

Lidia DĄBROWSKA<sup>1</sup>

## FRAKCJONOWANIE METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH I ŚCIEKOWYCH Z UŻYCIEM EKSTRAKЦИИ SEKWENCYJNEJ

### FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS AND SEWAGE SLUDGES USING SEQUENTIAL EXTRACTION

**Abstrakt:** Przeprowadzono porównawcze badania frakcjonowania metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr), wykorzystując ekstrakcję sekwencyjną stosowaną przez Tessiera oraz procedurę BCR. Materiałem badawczym były: osad ściekowy pochodzący z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Częstochowie oraz osad denny pobrany ze zbiornika zaporowego Poraj. Porównując wyniki, stwierdzono różny udział określonych form chemicznych metali ciężkich w całkowitej ich zawartości w badanych próbkach w zależności od zastosowanej procedury ekstrakcji. W osadzie ściekowym i osadzie dennym zawartość kadmu oznaczona we frakcjach wymiennie-węglanowej, organiczno-siarczkowej oraz pozostałości (związków praktycznie nierozpuszczalnych) po ekstrakcji metodą Tessiera nie pokryła się z wartościami uzyskanymi po ekstrakcji metodą BCR. Dotyczyło to także zawartości cynku i ołowiu we frakcji tlenków żelaza i manganu. Przyczynami rozbieżności uzyskanych wyników mogły być zarówno użyte ekstrahenty, jak i warunki prowadzenia ekstrakcji (różne reagenty, temperatura i czas). Potwierdza to, jak ważny jest dobór odpowiedniej metody ekstrakcji w zależności od celu prowadzonej analizy specjacyjnej i analizowanych form chemicznych metali ciężkich.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, procedury ekstrakcji sekwencyjnej, osad denny, osad ściekowy

#### Wstęp

W celu określenia form występowania metali ciężkich w osadach wykonuje się analizę specjacyjną opartą na ekstrakcji sekwencyjnej, która polega na stopniowym wydzielaniu metali z osadów roztworami o wzrastającej agresywności [1, 2]. Do każdego etapu dobiera się reagenty, które są zdolne wyekstrahować grupę połączeń metali o znanych właściwościach. Nie identyfikuje się konkretnych indywidualów chemicznych w danej frakcji, tylko frakcję jako całość. Najczęściej wyróżnia się frakcje: wymienną, węglanową, tlenków żelaza i manganu, organiczną i siarczkową, pozostałości (metale wbudowane w krystaliczną sieć pierwotnych oraz wtórnych minerałów, szczególnie krzemianów). Na przebieg ekstrakcji ma wpływ wiele czynników, tj.: rodzaj badanej próbki, jej pH, stopień rozdrobnienia, czas ekstrakcji, stosunek masy ciała stałego do roztworu, temperatura, właściwości chemiczne i selektywność wybranych ekstrahentów, kolejność poszczególnych etapów ekstrakcji.

Pierwszą kompleksową oraz nadal stosowaną procedurę ekstrakcji sekwencyjnej metali ciężkich z próbek osadów dennych pobranych z naturalnego środowiska wodnego (rzeki) opracowali Tessier, Campbell i Bisson [3]. Procedura ta była wielokrotnie przedmiotem dyskusji oraz ulegała licznym modyfikacjom. Modyfikacje głównie dotyczyły używanych reagentów i warunków prowadzenia ekstrakcji. W wyniku prowadzonych prac w ramach Programu Pomiarów i Testowania w Komisji Unii Europejskiej (Standards,

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 04 96, email: dabrowska @is.pcz.czest.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Measurements and Testing Programme) przyjęto skróconą, trzyetapową ekstrakcję, znaną jako procedura BCR (od wcześniej nazwy tej komisji Community Bureau of Reference) [4, 5].

Od czasu powstania procedur ekstrakcji sekwencyjnej były i są one przedmiotem krytyki, głównie za brak pewności co do selektywności stosowanych reagentów, możliwość wystąpienia readsorpcji metali, stosowanie różnych sposobów przygotowania próbek, m.in. sposobu i czasu suszenia, rozdrobnienia, ujednorodnienia materiału, jak również różnych warunków prowadzenia ekstrakcji [6]. Prezentowana w literaturze krytyka procedur dowodzi, że nie istnieje schemat ekstrakcji dający się zastosować do każdego badania specjacji metali ciężkich. Powszechne jest uzyskiwanie różnych wyników po zastosowaniu różnych schematów ekstrakcji [7, 8]. Kontynuowane są prace nad procedurami ekstrakcji, mające na celu poprawienie selektywności eluentów oraz jakości i powtarzalności wyników.

