

WPŁYW PRZYGOTOWANIA PRÓBEK NA WYNIK FRAKCJONOWANIA CHEMICZNEGO CHROMU W OSADACH RZECZNYCH ZANIECZYSZCZONYCH ŚCIEKAMI GARBARSKIMI

Marzena Trojanowska¹, Ryszard Świetlik¹

¹ Katedra Ochrony Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, e-mail: m.trojanowska@uthrad.pl

STRESZCZENIE

Fracjonowanie chemiczne jest powszechnie stosowane do oceny mobilności i biodostępności metali ciężkich obecnych w stałych próbkach środowiskowych. Choć wynik frakcjonowania chemicznego może być determinowany sposobem przygotowania próbek do badań, w przypadku prac dotyczących oceny środowiskowych skutków zanieczyszczenia chromem to zagadnienie jest często niedoceniane. Celem tych badań była ocena wpływu sposobów przygotowania próbek na wyniki frakcjonowania chemicznego chromu zdeponowanego w osadach rzecznych zanieczyszczonych ściekami garbarskimi. Uwagę skoncentrowano na ocenie wpływu suszenia i rozdrobnienia osadów. Frakcjonowanie prowadzono zgodnie z procedurą Tessiera, umożliwiającą podział zawartości chromu na pięć frakcji o różnej mobilności i biodostępności (jonowymienną, węglanową, tlenkową, organiczną i pozostałą). Wykazano, że rozdrabnianie osadów nie jest właściwym sposobem przygotowania próbek do badań ponieważ zmienia znacząco wyniki frakcjonowania i tym samym może prowadzić do błędnej oceny mobilności i biodostępności chromu zdeponowanego w osadach rzecznych. Suszenie osadów w zakresie temperatur 20–105 °C nie zmienia pierwotnej dystrybucji chromu między fazy biogeochemiczne.

Słowa kluczowe: chrom, osad rzeczny, frakcjonowanie chemiczne, przygotowanie próbek.

THE EFFECT OF SAMPLE PRETREATMENT ON THE RESULT OF CHEMICAL FRACTIONATION OF CHROMIUM IN RIVER SEDIMENTS CONTAMINATED WITH TANNERY SEWAGE

ABSTRACT

Chemical fractionation is generally used to assess the mobility and bioavailability of heavy metals present in solid environmental samples. Although fractionation results are determined by sample pretreatment methods, authors of publications usually disregard this issue and study exclusively the distribution of metals among biogeochemical phases. The aim of this work was to assess the effect of preparation of samples on results of chemical fractionation of chromium deposited in river sediments contaminated with tannery wastes. Attention was focused on the evaluation of the effect of drying and grinding of sediments. Fractionation was carried out according to the procedure of Tessier which makes it possible to divide total chromium content into five fractions of different mobility and bioavailability (ion-exchange, carbonate, oxide, organic and residual fractions). It has been found that sediment grinding is not an appropriate method of sample pretreatment, because it significantly changes fractionation results and thus it can lead to an incorrect assessment of mobility and bioavailability of chromium deposited in river sediments. Drying of the sediments at a range of 20–105 °C does not change the original distribution of chromium among biogeochemical phases.

Keywords: chromium, sediment, chemical fractionation, sample pretreatment.

WSTĘP

Fracjonowanie chemiczne jest powszechnie stosowane w badaniach jakości środowiska, przede wszystkim do oceny mobilności i biodostępności metali ciężkich obecnych w glebach, osadach dennych oraz odpadach stałych. W okresie ostatnich 25 lat w bazie bibliograficznej Scopus zostało zarejestrowanych 830 publikacji, które w tytule, słowach kluczowych lub streszczeniu zawierają słowa *chromium* oraz *fractionation*. Blisko 270 publikacji dotyczy frakcjonowania chromu w glebach, 170 – w odpadach, natomiast 200 w osadach dennych. Autorzy tych prac zazwyczaj koncentrują swą uwagę na wyborze procedury frakcjonowania, pomijając zagadnienie wpływu przygotowania próbek na wyniki badań dystrybucji chromu między fazy biogeochemiczne. Frakcjonowaniu poddawane są próbki świeże, mrożone, liofilizowane oraz suszone w różnych temperaturach (20 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 105 °C, 110 °C) [Fernandez and Nayak 2015, Lasheen and Ammar 2009; Massolo et al. 2012, Medici et al. 2011, Pandey et al. 2014, Świetlik i Trojanowska 2016]. Blisko połowa publikacji (45%) dotyczy frakcjonowania chromu prowadzonego na osadach dennych suszonych w temperaturze pokojowej, a 30% publikacji – osadów suszonych w temperaturze podwyższonej. Znacznie rzadziej badane są próbki zamrażane (12%) [ostatnio Davutluoglu et al. 2011, Sakan et al. 2013] lub liofilizowane (ok. 13%) [ostatnio Islam et al. 2015].

