do toni wodnej bądź roztworu glebowego i wpływać niekorzystnie na życie i rozwój bytujących tam organizmów. Intensywność tego procesu poza czynnikami środowiskowymi jest uwarunkowana rodzajem form chemicznych występowania metali oraz sposobem wiązania metali ze składnikami fazy stałej (Förstner 1993, Kennedy i wsp. 1997).

Charakteryzowanie zagrożenia środowiska naturalnego poprzez stężenia ogólne metali w określonych

elementach środowiska pomija zatem istotne czynniki determinujące ich mobilność i biodostępność. Całkowita zawartość metali odzwierciedla jedynie stopień zanieczyszczenia określonego elementu środowiska i nie powinna być wykorzystywana jako wskaźnik zagrożenia biotycznej części ekosystemu. Miarodajna ocena zagrożenia środowiska wymaga również określenia udziału poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu.

Badanie form występowania metali jest zagadnieniem złożonym i napotyka na znaczne trudności z uwagi na wielość faz wiążących metale, ich amorficzny charakter oraz niskie stężenia związanych z nimi metali. Analiza przy użyciu zaawansowanych metod absorp-

cyjnej spektrometrii promieniowania rentgenowskiego (XAFS, XANES) umożliwia oznaczanie lub identyfikację jedynie form dających stosunkowo silny i specyficzny sygnał (Huggins i wsp. 1999, Cornelius 2003). Z tego względu, obecnie do prognozowania zachowania metali obecnych w stałych próbkach środowiskowych, powszechnie wykorzystuje się frakcjonowanie chemiczne, polegające na kolejnych ekstrakcjach roztworami o wzrastającej sile ługowania, które symulują warunki środowiskowe tak naturalne, jak i zmienione antropogenicznie (Tessier i wsp. 1979, Rauret i wsp. 1998). W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych (Prudent i wsp. 1996, Wong i wsp. 1997, Filgueiras i wsp. 2002). Uzyskane wyniki umożliwiają prognozowanie ważnych geochemicznie procesów związanych z obiegiem pierwiastków w środowisku, np. mechanizmów uwalniania, biodostępności, bioakumulacji czy diagenety w układzie woda – osad denny (Tessier i wsp. 1979, Förstner 1993, Latouche i wsp. 1993).

2. Frakcjonowanie metali w próbkach środowiskowych techniką ekstrakcji chemicznej

Obecność metali ciężkich w osadach dennych i glebach jest wynikiem budowy litologicznej danej zlewni oraz zanieczyszczenia środowiska na skutek działalności antropogenicznej. Zależnie od pochodzenia metale mogą występować w różnych formach, tworząc różnorodne połączenia ze składnikami mineralnymi lub organicznymi gleb i osadów dennych (Tessier i wsp. 1979, Salomons 1993, Tack, Verloo 1995). W osadach i glebach piaszczystych o niskiej zawartości substancji organicznych dominującą frakcją metali są formy związane z węglanami, tlenkami i hydroksotlenkami Fe(III) i Mn(III/IV) oraz zaadsorbowane na krzemianach, natomiast w osadach i glebach bogatych w materię organiczną metale występują głównie w postaci organicznych połączeń kompleksowych (Rigol i wsp. 1999, Bezak-Mazur 2004).

Badania chemii środowiska koncentrują się głównie na formach metali, które są lub mogą być w określonych warunkach uwalniane jako frakcje mobilne i biodostępne (Tessier i wsp. 1979, Förstner 1993, Kennedy i wsp. 1997, Filgueiras i wsp. 2002). Typowe metody oznaczania poszczególnych frakcji metali ciężkich w próbkach stałych mogą opierać się na:

- jednoetapowym ługowaniu (ekstrakcja pojedyncza) za pomocą roztworu symulującego naturalne warunki przechodzenia metali z osadów lub gleb do wód (roztworu glebowego) i roślin;

- wieloetapowym ługowaniu za pomocą serii roztworów o wzrastającej agresywności.

Wybór metody zależy od celu badań. Do oznaczania frakcji biodostępnej oraz oceny zdolności migracyjnych metali związanych z fazą stałą wykorzystuje się ekstrakcje pojedyncze, natomiast dla uzyskania informacji pozwalającej na poznanie form występowania metali, ich pochodzenia, sposobu związania ze składnikami matrycy, możliwości uruchamiania i transportu, prowadzi się ekstrakcje wieloetapowe (Salomons 1993, Bezak-Mazur 2004).