Pomimo licznych wad metoda ekstrakcji sekwencyjnej jest ważnym źródłem informacji o ruchliwości czy też stabilności metali ciężkich we frakcjach badanego materiału, co ma przełożenie na ocenę mechanizmów zachowania się metali w środowisku, między innymi ich mobilności, przemieszczania się, biodostępności [2, 9].

## **Materiał i metody**

Jako materiał badawczy wykorzystano osad denny oraz wysuszony w instalacji technicznej osad ściekowy. Osad denny pobrano ze zbiornika zaporowego Poraj. Osad ściekowy pochodził z komunalnej oczyszczalni ścieków w Częstochowie, stosującej oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego z uwzględnieniem procesów nityfikacji, denityfikacji, biologicznej i chemicznej defosfatacji oraz fermentację mezofilową jako proces stabilizacji osadów. Osady wysuszono w laboratorium, rozdrobniono i przesiano przez sito o oczkach 0,4 mm.

W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich przeprowadzono mineralizację osadów, stosując mieszaninę stężonych kwasów: azotowego i solnego (1+3). Mineralizację prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 120°C (termostat Vario compact firmy Machery Nagel). Do oznaczenia ilościowego metali ciężkich występujących w poszczególnych formach chemicznych w osadach zastosowano ekstrakcję sekwencyjną według procedury Tessiera i BCR - tabela 1.

W przypadku procedury Tessiera w stosunku do opisanej w [3] do ekstrakcji metali z frakcji pozostałości użyto stężonych kwasów HNO<sub>3</sub> i HCl zamiast HF i HClO<sub>4</sub>. Stężenia metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu, kadmu, ołowiu i chromu w uzyskanych eluatach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena). Badania prowadzono w trzech powtórzeniach.

Sposobem kontroli jakości wyników jest porównanie wyników oznaczeń zawartości poszczególnych indywiduów z całkowitą zawartością metali oznaczoną niezależnie [10]. Sprawdzono zgodność całkowitej zawartości (T) metali w osadach z sumą zawartości metali w poszczególnych frakcjach (F1+F2+F3+F4). Zgodność obliczono wg wzoru:

$$\% \text{ zgodności} = \frac{F1 + F2 + F3 + F4}{T} \cdot 100$$

Procedury ekstrakcji sekwencyjnej

Tabela 1

Sequential extraction procedures

Table 1

Stosowane ekstrahenty, warunki prowadzenia ekstrakcji według procedury Tessiera	Stosowane ekstrahenty, warunki prowadzenia ekstrakcji według procedury BCR	Formy metali
8 cm <sup>3</sup> 1 M CH <sub>3</sub> COONa, pH = 8,2, temp. 22°C, czas kontaktu 1 h, mieszanie w sposób ciągły	40 cm <sup>3</sup> 0,11 M CH <sub>3</sub> COOH temp. 22°C, czas kontaktu 16 h	Wymienialne
8 cm <sup>3</sup> 1 M CH <sub>3</sub> COONa zakwaszony CH <sub>3</sub> COOH do pH = 5, temp. 22°C, czas kontaktu 5 h, mieszanie w sposób ciągły		Związane z węglanami
20 cm <sup>3</sup> 0,04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl w 25% CH <sub>3</sub> COOH, temp. 96±3°C, czas kontaktu 5 h, mieszanie w sposób okresowy	40 cm <sup>3</sup> 0,5 M NH <sub>2</sub> OH·HCl (doprowadzone do pH = 2 przy użyciu HNO <sub>3</sub> ), temp. 20°C, czas kontaktu 16 h	Związane z tlenkami Fe i Mn
3 cm <sup>3</sup> 0,02 M HNO <sub>3</sub> + 5 cm <sup>3</sup> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2, temp. 85±2°C, czas kontaktu 2 h, mieszanie okresowe, 3 cm <sup>3</sup> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2, temp. 85±2°C, czas kontaktu 3 h, mieszanie okresowe, 5 cm <sup>3</sup> 3,2 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> w 20% HNO <sub>3</sub> , temp. pokojowa, czas kontaktu 30 min, mieszanie w sposób okresowy	10 cm <sup>3</sup> 8,8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (doprowadzone do pH = 2-3 przy użyciu HNO <sub>3</sub> ), temp. pokojowa, czas kontaktu 1 h, temp. 85°C, czas kontaktu 1 h, 10 cm <sup>3</sup> 8,8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , temp. 85°C, czas wytrąsania 1 h, 50 cm <sup>3</sup> 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH = 2), temp. 20°C, czas wytrąsania 16 h	Związane z materią organiczną i siarczkami
Mineralizacja mieszaniną stężonych kwasów HNO <sub>3</sub> + HCl (2 + 6 cm <sup>3</sup> )	Mineralizacja mieszaniną stężonych kwasów HNO <sub>3</sub> + HCl (2 + 6 cm <sup>3</sup> )	Pozostałe