Pobieranie i przygotowanie próbek do badań zawsze związane jest z naruszeniem równowagi chemicznej, charakterystycznej dla danego układu środowiskowego. Zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH i temperatury mogą prowadzić do zmian składu chemicznego próbki, a w konsekwencji do zmian udziału poszczególnych frakcji chemicznych metali [Bordas et al. 1998; Long et al. 2009; Namieśnik i in., 2000, Tack et al. 2006, Zhang et al. 2001]. W celu ograniczenia możliwych zmian zalecane jest krótkoterminowe przechowywanie wilgotnych próbek w stanie schłodzonym (1–4 °C) lub zamrożonym [Kersten and Förstner 1987, Pérez et al. 2004, Rapin et al. 1986]. Spowolnieniu ulegają wówczas przemiany wywołane aktywnością mikroorganizmów [Bordas and Bourg 1998, Kersten 2002, Rapin et al. 1986]. Nie zaobserwowano zmian pierwotnej dystrybucji chromu po frakcjonowaniu prowadzonym na osadach aerobowych, przechowywanych w stanie zamrożonym [Rapin

et al. 1986]. Istnieją jednak doniesienia, że przechowywanie próbek w stanie schłodzonym, a nawet zamrożonym, nie zapewnia stabilności oznaczanych chemicznych frakcji metali [Grey and McLaren 2003], szczególnie dotyczy to osadów anaerobowych [Gomez Ariza et al. 2000, Rapin et al. 1986, Thomson et al. 1980].

W przypadku osadów aerobowych zalecane jest suszenie próbek na powietrzu w temperaturze pokojowej [Bordas and Bourg 1998, Rapin et al. 1986; Thomson et al. 1980]. Są jednak doniesienia, że w tych warunkach próbka też może nie być stabilna [Davidson et al. 1999, Kersten 2002, Pérez et al. 2004, Zhang et al. 2001].

Postępowaniem zdecydowanie niewłaściwym jest suszenie na powietrzu anaerobowych osadów dennych [Bordas and Bourg 1998, Rapin et al. 1984]. Kontakt próbki z tlenem atmosferycznym może bowiem powodować tworzenie nowych faz mineralnych (np. tlenkowych), oraz przyspieszać utlenianie Fe(II) i Mn(II). Na skutek tych procesów obserwuje się zwiększenie udziału metali (w tym również chromu), związanych z tlenkami i hydroksotlenkami Fe(III) i Mn(III/IV), przy jednoczesnym spadku udziału frakcji jonowymiennej i węglanowej [Bordas and Bourg 1998, Kersten and Förstner 1986, Rapin et al. 1998, Thomson et al. 1980, Wang et al. 2002]. Zachodzący w obecności tlenu proces utleniania siarczków może być przyczyną uwalniania metali związanych z fazą siarczkową, co w konsekwencji może prowadzić do wzrostu udziału frakcji bardziej labilnych.

Suszenie próbek (szczególnie anaerobowych) na powietrzu w podwyższonych temperaturach (np. 60 °C, 100 °C) też nie jest zalecane, ponieważ w takich warunkach proces utleniania Fe(II), Mn(II) i siarczków zachodzi znacznie szybciej niż w temperaturze pokojowej [Bordas and Bourg 1998, Kersten and Förstner 1986, Ure and Davidson 2002, Zhang et al. 2001]. Zmiany wywołane suszeniem mogą być tym wyraźniejsze, im wyższa jest temperatura suszenia próbki [Rapin et al. 1986, Tack and Verlo 1993, Thomson et al. 1980, Zhang et al. 2001].

Suszenie próbek w wysokich temperaturach (np. 250°C) sprzyja rozkładowi węglanów oraz przemianom amorficznych tlenków Fe(III) w formy krystaliczne – trudniej roztwarzalne [Obrador et al. 2001, Tack and Verlo 1996]. Z tego względu uwalnianie metali początkowo związanych z fazą tlenkową może zachodzić dopiero podczas lęgowania frakcji pozostałej. Wysoka temperatura

może powodować też częściowy rozkład substancji organicznej i w konsekwencji prowadzić do zmniejszenia udziału frakcji organicznej metali [Obrador et al. 2001, Tack and Verlo 1993].