Ekstrakcje jednoetapowe są stosowane często w badaniach gleb, osadów ściekowych i odpadów stałych. Realizowane są przy użyciu różnych ekstrahentów: niebuforowanych roztworów soli – głównie CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , BaCl_2 (Rauret 1998), roztworów buforowych np. $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$ (Ure i wsp. 1993) oraz roztworów związków kompleksujących: EDTA, DTPA, EDTA-AcOH/ NH_4OAc (Ure i wsp. 1993, Morabito 1995, Kennedy i wsp. 1997, Rauret 1998).

Ekstrakcje wieloetapowe mogą być realizowane metodą ekstrakcji sekwencyjnych lub równoległych. Ekstrakcje sekwencyjne polegają na kolejnym rozwarzaniu faz mineralnych i organicznych, a tym samym uwalnianiu związanych z nimi metali ciężkich. Ługowanie zachodzi w warunkach symulujących zarówno naturalne, jak i antropogeniczne zmiany środowiskowe (Tessier i wsp. 1979, Förstner 1984, Rauret 1998, Bezak-Mazur 2004). Ekstrakcje równoległe mają na celu eliminację wpływu wcześniej użytych ekstrahentów na wynik kolejnych ekstrakcji (Fernandez Albores i wsp. 2000, Eichweld i wsp. 2002) oraz skrócenie procesu frakcjonowania.

Ekstrahenty używane w ekstrakcjach sekwencyjnych stosowane są najczęściej w następującej kolejności: niebuforowane roztwory soli, roztwory buforowe lub roztwory słabych kwasów, ekstrahenty redukujące, utleniające oraz mocne kwasy (Tessier i wsp. 1979, Kersten, Förstner 1986, Chester i wsp. 1988, Clevenger 1990, Elliott i wsp. 1990, Krasnodębska-Ostręga i wsp. 2001, Gleyzes i wsp. 2002).

3. Metody frakcjonowania chemicznego wykorzystujące ekstrakcje sekwencyjne

W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych (Stover i wsp. 1976, Tessier 1979, Kersten, Förstner 1986, Mequellati i wsp. 1983, Ure i wsp. 1993). Opracowane metody są dostosowane do składu biogeochemicznego badanego materiału, a poszczególne etapy dotyczą roztwarzania

tych faz mineralnych i/lub organicznych, które pełnią istotną rolę tak w procesie wiązania, jak i późniejszego uruchamiania metali ciężkich (Kennedy i wsp. 1997).

Podstawową metodą ekstrakcji sekwencyjnych, do której odwołuje się większość autorów zajmujących się frakcjonowaniem metali w próbkach stałych (Głosińska i wsp. 2005, Savvides i wsp. 1995, Baruah i wsp. 1996, López Sánchez i wsp. 1996), jest metoda opracowana w 1979 r. przez A. Tessiera, P. Campbella i M. Bisonsa 1979 do frakcjonowania metali matrycowych i śladowych: Fe, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn obecnych w osadach dennych (Tessier i wsp. 1979). Metoda umożliwia oznaczanie pięciu frakcji: jonowymiennej, węglanowej, tlenkowej, organicznej i siarczkowej oraz pozostałej (tab. 1).

Metoda Tessiera była przedmiotem wielu badań i przez lata ulegała licznym modyfikacjom. J. O. Grimalt (1989) wprowadził dodatkowy etap uwalniania metali ekstrahowalnych wodą destylowaną, zamienił 1 M MgCl₂ na 1 M NH₄OAc, natomiast do ługowania frakcji pozostałej zastosował mieszaninę HNO₃ i HClO₄ (Grimalt 1989).

G. Rauret i wsp. (1989) dokonali optymalizacji procedury zmieniając stosunek masy próbki do objętości stosowanych ekstrahentów. Dla zanieczyszczonych osadów dennych i dla osadów o dużej zawartości fazy węglanowej zaproponowali, by w przypadku ekstrakcji frakcji węglanowej, tlenkowej i organicznej stosunek masy próbki do objętości ekstrahenta wynosił 1:50 (Rauret i wsp. 1989). Dla próbek osadów dennych o dużej zawartości tlenków i hydroksotlenków Fe(III), Gomez-Ariza i wsp. (2000a) wprowadzili wyższe stężenie czynnika redukującego (0,4 M NH₂OH·HCl). Zdaniem autorów, takie warunki zapewniają większą wydajność roztwarzania fazy tlenkowej, a tym samym pozwalają na bardziej efektywny proces uwalniania związanych z nią metali ciężkich (Gomez-Ariza i wsp. 2000a). W innej pracy tych autorów (Gomez-Ariza