## Rezultaty i dyskusja

Stwierdzono, że w zależności od zastosowanej procedury ekstrakcji udziały badanych chemicznych form poszczególnych metali ciężkich w całkowitej ich zawartości zarówno w osadzie dennym, jak i w osadzie ściekowym znacznie różniły się (tab. 2). Największą rozbieżność wyników uzyskano w przypadku zawartości kadmu. Dla osadu dennego rozbieżności dotyczyły zawartości tego metalu we frakcji wymiennie-węglanowej oraz organiczno-siarczkowej, natomiast w osadzie ściekowym obejmowały zawartości we wszystkich frakcjach. Stosując ekstrakcję wg Tessiera, największą zawartość kadmu w osadzie dennym oznaczono we frakcji wymiennie-węglanowej (52% całkowitej ilości), natomiast używając metody BCR we frakcji pozostałości (33%). W przypadku osadu ściekowego największą zawartość kadmu stwierdzono we frakcji tlenków żelaza i manganu (39%) oraz organiczno-siarczkowej (49%), stosując odpowiednio procedurę wg Tessiera i BCR.

Zawartość cynku we frakcji wymiennie-węglanowej oraz organiczno-siarczkowej osadu dennego miała podobną wartość uzyskaną przy zastosowaniu obu procedur, równą odpowiednio 27-30% i 11-13% całkowitej ilości, natomiast w osadzie ściekowym zarówno w tych frakcjach, jak i we frakcji tlenków żelaza oraz manganu uzyskano rozbieżne wyniki. W osadzie ściekowym najwyższą zawartość cynku uzyskano we frakcji tlenków żelaza i manganu (45% całkowitej zawartości), stosując procedurę wg Tessiera, natomiast we frakcji organiczno-siarczkowej (50%), stosując procedurę BCR. Jedynie we frakcji pozostałości osadu ściekowego uzyskano podobną zawartość tego metalu, stosując obie procedury (17-18%).

Tabela 2

Zawartości metali ciężkich w chemicznych frakcjach osadu dennego i osadu ściekowego

Table 2

Content of heavy metals in chemical fractions of bottom sediment and sewage sludge