Według niektórych autorów stabilność analityków można osiągnąć przez liofilizację próbki [Bordas and Bourg 1998]. Są jednakże doniesienia, że proces liofilizacji również może zmieniać pierwotną dystrybucję chromu i innych metali [Kersten i Förstner 1986, Rapin et al. 1986].

Biorąc pod uwagę wnioski płynące z lektury publikacji dotyczących frakcjonowania chemicznego metali ciężkich najważniejsze wydaje się frakcjonowanie metali bezpośrednio po pobraniu próbki [Claf et al. 2010; Gray and McLaren 2003, Wang et al. 2001, Zhang et al. 2001]. Takie rozwiązanie jest jednak kłopotliwe i nie zawsze możliwe do wykonania.

Ważnym parametrem determinującym wyniki frakcjonowania chemicznego metali jest też rozmiar ziaren minerału [Suárez Muñoz et al. 2015]. Blisko 90% publikowanych prac dotyczy osadów przesianych przez sita o określonej średnicy oczek (np. 63 μm , 75 μm , 105 μm , 150 μm , 1 mm lub 2 mm) [Dhanakumar et al. 2013, Liu et al. 2009, Oyeyiola et al. 2014, Pandey et al. 2015, Sungur et al. 2014; Świetlik i Trojanowska 2016, Zhang et al. 2015] oraz rozdrobionych poprzez mielenie lub rozcieranie w moździerzu [Davutluoglu et al. 2011, Medici et al. 2011]. Sitowe frakcjonowanie próbek naturalnych prowadzi do uzyskania frakcji o zróżnicowanych wielkościach ziaren i powierzchni właściwej. We frakcji drobnoziarnistej, o dużej powierzchni właściwej, zawartość metali jest znacznie większa niż we frakcji gruboziarnistej [Horowitz and Elrick 1987, Frankowski i in. 2005, Stone and Drappo 1986]. Drobna frakcja osadów dennych ($\leq 63 \mu\text{m}$), reprezentująca najbardziej mobilną część systemów rzecznych, jest fazą najbardziej aktywną chemicznie [Zhang et al., 2002, Dassenakis et al. 2003] i najlepiej odzwierciedla stopień zanieczyszczenia osadów dennych [Davutluoglu et al. 2011, Thomas et al. 1994].

W przypadku frakcjonowania chromu ponad 80% publikacji dotyczy próbek rozdrobionych i jednocześnie przesianych, a jedynie ok. 10 % publikacji – osadów nierozdrobionych ale przesianych. Stosunkowo rzadko używane są próbki osadów dennych, które nie zostały rozdrobione ani przesiane (ok. 5%). Autorzy tych prac najczęściej nie podają uzasadnienia dla wybranego sposobu przygotowania próbek.

Studia literaturowe wykazały, że spośród różnych metod przygotowania próbek do badań, w zasadzie żadna nie gwarantuje zachowania pierwotnej, biogeochemicznej dystrybucji metali [Bordas and Borug 1998, Claf et al. 2010, Gray and McLaren 2003, Száková et al. 2010, Zhang et al. 2001]. Krytycznymi elementami procesu przygotowania próbek osadów dennych do frakcjonowania chemicznego metali śladowych jest niewątpliwie suszenie próbki i rozdrabnianie próbki. Jak podano wcześniej, autorzy zazwyczaj nie podają uzasadnienia dla obranego sposobu przygotowania próbek do badań frakcjonowania chemicznego metali. Zagadnienie nie byłoby warte podniesienia, gdyby nie fakt, że niewłaściwie wybrany sposób przygotowania próbki może prowadzić do błędnej oceny ich biodostępności i mobilności [Száková et al. 2010], a tym samym prognozy zagrożeń środowiskowych.

Celem naszych badań było dokonanie oceny wpływu suszenia i rozdrobnienia osadów rzecznych zanieczyszczonych ściekami garbarskimi na wyniki frakcjonowania chromu.