i wsp. 2000b) dokonano oceny selektywności ekstrahentów zaproponowanych przez A. Tessiera i wsp. względem modelowych faz: kalcytu, amorficznych tlenków Fe(III), tlenków Mn(IV) oraz fazy organicznej (kwasy huminowe). Selektywnie ekstrahowano jedynie Cr, As, Cu, Ni, Pb i Zn współstrącone z modelową fazą węglanową i tlenkową.

M. Mequellati i wsp. (1983) oraz T. Qiang i wsp. (1994), dla próbek o dużej zawartości substancji organicznej, zaproponowali ekstrakcję frakcji organicznej (30% H₂O₂ lub 5,3% NaOCl) bezpośrednio po uwolnieniu frakcji jonowymiennej. Takie postępowanie miało na celu odślonięcie fazy mineralnej (węglanowej i tlenkowej) pokrytej filmem organicznym lub zaokludowanej w materii organicznej.

Uproszczeniem procedury A. Tessiera i wsp. jest trój etapowa metoda ekstrakcji sekwencyjnych opracowana przez Salomonsa i Förstnera (1984). Pierwszy etap obejmuje uwalnianie frakcji jonowymiennej, węglanowej i tlenkowej 0,1 M NH₂OH·HCl, pH 2 (HNO₃); drugi – ekstrakcję frakcji organicznej za pomocą 30% H₂O₂, a następnie 1 M NH₄OAc, a trzeci – ekstrakcję frakcji pozostałej mieszaniną HF i HClO₄ (Salomons, Förstner 1984). Również I. Maiz i wsp. (1997) opracowali krótką metodę przeznaczoną do określania udziału mobilnych i potencjalnie mobilnych frakcji metali ciężkich w glebach. Czas trwania dwóch pierwszych etapów ekstrakcji wynosi tylko 6 h. Metoda umożliwia podział całkowitej zawartości metali na trzy frakcje: 1) mobilną, jonowymienną (0,01 M CaCl₂); 2) zaadsorbowaną, węglanową i obejmującą połączenia kompleksowe metali (0,005 M DTPA/0,01 M CaCl₂/0,1 M TEA, pH 7,3) oraz 3) pozostałą (HCl+HNO₃+HF) (Maiz i wsp. 1997).

Wiele modyfikacji metody Tessiera i wsp. dotyczy uwalniania metali związanych z tlenkami i hydroksotlenkami Fe(III) i Mn(III/IV). W 1985 r. U. Förstner (1984), a później Kersten i Förstner (1986) zapropo-

Tabela 1. Warunki ekstrakcji sekwencyjnych wg Tessiera i wsp. (1979)
Table 1. Conditions of sequential extraction to Tessier et al. (1979)

Lp.	Frakcja Fraction	Ekstrahent	m/v	Czas Time	Temp. Temp.	Mieszanie Mixing
1.	jonowymienna	1 M MgCl ₂ , pH 7,0 lub 1 M NaOAc, pH 8,2	1:8	1h	zwykła	ciągłe
2.	węglanowa	1 M NaOAc/AcOH, pH 5	1:8	5h	zwykła	ciągłe
3.	tlenkowa	0,04 M NH ₂ OH·HCl/25% AcOH lub 0,3 M Na ₂ S ₂ O ₄ /0,175 M cytrynian trisodu/0,025 M kwas cytrynowy	1:20	6h	96 ± 2°C	okresowe
4.	organiczna i siarczkowa	a) 0,02 M HNO ₃ +30% H ₂ O ₂ , pH 2 (HNO ₃) (3 mL+5mL) b) 30% H ₂ O ₂ , pH 2 (HNO ₃) (3 mL) c) 3,2 M NH ₄ AcOH/20% HNO ₃ (5 mL)	1:8	2h 3h 0,5h	85 ± 2°C 85 ± 2°C zwykła	okresowe okresowe ciągłe
5.	pozostała	HF +HClO ₄ (10 mL+ 2 mL)	1:12		odparowanie do białych dymów	