Metal	Frakcja	Zawartość w osadzie dennym wyznaczona				Zawartość w osadzie ściekowym wyznaczona			
		metodą Tessiera		metodą BCR		metodą Tessiera		metodą BCR	
		[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]
Cynk	F1	16,0 ± 1,2	26,6	17,2 ± 0,9	29,9	432 ± 5	16,4	146 ± 4	5,4
	F2	17,8 ± 0,8	29,6	11,5 ± 0,5	20,1	1180 ± 12	44,7	704 ± 7	26,0
	F3	6,8 ± 0,6	11,3	7,7 ± 0,4	13,4	576 ± 4	21,8	1360 ± 9	50,3
	F4	19,6 ± 0,7	32,5	21,0 ± 1,4	36,6	452 ± 7	17,1	494 ± 6	18,3
	Suma	60,2	100	57,4	100	2640	100	2704	100
Miedź	F1	1,3 ± 0,2	30,9	1,1 ± 0,1	25,0	7,2 ± 0,4	2,4	5,1 ± 0,3	1,7
	F2	1,0 ± 0,1	23,8	1,1 ± 0,2	25,0	9,4 ± 0,7	3,1	8,2 ± 0,2	2,7
	F3	0,8 ± 0,1	19,1	0,9 ± 0,1	20,5	234,0 ± 9,0	78,4	248,0 ± 8,0	81,5
	F4	1,1 ± 0,2	26,2	1,3 ± 0,1	29,5	48,0 ± 1,1	16,1	43,1 ± 0,7	14,1
	Suma	4,2	100	4,4	100	298,6	100	304,4	100
Nikiel	F1	5,3 ± 0,3	23,1	6,8 ± 0,3	29,3	66,2 ± 5,0	34,5	60,3 ± 6,1	32,3
	F2	9,2 ± 0,4	40,2	9,7 ± 0,3	41,8	50,7 ± 1,3	26,4	42,4 ± 0,9	22,7
	F3	4,4 ± 0,2	19,2	2,9 ± 0,1	12,5	49,1 ± 0,8	25,6	57,5 ± 2,3	30,7
	F4	4,0 ± 0,3	17,5	3,8 ± 0,2	16,4	26,0 ± 0,5	13,5	26,7 ± 0,4	14,3
	Suma	22,9	100	23,2	100	192,0	100	186,9	100
Ołów	F1	9,4 ± 0,4	45,2	8,3 ± 0,5	39,0	10,4 ± 0,3	10,3	9,8 ± 1,1	9,6
	F2	2,5 ± 0,2	12,0	3,4 ± 0,2	15,9	5,8 ± 0,3	5,7	7,2 ± 0,2	7,0
	F3	1,7 ± 0,2	8,2	2,0 ± 0,1	9,4	4,2 ± 0,2	4,2	7,4 ± 0,3	7,2
	F4	7,2 ± 0,4	34,6	7,6 ± 0,3	35,7	80,5 ± 1,5	79,8	78,1 ± 2,3	76,2
	Suma	20,8	100	21,3	100	100,9	100	102,5	100
Kadm	F1	1,3 ± 0,2	52,0	0,7 ± 0,2	29,2	1,7 ± 0,1	20,8	0,9 ± 0,1	11,8
	F2	0,4 ± 0,1	16,0	0,3 ± 0,1	12,5	3,2 ± 0,3	39,0	1,4 ± 0,2	18,4
	F3	0,3 ± 0,1	12,0	0,6 ± 0,1	25,0	1,1 ± 0,1	13,4	3,7 ± 0,3	48,7
	F4	0,5 ± 0,1	20,0	0,8 ± 0,2	33,3	2,2 ± 0,2	26,8	1,6 ± 0,1	21,1
	Suma	2,5	100	2,4	100	8,2	100	7,6	100
Chrom	F1	0,3 ± 0,1	14,3	0,4 ± 0,1	16,0	3,8 ± 0,2	1,0	4,2 ± 0,4	1,1
	F2	0,5 ± 0,1	23,8	0,4 ± 0,1	16,0	10,6 ± 0,3	2,7	9,2 ± 0,3	2,2
	F3	0,7 ± 0,2	33,3	0,9 ± 0,1	36,0	271,9 ± 4,1	69,8	301,8 ± 9,1	74,3
	F4	0,6 ± 0,1	28,6	0,8 ± 0,1	32,0	103,1 ± 5,2	26,5	91,1 ± 3,2	22,4
	Suma	2,1	100	2,5	100	389,4	100	406,3	100

frakcje: F1 - wymienna i węglanowa, F2 - tlenków Fe i Mn, F3 - organiczno-siarczkowa, F4 - pozostałościowa

W przypadku oznaczania zawartości miedzi i chromu we wszystkich frakcjach osadu dennego oraz osadu ściekowego otrzymano zgodność wyników przy zastosowaniu obu procedur. Natomiast uzyskano różne zawartości niklu i ołowiu we frakcji wymiennie-węglanowej osadu dennego, a także we frakcjach tlenków żelaza i manganu oraz organiczno-siarczkowej osadu ściekowego.