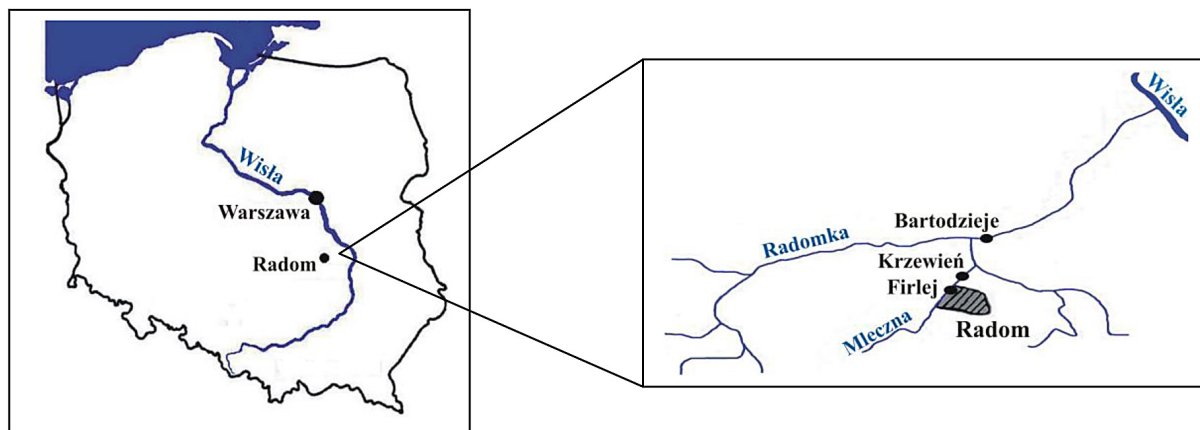
MATERIAŁ I METODY

Pobieranie i przygotowanie próbek

Do badań wykorzystano osady denne pobrane z rzek przepływających przez region radomski, będący od dziesięcioleci jednym z krajowych centrów przemysłu garbarskiego [Świetlik, 2001]. Próbki osadów pochodziły z dwóch rzek: Radomki, będącej lewobrzeżnym dopływem Wisły, oraz z Mleczonej, która jest prawobrzeżnym dopływem Radomki. Rzeka Mleczna jest odbiornikiem oczyszczonych i nieoczyszczonych ścieków garbarskich. Próbki pobrano w dwóch miejscowościach: Firlej (MF) – przed kolektorem garbarskim, oraz Krzewień (MK) – za kolektorem garbarskim. Osad rzeczny z Radomki pobrano w miejscowości Bartodzieje (RB), około 2,5 km za ujściem rzeki Mleczonej (rys. 1).

Próbki pobierano z wierzchniej warstwy osadu dennego w strefie nurtu, do głębokości 5 cm. W założeniu pobrane próbki nie w pełni miały cechy osadów aerobowych.

Bezpośrednio po pobraniu z osadów odsączano wodę, wykorzystując do tego celu układ do sączenia próżniowego, po czym próbki przesiewano na mokro przez sito nylonowe o średnicy oczek $<1 \text{ mm}$ w celu usunięcia kamieni i frag-



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek osadów rzecznych
Fig. 1. River sediment collection sites

mentów roślin, a następnie dzielono na trzy części, które (I) – zamrażano do temperatury -20 ± 2 °C; (II) – suszono w temperaturze pokojowej (20 ± 2 °C) do stałej masy; oraz (III) – suszono w temperaturze 105 ± 2 °C do stałej masy. Wyszuszone osady rozdrabniano w laboratoryjnym młynku wibracyjnym, wyposażonym w korundową misę mielącą (typ LMW-S Testchem), aż do uzyskania frakcji ziarnowej ≤ 120 μm .

Rozdrobnione i nierozdrobnione próbki osadów przechowywano w temperaturze pokojowej, w zamkniętych pojemnikach z tworzywa sztucznego, bez dostępu światła.

Badaniom poddawano osady (I) nierozdrobnione, przechowywane w stanie zamrożonym; (II) osady suszone w temperaturze pokojowej – nierozdrobnione; (III) osady suszone w temperaturze pokojowej – rozdrobnione oraz (IV) osady suszone w temperaturze 105 °C – rozdrobnione. Osady zamrożone przed frakcjonowaniem rozmrażano w temperaturze pokojowej, przy czym do badań pobierano próbki mokre, w których dodatkowo oznaczano zawartość wilgoci.