nowali oznaczanie frakcji umiarkowanie redukowalnej – amorficznych tlenków Fe(III) obok frakcji łatwo redukowalnej – tlenków Mn(III/IV). Opracowana procedura umożliwia oznaczanie 6 frakcji: jonowymiennej (1 M NH_4OAc , pH 7); węglanowej (1 M NaOAc/AcOH , pH 5); tlenkowej, łatwo redukowalnej (0,01 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/0,01$ M HNO_3); tlenkowej, umiarkowanie redukowalnej (0,1 M bufor szczawianowy, pH 3); organicznej i siarczkowej (30% H_2O_2 , pH 2 (HNO_3), a następnie 1 M $\text{NH}_4\text{OAc}/6\%$ HNO_3) oraz pozostałej (HNO_3) (Kersten, Förstner 1986).

Nieco inaczej roztworzyli fazę tlenkową R. Chester i wsp. (1988). Po uwolnieniu frakcji jonowymiennej (1 M NH_4OAc , pH 7) i węglanowej (1 M NaOAc/AcOH , pH 5) wydzielono z frakcji tlenkowej dwie subfrakcje: łatwo redukowalną „świeżych” tlenków Mn(III/IV) i amorficznych tlenków Fe(III) ekstrahując roztworem 0,25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/1$ M NaOAc oraz umiarkowanie redukowalną „starych” tlenków Mn(IV) i krystalicznych tlenków Fe(III) stosując 0,2 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/25\%$ AcOH . Następnie kolejno uwalniano łącznie frakcję organiczną i siarczkową (30% H_2O_2 , a następnie 1 M NH_4OAc , pH 2) oraz pozostałą ($\text{HF}+\text{HNO}_3$) (Chester i wsp. 1988).

Oznaczanie aż trzech subfrakcji tlenkowych umożliwiają metody H. Zeiena i W. G. Brümmera (1989) oraz Krishnamurti i wsp. (1995). W metodzie opracowanej do frakcjonowania metali w osadach ściekowych, frakcja łatwo redukowalna uwalniana jest (0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/1$ M NH_4OAc , pH 6) po ekstrakcji frakcji jonowymiennej i łatwo rozpuszczalnych kompleksów metalo-organicznych (1 M NH_4NO_3) oraz węglanowej (1 M $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$, pH 6). W następnej kolejności uwalniane są frakcja organiczna (0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$, pH 4,6), umiarkowanie redukowalna frakcja tlenkowa (0,2 M (NH_4)₂ $\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3,25) i trudno redukowalna (0,2 M (NH_4)₂ $\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3,25/0,1 M kwas askorbinowy). W ostatnim etapie ługowana jest frakcja pozostała metali (HF) (Zeien, Brümmer 1989).

Podobna kolejność ługowania frakcji tlenkowych występuje w ośmioetapowej metodzie G. S. R. Krishnamurti i wsp. (1995), przeznaczonej do frakcjonowania Cd w glebach. Frakcja łatwo redukowalna uwalniana jest (0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/0,01$ M HNO_3) po ekstrakcji frakcji jonowymiennej (1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pH 7), węglanowej (1 M NaOAc/AcOH , pH 5) i kompleksów metalo-organicznych (0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 10), natomiast umiarkowanie redukowalna (0,2 M (NH_4)₂ $\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3) i trudno redukowalna (0,2 M (NH_4)₂ $\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3/0,1 M kwas askorbinowy) – dopiero po ługowaniu frakcji organicznej (30% H_2O_2 /0,02 M HNO_3 , a następnie 2 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/20\%$ HNO_3), a przed ekstrakcją frakcji pozostałej ($\text{HF} + \text{HClO}_4$) (Krishnamurti i wsp. 1995).

Większość metod ekstrakcji sekwencyjnych przewiduje łączne wydzielanie metali związanych z substancją organiczną i z siarczkami (Tessier i wsp. 1979, Kersten, Förstner 1986, Chester i wsp. 1988, Ure i wsp. 1993, Eichweld i wsp. 2002). R. C. Stover i wsp. (1976) opracowali sześćoetapową metodę przeznaczoną do frakcjonowania metali w nienatlenionych osadach ściekowych, która umożliwia oznaczanie osobno frakcji organicznej i siarczkowej. Po uwolnieniu frakcji jonowymiennej (1 M KNO_3 , pH 7) i zaadsorbowanej (0,5 M KF , pH 6,5) autorzy proponują ekstrakcję frakcji organicznej (0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), węglanowej (1 M EDTA), a następnie siarczkowej (1 M HNO_3) i pozostałej (HNO_3+HCl). Ze względu na skład nienatlenionych osadów ściekowych autorzy nie uwzględnili etapu wydzielania frakcji tlenkowej metali (Stover i wsp. 1976).