Uzyskiwanie różnych wyników w zależności od zastosowanej procedury potwierdzają też inne badania [4, 7, 11]. Stosowane procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą grupowego wydzielania metali i nie zawsze są selektywne w odniesieniu do poszczególnych metali ciężkich. Przyczynami rozbieżności uzyskanych wyników mogą być zarówno użyte różne ekstrahenty, jak i warunki prowadzenia ekstrakcji (temperatura

i czas). Charakterystykę reagentów wykorzystywanych w procedurach ekstrakcji sekwencyjnej z krytycznym uzasadnieniem ich stosowania przedstawili Gleyzes i in. [6]. Stwierdzili między innymi, że ze względu na różną rozpuszczalność węglanów poszczególnych metali ich uwalnianie może być niecałkowite i kontynuowane w następnym etapie. W procedurze wg Tessiera można tę niedogodność korygować poprzez zastosowanie roztworu octanu sodu o pH = 4,74 i zapewnienie stosunku: materiał - roztwór 1:25, a także przez wydłużenie czasu ekstrakcji. W przypadku frakcji tlenków żelaza i manganu, przy dużej zawartości żelaza, może nastąpić niecałkowite rozpuszczenie tlenków (zaniżenie zawartości metali w tej frakcji) lub mogą być ekstrahowane organiczne kompleksy metali, które pokrywają tlenki żelaza (zawyżenie zawartości). Utleniające reagenty wykorzystywane do ekstrakcji metali ciężkich z frakcji organicznej mogą prowadzić także do utleniania siarczków, stąd też frakcję tę często nazywa się organiczno-siarczkową (wprowadzenie octanu amonu zapobiega readsorpcji uwolnionych jonów metali). Jednak może nie dochodzić do utleniania materii organicznej odpornej na działanie wysokiej temperatury.

Całkowitą zawartość metali ciężkich oznaczoną po mineralizacji badanych osadów dennego i ściekowego mieszaniną stężonych kwasów: azotowego i solnego oraz sumaryczną obliczoną na podstawie oznaczonych ilości w poszczególnych frakcjach chemicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3  
Całkowita zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym i osadzie dennym

Total content of heavy metals in sewage sludge and bottom sediment

Table 3

Materiał	Metal	Zawartość oznaczona po mineralizacji kwasami [mg/kg]	Sumaryczna uzyskana podczas metody Tessiera		Sumaryczna uzyskana podczas metody BCR	
			zawartość [mg/kg]	zgodność [%]	zawartość [mg/kg]	zgodność [%]
Osad denny	Cynk	55,9 ± 2,1	60,2	107,7	57,4	102,7
	Miedź	4,6 ± 0,5	4,2	91,3	4,4	95,6
	Nikiel	21,4 ± 0,3	22,9	107,0	23,2	108,4
	Ołów	22,2 ± 0,4	20,8	93,7	21,3	95,9
	Kadm	2,1 ± 0,2	2,5	119,0	2,4	114,3
	Chrom	2,2 ± 0,3	2,1	95,5	2,5	113,6
Osad ściekowy	Cynk	2863 ± 22	2640	92,2	2704	94,4
	Miedź	309,0 ± 8,1	298,6	96,6	304,4	98,5
	Nikiel	204,2 ± 7,4	192,0	94,1	186,9	91,6
	Ołów	109,1 ± 5,2	100,9	92,6	102,5	94,0
	Kadm	7,7 ± 0,5	8,2	106,5	7,6	98,7
	Chrom	431 ± 11	389,4	90,3	406,3	94,3

Zawartości metali uzyskane po zsumowaniu ich ilości w poszczególnych frakcjach chemicznych osadu dennego i ściekowego, oznaczone zarówno po ekstrakcji procedurą wg Tessiera, jak i BCR, nie różniły się znacząco od oznaczonych po bezpośredniej mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów HNO<sub>3</sub> i HCl. Sumaryczna zawartość cynku, miedzi, niklu i ołowiu w czterech analizowanych frakcjach wynosiła 91-108%, natomiast kadmu i chromu 90-119% całkowitej ich ilości. Świadczy to o poprawności zastosowanej

metodyki badań i wiarygodności uzyskanych wyników [12, 13]. Najlepszą zgodność całkowitej zawartości metali z sumą w poszczególnych frakcjach otrzymano dla ołowiu w osadzie dennym oraz miedzi w osadzie ściekowym.