Frakcjonowanie chemiczne chromu

Frakcjonowanie chemiczne chromu prowadzono zgodnie z procedurą Tessiera et al. [1979]:

1. F(1) – frakcja jonowymienna: próbki osadu o masie 1,00 g (odważone z dokładnością do 0,0002 g) umieszczano w probówkach typu Falcon (poj. 50 mL), dodawano 8 mL 1 M MgCl_2 (pH 7) i wytrząsano 1 h w temperaturze pokojowej. Po ekstrakcji osad wirowano (10000 obr/min) przez 30 min, supernatant przenoszono pipetą do zamykanej probówki

i przechowano w stanie schłodzonym (4 °C) do czasu wykonania analizy; osad płukano wodą dejonizowaną (20 mL) wytrząsając przez 30 min, a następnie wirowano (10000 obr/min, 30 min). Po oddzieleniu wody płuczającej osad pozostawiano do następnego etapu;

2. F(2) – frakcja węglanowa: do osadu z etapu poprzedniego dodawano 8 mL 1 M NaOAc o pH 5 (AcOH) i wytrząsano przez 5 h w temperaturze pokojowej. Dalej postępowano jak w etapie pierwszym;
3. F(3) – frakcja tlenkowa: osad z etapu poprzedniego zalewano 20 mL 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 25% CH_3COOH i wytrząsano 6 h w temperaturze 96 ± 2 °C. Dalej postępowano jak w etapie pierwszym.
4. F(4) – frakcja organiczna: osad z etapu poprzedniego zadawano 5 mL 30% H_2O_2 o pH 2 (HNO_3) i 3 mL 0,02 M HNO_3 , po czym ogrzewano wytrząsając przez 2 h w temperaturze 85 ± 2 °C. Następnie dodawano ponownie 30% H_2O_2 (3 mL) i ogrzewano przez kolejne 3 h. Zawartość kolb chłodzono, dodawano 5 mL 3,2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w 20% HNO_3 , uzupełniano wodą do ok. 20 mL i wytrząsano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Osad oddzielano od roztworu sącąc próbkę do kolby o pojemności 25 mL i uzupełniono wodą do kreski; próbki przechowywano w stanie schłodzonym (4 °C) do czasu wykonania analizy.
5. F(5) – frakcja pozostała: obliczano z różnicy pomiędzy pseudo-całkowitą zawartością chromu a sumą frakcji: $F(1) + F(2) + F(3) + F(4)$.

Badania prowadzono zawsze dla trzech równoległych próbek określonego osadu rzecznego.

Oznaczenie metali

W badanych osadach rzecznych oznaczono pseudo-całkowitą zawartość chromu („środowiskowo biodostępną”) oraz pierwiastków matrycowych fazy węglanowej i tlenkowej (Ca, Fe i Mn). W tym celu próbki osadów mineralizowano w warunkach umożliwiających przeprowadzenie do roztworu składników pozakrzemianowych. Rozkład prowadzono w mineralizatorze mikrofalowym (Milestone typ MLS 1200 Mega). W zamykanych naczyniach teflonowych umieszczano 0,50 g próbki osadów (odważanych z dokładnością do 0,0002 g), które zadawano 5 mL stęż. HNO₃ i 1 mL 30% H₂O₂. Stosowano sześciostopowy program pracy mineralizatora mikrofalowego: 1) 250 W, 6 min; 2) 0 W, 1 min; 3) 400 W, 6 min; 4) 650 W, 6 min; 5) 250 W, 6 min; 6) wentylacja, 5 min.

Mineralizaty sączono w celu oddzielenia krzemionki, przenoszono ilościowo do kolb miarowych (poj. 50 mL) i uzupełniano wodą do kreski. Roztwory przechowywano w stanie schłodzonym (4 °C) do czasu wykonania analizy.

Metale oznaczano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej za pomocą spektrometru AAS – 3100 Perkin Elmer z atomizacją płomieniową (F-AAS). Do kalibracji wykorzystano metodę krzywej wzorcowej.

Poprawność frakcjonowania chromu weryfikowano stosując certyfikowany materiał referencyjny BCR-701. Wartości certyfikowane i oznaczone dla frakcji F(1)-Cr, F(2)-Cr i F(3)-Cr w badanym osadzie dennym wykazują dobrą zgodność (tabela 1). Odzysk dla poszczególnych frakcji wynosił: F(1)-Cr – 3,1%, F(2)-Cr – 4,8% dla F(3)-Cr – 4,2%, średnio 4,0%.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Charakterystyka próbek

Wszystkie próbki charakteryzowały się podniesionym poziomem chromu (28,7 – 205 mg/kg) wobec lokalnego tła środowiskowego – 1,2 mg/kg (tab. 2). Najwyższe stężenie Cr ($I_{geo} > 5$) miał osad pobrany z rzeki Mlecznej w miejscowości Firlej (205 ± 21 mg/kg), wysokie stężenie miał też osad pobrany w Krzewieniu (MK – 122 ± 8 mg/kg). Mniej zanieczyszczony chromem ($I_{geo} = 3,7$) był osad pobrany z rzeki Radomki (RB – 28,7 ± 1,9).