W celu pełnego roztwarzania odpornych siarczków, T. J. Rudd i wsp. (1988) zmodyfikowali metodę Stovera, zwiększając stężenie kwasu HNO_3 z 1 M na 6 M. Opracowali też własną metodę frakcjonowania metali w osadach ściekowych. Do ługowania frakcji organicznej użyto 1 M NaOAc . Ten nietypowy ekstrahent charakteryzował się stosunkowo dobrą efektywnością i selektywnością. Metoda Rudda i wsp. umożliwia podział całkowitej zawartości metali na 5 frakcji: jonowymienną (1 M MgCl_2); organiczną (1 M NaOAc); węglanową (0,1 M EDTA); siarczkową (6 M HNO_3) i pozostałą (obliczaną) Rudd i wsp. (1988).

Wydzielanie frakcji siarczkowej umożliwia również metoda opracowana przez Z. Camponellę i wsp. (1995), przeznaczona do frakcjonowania metali ciężkich w glebach. Do ekstrakcji metali związanych ze składnikami humusowymi proponowane są dwa ekstrahenty: 0,1 M HCl i 0,5 M NaOH . Metoda umożliwia oznaczenie pięciu frakcji. Po uwolnieniu frakcji węglanowej (1 M NaOAc/AcOH , pH 5), tlenkowej (1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/25\%$ AcOH) i organicznej (0,1 M HCl) próbkę zaleca się traktować kolejno roztworami: 0,5 M NaOH – w celu wydzielenia metali związanych ze składnikami humusowymi i 8 M HNO_3 – w celu uwolnienia frakcji siarczkowej metali (Camponella i wsp. 1995).

Z kolei w pięcioetapowej metodzie W. E. Emmericha i wsp. (1982), opracowanej do frakcjonowania metali w próbkach gleb wzbogacanych osadami ściekowymi, frakcja siarczkowa ługowana jest łącznie z frakcją pozostałą. Podobnie jak w metodzie R. C. Stovera i wsp. (1976) i T. J. Rudda i wsp. (1988), autorzy nie zaproponowali ekstrakcji frakcji tlenkowej metali. Metoda umożliwia podział metali jedynie na frakcje: jonowymienną (0,5 M KNO_3); zaadsorbowaną (H_2O); organiczną (0,5 M NaOH); węglanową (0,05 M EDTA) i siarczkową łącznie z pozostałą (4 M HNO_3) (Emmerich i wsp. 1982).

Metodę przeznaczoną do frakcjonowania metali w glebach nawożonych osadami ściekowymi opracowali również A. H. Elliott i wsp. (1990). W tym przypadku autorzy uwzględnili także ekstrakcję frakcji tlenkowej. Do uwalniania frakcji jonowymiennej zalecany jest 1 M $MgCl_2$, pH 7; do węglanowej – 1 M $NaOAc/AcOH$, pH 5; tlenkowej – 0,175 M $(NH_4)_2C_2O_4/0,1 M H_2C_2O_4$; organicznej – 0,1 M $Na_4P_2O_7$ i pozostałej – $HF + HClO_4 + HNO_3$ (Elliott i wsp. 1990).

Z kolei w metodzie S. Eichwelda i wsp. (2002), opracowanej do frakcjonowania metali w próbkach odpadów górniczych, uwzględniając naturę próbek, pominięto ekstrakcję frakcji węglanowej. Zaproponowano cztery etapy ługowania. Pierwszy etap obejmował ekstrakcję frakcji jonowymiennej (1 M $Mg(NO_3)_2$, pH 7), drugi – ekstrakcję frakcji tlenkowej (0,1 M $NH_2OH \cdot HCl/25\% AcOH$), trzeci – frakcję organiczną z siarczkową (30% H_2O_2 , pH 2, a następnie 3,2 M $NH_4OAc/20\% HNO_3$) i czwarty etap – frakcję pozostałą (woda królewska) (Eichweld i wsp. 2002).