### Podsumowanie i wnioski

W różnych procedurach ekstrakcji sekwencyjnej frakcje metalu badane w zbliżonych warunkach noszą często różne nazwy. Ważny jest dobór odpowiedniej metody ekstrakcji w zależności od celu prowadzonej analizy specyacyjnej i analizowanych form chemicznych metali ciężkich. Istotne jest również ściśle przestrzeganie warunków prowadzenia ekstrakcji oraz porównywanie wyników uzyskanych przy zastosowaniu do frakcjonowania metali ciężkich tej samej procedury ekstrakcji. Obecnie najczęściej do frakcjonowania metali w osadach ściekowych stosuje się metodę BCR, natomiast w osadach dennych procedurę Tessiera z różnymi modyfikacjami.

### Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na badania statutowe BS-PB-402-301/11.

### Literatura

- [1] Rao CRM, Sahuquillo A, Lopez Sanchez JF. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut.* 2008;189:291-333. DOI: 10.1007/s11270-007-9564-0.
- [2] Świetlik R, Trojanowska M. Efektywność i selektywność odczynników wykorzystywanych do chemicznego frakcjonowania metali ciężkich w stałych próbkach środowiskowych. *Monitoring Środ. Przyr.* 2009;10:35-44. [www.monitoringsrodowiskaprzyrodniczego.pl/numery/numer-10-2009/](http://www.monitoringsrodowiskaprzyrodniczego.pl/numery/numer-10-2009/).
- [3] Tessier A, Campbell PG, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.* 1979;51:844-851. DOI: 10.1021/ac50043a017.
- [4] Sutherland RA, Tack FMG. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soil SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Adv Environ Res.* 2003;8:37-50. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00144-2.
- [5] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Barahona E, Lachica M, Ure AM, et al. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J Environ Monit.* 2000;2:228-233. DOI:10.1039/b0011496f.
- [6] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC-Trend Anal Chem.* 2002;21:451-467. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00603-9.
- [7] van Hullebusch ED., Utomo S., Zandvoort MH, Lens PNL. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta.* 2005;65:549-558. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.07.024.
- [8] Babel S, del Mundo Dacera D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Manage.* 2006;26:988-1004. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.09.017.
- [9] Szumska M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochr Środow. Zasobów Natur.* 2009;41:42-63. [www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr41/nr41\\_4.pdf](http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr41/nr41_4.pdf).
- [10] Hulanicki A. *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*, Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [11] Nemat K, Abu Bakar NK, Abas MR, Sobhanzadeh E, Low KH. Comparison of unmodified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environ Monit Assess.* 2011;176:313-320. DOI: 10.1007/s10661-010-1584-3.

- [12] Walter I, Martinez F, Cala V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environ Pollut.* 2006;139:507-514. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.05.020.
- [13] Chen M, Li X, Yang Q, Zeng G, Zhang Y, Liao D, et al. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *J Hazard Mater.* 2008;160:324-329. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.036.

## **FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS AND SEWAGE SLUDGES USING SEQUENTIAL EXTRACTION**

Department of Chemistry, Water and Wastewater Technology, Faculty of Environmental Engineering and Biotechnology, Czestochowa University of Technology, Czestochowa

**Abstract:** Comparison of heavy metal (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr) fractionation methods was done. Two different sequential extraction methods were investigated: Tessier, and BCR method. For the experiment following materials were used: sewage sludge were collected from mechanical-biological municipal wastewater treatment plant located in Czestochowa, and bottom sediment from the Poraj Reservoir. After results comparison, it was stated that content of particular chemical forms of heavy metals in total amount in sewage sludge and bottom sediment vary depending on used extraction method. Also in sewage sludge and bottom sediment cadmium concentrations measured in exchangeable-carbonate, in organic-sulfide, and in residual (insoluble compounds) fractions after extraction according to Tessier method, did not equal to values obtained after use of BCR extraction method. This also applied to zinc and lead concentrations in iron and manganese oxides fraction. The discrepancy between the results could be explained with both: used extractants, and extraction conditions (different reagents, temperature, and time). The results point out how important is the choice of a proper extraction method depending on the aim of speciation analysis but also depending on the analyzed chemical forms of heavy metals.

**Keywords:** heavy metals, sequential extraction procedures, bottom sediment, sewage sludge