Badane próbki wykazywały też zróżnicowane zawartości wapnia i manganu jako pierwiastków matrycowych. Stężenie Ca mieściło się w zakresie od 898 do 3130 mg/kg, natomiast manganu od 27,9 do 134 mg/kg (tabela 2). Stężenie żelaza było zbliżone we wszystkich próbkach i utrzymywało się na poziomie od 2000–3000 mg/kg. Zbliżona też była zawartość węgla organicznego 1,2–3,0 mg/g. Zawartość frakcji jonowymiennej we wszystkich próbkach była poniżej 0,45 mg/kg (granica wykrywalności).

Ocena wpływu przygotowania próbek na frakcjonowanie Cr

W pracy dokonano oceny wpływu najczęściej stosowanych sposobów przygotowania osadów rzecznych na wyniki frakcjonowania chemicznego chromu. Badania skoncentrowano na ocenie wpływu warunków suszenia próbek i rozdrobnienia na wyniki frakcjonowania Cr pochodzącego z przemysłu garbarskiego. Z uwagi na możliwość zmiany składu osadów wywołanej kontaktem próbki z tlenem atmosferycznym, w pracy doko-

Tabela 1. Certyfikowane i oznaczone zawartości frakcji chromu w materiale referencyjnym (BCR 701)

Table 1. Certified and measured contents of chromium fractions in reference material (BCR 701)

| Forma chromu | Oznaczona zawartość ¹⁾ Cr [mg/kg] | Certyfikowana zawartość Cr [mg/kg] |
|--|---|---------------------------------------|
| F(1)-Cr – frakcja węglanowa (z jonowymienną) | 2,19 ± 0,25 | 2,26 ± 0,16 |
| F(2)-Cr – frakcja tlenkowa | 43,5 ± 1,7 ²⁾ | 45,7 ± 2,0 |
| F(3)-Cr – frakcja organiczna | 149 ± 4 | 143 ± 7 |
| F(4)-Cr – frakcja pozostała | – | 62,5 ± 7,4 ⁴⁾ |
| Cr-og. | 259 ± 18 ³⁾ | 272 ± 20 ⁴⁾ |

1) Wyniki podano dla wartości średnich (n=6) ± odchylenie standardowe, P = 95%.

2) Do uwalniania frakcji tlenkowej chromu użyto zmodyfikowaną procedurę SM&T (0,5 M NH₂OH·HCl, pH 1,5) stosowaną przez producenta BCR-701.

3) Zawartość pozakrzemianowa.

4) Wartość podana przez producenta jako niecertyfikowana.

Tabela 2. Zawartość metali (pseudo-całkowita) oraz węgla organicznego w próbkach osadów rzecznych (w tabeli podano wartość średnią ($n=3$) \pm odchylenie standardowe, $P = 95\%$)

Table 2. Content of metals (pseudo-total) and organic carbon in river sediment samples (mean value ($n=3$) \pm standard deviation, $P = 95\%$)

| Próbka | Metale [mg/kg] | | | | C-org. [mg/g] | I_{geo} | I_{geo} klasa | Stopień zanieczyszczenia osadu |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------------|--------------------------------|
| | Cr | Ca | Fe | Mn | | | | |
| MF | 205 \pm 21 | 3130 \pm 220 | 2390 \pm 110 | 27,9 \pm 1,5 | 2,4 \pm 0,02 | 6,5 | 6 | ekstremalnie |
| MK | 122 \pm 8 | 1870 \pm 20 | 2315 \pm 50 | 31,2 \pm 1,7 | 3,0 \pm 0,02 | 5,8 | 6 | ekstremalnie |
| RB | 28,7 \pm 1,9 | 898 \pm 85 | 2800 \pm 60 | 134 \pm 3 | 1,2 \pm 0,01 | 3,7 | 4 | mocno |

nano oceny wpływu suszenia osadów na powietrzu w temperaturze pokojowej (20 ± 2 °C) oraz temperaturze wyższej (105 ± 2 °C) na pierwotną dystrybucję chromu. Wpływ rozdrobnienia osadów na wyniki frakcjonowania oceniono badając próbki mielone i nierozdrobnione.