Dla ujednoczenia warunków badań i uzyskiwania porównywalnych wyników, w ramach Standard Measurement and Testing Programme (SM&T, wcześniej Community Bureau of Reference – BCR, Ure i wsp. 1993), opracowano trój etapową metodę ekstrakcji sekwencyjnych, przeznaczoną do badania gleb i osadów dennych. Frakcje jonowymienna i węglanowa uwalniane są podczas ekstrakcji roztworem 0,11 M $AcOH$; frakcja tlenkowa – roztworem 0,1 M $NH_2OH \cdot HCl$, pH 2 (HNO_3) natomiast frakcja organiczna – 30% H_2O_2 , pH 2 (HNO_3), a następnie 1 M NH_4OAc (Ure i wsp. 1993). Metoda SM&T nie precyzuje warunków ługowania frakcji pozostałej. Jej udział można wyznaczyć na drodze obliczeniowej z różnicy między całkowitą zawartością metali a sumą frakcji oznaczonych lub po ekstrakcji mieszaniną stężonych kwasów np. HNO_3 i $HClO_4$ zgodnie z modyfikacją zaproponowaną przez I. Bódoga i wsp. (1997).

Obecnie metoda SM&T jest szeroko stosowana nie tylko do frakcjonowania metali w osadach dennych (Thomas i wsp. 1994, Polyák, Hlavay 1999) i glebach (Davidson i wsp. 1998, Świetlik, Trojanowska 2004), ale również w osadach ściekowych (Fernandez Albores i wsp. 2000, Pérez-Cid i wsp. 1996, Pérez-Cid i wsp. 2001), pyłach i popiołach (Petit, Rucondio 1999). Jednakże brak zgodności uzyskiwanych wyników frakcjonowania metali w porównaniach międzylaboratoryjnych przyczynił się do modyfikacji metody SM&T (Sahuquillo i wsp. 1999, BCR Information Reference Materials 2001, Mossop, Davidson 2003). A. Sahuquillo i wsp. (1999) oraz K. F. Mossop, Davidson (2003) dla pełniejszej ekstrakcji metali związanych z fazą tlenków i hydroksotlenków $Fe(III)/Mn(III/IV)$ zapropono-

wali zwiększenie stężenia reduktora z 0,1 M na 0,5 M i obniżenie pH z 2 na 1,5 (HNO_3). Według autorów wzrost wydajności procesu ekstrakcji przy wyższym stężeniu roztworu $NH_2OH \cdot HCl$ jest wynikiem bardziej efektywnego działania ekstrahenta na odporne formy amorficznych i krystalicznych tlenków $Fe(III)$ i $Mn(III/IV)$ (Sahuquillo i wsp. 1999, Mossop, Davidson 2003).

4. Podsumowanie

Ekstrakcje sekwencyjne, mimo wielu problemów związanych z niewystarczającą selektywnością ekstrahentów, wpływem warunków wybranej metody analitycznej na wyniki frakcjonowania, readsorpcją analitów itp., są powszechnie stosowane w badaniach środowiska naturalnego i stanowią istotne narzędzie do oceny mobilności i biodostępności metali ciężkich (Clevenger 1990, Kennedy i wsp. 1997, Apostoli 1999, Gleyzes i wsp. 2002).

W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych. Opracowane metody są dostosowane do składu biogeochemicznego badanego materiału, a poszczególne etapy dotyczą roztworzenia tych faz mineralnych i/lub organicznych, które pełnią istotną rolę tak w procesie wiązania, jak i późniejszego uruchamiania metali ciężkich. Z tego względu wybór odpowiedniej metody frakcjonowania metali w stałych próbkach środowiskowych powinien być dostosowany nie tylko do celu analizy, ale także do rodzaju badanej próbki i jej składu biogeochemicznego.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr N N305 3624 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

5. Literatura

- Apostoli P., 1999:** *The role of element speciation in environmental and occupational medicine.* Fresenius J. Anal. Chem., 363: 499-504.
- Baruah N.K., Kotoky P., Bhattacharyya K. G., Brach G.C., 1996:** *Metal speciation in Jhanji River sediments.* Sci. Tot. Environ., 193: 1-12.
- BCR Information Reference Materials.** *The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure,* BCR-701. Community Research, Competitive and Sustainable Growth, 2001.
- Bezak-Mazur E., 2004:** *Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska.* PAN Komitet Inżynierii Środowiska, Kielce.
- Bódoga I., Polyak K., Hlavay J., 1997:** *Determination of*