Osady zamrożone (nierozdrobnione) traktowano jako próbki odniesienia dla osadów suszonych w temperaturze pokojowej. Natomiast wpływ podwyższonej temperatury suszenia na wyniki frakcjonowania Cr dla rozdrobnionych osadów rzecznych oceniano odnosząc się do wyników uzyskanych dla osadów suszonych w temperaturze pokojowej.

Zgodnie z oczekiwaniem, wyniki oznaczeń pseudo-całkowitej zawartości chromu w odmiennie przygotowanych próbkach nie wykazywały różnic istotnych statystycznie (rys. 2), co zapewne jest wynikiem braku mierzalnych ilości chromu okludowanego w ziarnach badanych osadów.

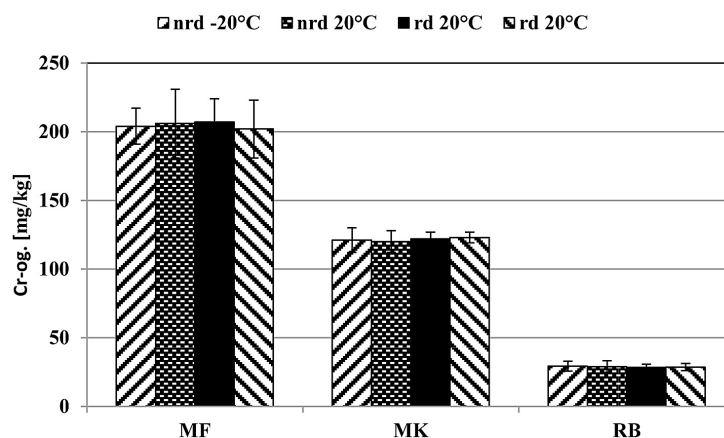
Suszenie osadów na powietrzu w temperaturze 20 ± 2 °C (nierozdrobnionych) również nie prowadziło do wyraźnych zmian ilości chromu uwalnianego zarówno z fazy węglanowej,

tlenkowej jak i organicznej (rys. 3, 4 i 5). Zawartości poszczególnych frakcji Cr oznaczone w próbkach suszonych w temperaturze pokojowej były analogiczne do zawartości oznaczonych w próbkach zamrożonych.

Kontakt próbki z tlenem atmosferycznym również nie powodował zmian wyników frakcjonowania chromu, wywołanych możliwymi procesami utleniania np. Fe(II), Mn(II) czy siarczków.

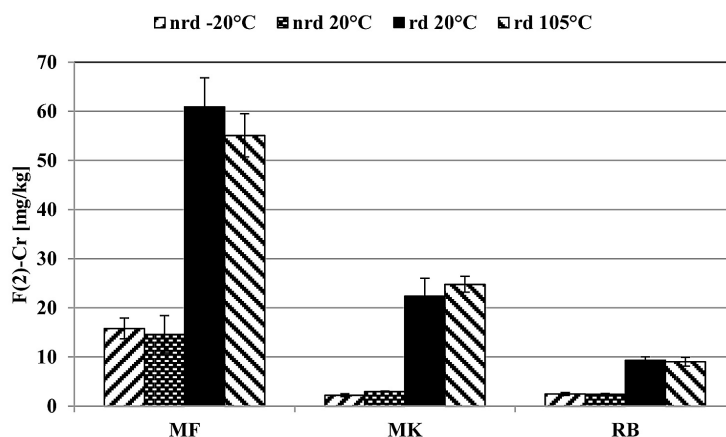
Nawet suszenie w temperaturze podwyższonej (105 ± 2 °C), które mogło przyspieszać procesy utleniania zarówno pierwiastków matrycowych fazy tlenkowej jak i siarczków, nie prowadziło do istotnych zmian udziału poszczególnych frakcji chromu w badanych osadach. Na każdym etapie ekstrakcji sekwencyjnych zawartość chromu uwalniania z próbki suszonej w temperaturze 105 °C odpowiadała zawartości chromu ługowanej z osadu suszonego w temperaturze pokojowej (rys. 5).