- heavy metals in lake and river sediments leaching*. Intern. Anal. Chem., 66: 79-94.
- Camponella L., Orazio D.D., Petronio B.M., 1995:** *Proposal for a metal speciation study in sediments*. Anal. Chim. Acta, 309: 387-393.
- Chester R., Thomas A., Lin F.J., Basaham A.S., Jacinto J., 1988:** *The solid state speciation of copper in surface water particulates and oceanic sediments*. Mar. Chem., 24: 261-292.
- Clevenger T. E., 1990:** *Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes*. Water, Air, Soil Pollut., 50: 241-254.
- Cornelius R. (red.), 2003:** *Handbook of Elemental Speciation*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Davidson Ch.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M., Garden L.M., 1998:** *A critical evaluation of the three-stage sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land*. Anal. Chim. Acta, 363: 45-55.
- Eichweld S., Einax J.W., Knapp G., 2002:** *Resolution of uncertainty of a four-stage sequential extraction procedure using analysis of variance*. Anal. Bioanal. Chem., 372: 801-807.
- Elliott A. H., Dempsay B.A., Maille P.J., 1990:** *Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges*. J. Environ. Qual., 19: 330-334.
- Emmerich W.E., Lund L.J., Page A.L., Chang A.C., 1982:** *Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils*. J. Environ. Qual., 11, 2: 178-181.
- Fernandez Albores A.F., Perez-Cid B., Fernandez Gomez E., Falque Lopez E., 2000:** *Comparison between sequential extraction procedures and single extraction for metal partitioning in sewage sludge samples*. Analyst, 125: 1353-1357.
- Filgueiras A., Lavilla I., Bendicho C., 2002:** *Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples*. J. Environ. Monit., 4: 823-857.
- Förstner U., 1984:** *Chemical forms and reactivities of metals in sediments*, [red.] R. Leschber, R.D. Davis, P.L'Hermite: *Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludges and soils*. Proceeding of a Seminar organized by the Commission of the European Communities, Germany 11-13 April 1984, 1-30.
- Förstner U., 1993:** *Metal speciation – general concepts and applications*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 5-23
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002:** *Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures*. Trends Anal. Chem., 21, 6-7: 451-467.
- Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Bierła K., Siepak J., 2005:** *Fractionation of some heavy metals in bottom sediments from the middle Odra River (Germany/Poland)*. Pol. J. Environ. Stud., 14, 3: 305-317.
- Gomez-Ariza J.L., Giraldez I., Sanchez-Rodas D., Morales E., 2000a:** *Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south – west Spain*. Sci. Total Environ., 246: 271-283.
- Gomez-Ariza J.L., Giraldez I., Sanchez-Rodas D., Morales E., 2000b:** *Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases*. Talanta, 52: 545-554.
- Grimalt J.O., 1989:** *Sampling, sample handling and operational methods for the analysis of trace pollutants in the marine environment*. [w]: Albaiges J. (red.), Mar. Pollut., Hemisphere, New York: 258.
- Huggins F., Najih M., Hoffman G., 1999:** *Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy*. Fuel, 78: 233-242.
- Kennedy V.H., Sanchez A.L., Oughton D.H., Rowland A.P., 1997:** *Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake*. Analyst, 122: 89-100.
- Kersten M., Förstner U., 1986:** *Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments*. Wat. Sci. Tech., 18: 121-130.
- Krasnodębska-Ostręga B., Emons E., Golimowski J., 2001:** *Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in forest soil, and comparison of two sequential extraction methods*. Fresenius J. Anal. Chem., 371: 385-390.
- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M., Rostad H.P.W., 1995:** *Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability*. Analyst, 120: 659-665.
- Latouche C., Dumon J.C., Lavaux G., Pedemay Ph., 1993:** *Trace metal speciation and research in marine geochemistry*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 177-185.
- López-Sánchez J.L., Rubio R., Samitier C., Rauret G., 1996:** *Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona*. Wat. Res., 30, 1: 153-159.
- Maiz I., Esnaola V., Millan E., 1997:** *Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure*. Sci. Total Environ., 206: 107-115.
- Mequellati M., Robbe D., Marchandise P., Astruc M., 1983:** *A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments – interpretation*. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Edinburgh CEP Consultants, 1090-1093.
- Morabito R., 1995:** *Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples*. Fresenius J. Anal. Chem., 351: 378-385.

- Mossop K.F., Davidson C.M., 2003:** *Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soil and sediments.* Anal. Chim. Acta, 478: 111-118.
- Pérez-Cid B., Fernández Alborés A., Fernández Gómez E., Falqué López E., 2001:** *Metal fractionation in olive and urban sewage sludge using three stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions.* Analyst, 126: 1304-1311.
- Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C., 1996:** *Analytical assessment of two sequential schemes for metal partitioning in sewage sludges.* Analyst, 121: 1479-1484.
- Petit M.D., Rucondio M.I., 1999:** *Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples.* Anal. Chim. Acta., 401: 283-291.
- Polyák K., Hlavay J., 1999:** *Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton.* Fresenius J. Anal. Chem., 363: 587-593.
- Prudent P., Domeizel M., Massini C., 1996:** *Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents.* Sci. Tot. Environ., 178: 55-61.
- Qiang T., Xiao-quan S., Zhe-ming N., 1994:** *Evaluation of sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils.* Sci. Total Environ., 151: 159-165.
- Rauret G., 1998:** *Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment.* Talanta, 46: 449-453.
- Rauret G., Rubio R., LopezSanchez J.F., 1989:** *Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 36: 69-83.
- Rigol A., Roig M., Vidal M., Rauret G., 1999:** *Sequential extraction for the study of radiocesium and radiostrontium dynamics in mineral and organic soils from Western Europe and Chernobyl areas.* Environ. Sci. Technol., 33: 887-895.
- Rudd T. J., Campbell A., Lester J.N., 1988:** *The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge.* Environ. Pollut., 50: 225-242.
- Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M., 1999:** *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure.* Anal. Chim. Acta, 382: 317-327.
- Salomons W., 1993:** *Adoption of common schemes for single and sequential extraction of trace metal in soils and sediments.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 3-4
- Salomons W., Förstner U., 1984:** *Metals in the hydrocycle.* Springer, New York.
- Savvides C., Papadopoulos A., Haralambous K.J., Loizidou M., 1995:** *Sea sediments contaminated with heavy metals: metal speciation and removal.* Water Sci. Technol., 32, 9-10: 65-73.
- Seńczuk W., 2005:** *Toksykologia współczesna.* PZWL, Warszawa.
- Stover R.C., Sommers L.E., Sivera D.J., 1976:** *Evaluation of metals in wastewater sludge.* J. Water Pollut. Con. F., 48: 2165.
- Świetlik R., Trojanowska M., 2004:** *Fractionation of chromium in soil heavily polluted by tannery wastes. Case of the Radomka.* Pol. J. Environ. Stud., 13, suppl. IV: 19-29.
- Tack F.G.M., Verloo M.G., 1995:** *Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 55: 225-238.
- Templeton D.M., 1999:** *Biomedical aspects of trace element speciation.* Fresenius J. Anal. Chem., 363: 595-511.
- Tessier A., Campbell P., Bisson M., 1979:** *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.* Anal. Chem., 51(7): 844-851.
- Thomas R., Ure A.M., Davidson C., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J., 1994:** *Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals river sediments.* Anal. Chim. Acta, 286: 423-429.
- Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Gripink B., 1993:** *Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51: 135-151.
- Wong J., Qian J., Chen C., 1997:** *Nickel speciation of fly ash by phase extraction.* Anal. Chim. Acta, 349: 121-129.
- Zeien H., Brümmer G.W., 1989:** *Chemische extraktionen zur bestimmung von schwernmetallbindungsformen in Boden.* Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Geselsch., 59/1: 505.

CHEMICAL FRACTIONATION METHODS USED IN ENVIRONMENTAL STUDIES

Summary

Trace metals in environmental solid samples may exist in different chemical forms or ways of binding. It is now widely recognized that the toxicity and the mobility of metals depend strongly on their specific chemical forms and physical phases. In environmental studies the determination of different species gives more information on trace metal mobility, as well as on their availability or toxicity in comparison with the total element content. Sequential extraction techniques are commonly used to

chemical fractionation the solid-phase forms of metals in environmental samples. Many sequential extraction procedures have been developed for different solid samples (sediments, soils, sludge) and, despite numerous criticism, they remain very useful in environmental studies. The choice of procedure must be related to a definite objective, taking into account the nature of the sample.

This article reviews the methods used to chemical fractionation of metals in different environmental solid samples. Quantification of main phases associations of trace elements in soils and sediments helps in understanding geochemical processes in order to evaluate the remobilization potential and the risk induced.