Wyraźny wpływ na wyniki frakcjonowania chromu, obecnego w osadach rzecznych zanieczyszczonych ściekami garbarskimi, miało natomiast rozdrobnienie osadów rzecznych (rys. 3



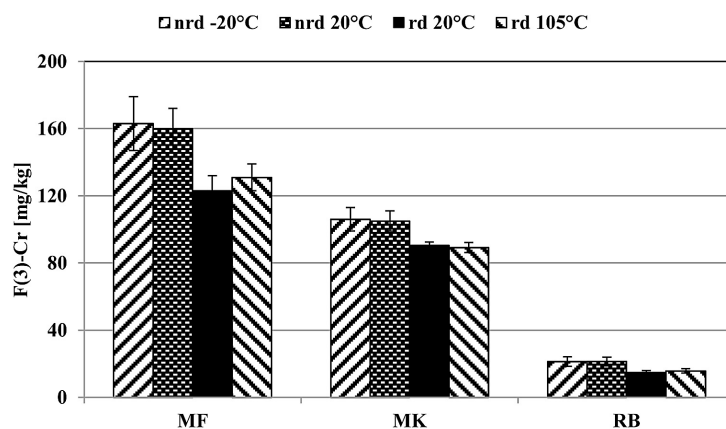
Rys. 2. Wpływ przygotowania próbek na pseudo-całkowitą zawartość chromu w osadach dennych (nrd – osad nierozdrobniony, rd – osad rozdrobniony)

Fig. 2. Effect of sample pretreatment on pseudo-total chromium content in bottom sediments (nrd – unground sediment, rd – ground sediment)



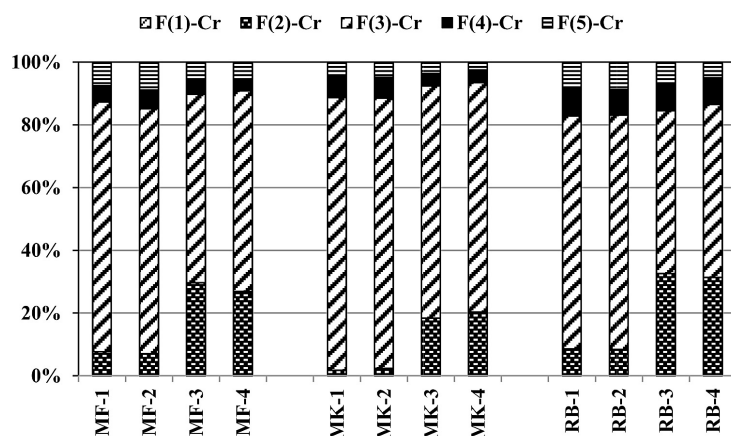
Rys. 3. Wpływ warunków przygotowania próbek na oznaczaną zawartość frakcji węglanowej chromu (nrd – osad nierozdrobniony, rd – osad rozdrobniony)

Fig. 3. Effect of sample pretreatment conditions on content of carbonate fraction of chromium being determined (nrd – unground sediment, rd – ground sediment)



Rys. 4. Wpływ warunków przygotowania próbek na oznaczaną zawartość frakcji tlenkowej chromu (nrd – osad nierozdrobniony, rd – osad rozdrobniony)

Fig. 4. Effect of sample pretreatment conditions on content of oxide fraction of chromium being determined (nrd – unground sediment, rd – ground sediment)



Rys. 5. Wpływ warunków przygotowania próbek osadów rzecznych na wyniki chemicznego frakcjonowania chromu: 1 – próbki zamrożone, nierozdrobnione; 2 – suszone w temp. 20 °C, nierozdrobnione; 3 – suszone w temp. 20 °C, rozdrobnione; 4 – suszone w temp. 105 °C, rozdrobnione

Fig. 5. Effect of conditions of pretreatment of river sediment samples on chromium chemical fractionation results: 1 – frozen unground samples; 2 – dried at 20 °C, unground; 3 – dried at 20 °C, ground; 4 – dried at 105 °C, ground

i 4). Dla osadów rozdrobnionych obserwowano aż 4–10 krotny wzrost wydajności uwalniania chromu z fazy węglanowej. Zwiększenie udziału frakcji węglanowej pociągało za sobą spadek udziału frakcji tlenkowej chromu (rys. 5), przy czym sumaryczna zawartość frakcji węglanowej chromu i frakcji tlenkowej chromu dla próbek rozdrobnionych i nierozdrobnionych była stała. W przypadku badanych osadów, zanieczyszczonych ściekami garbarskimi, udział frakcji węglanowej chromu w próbkach nierozdrobnionych utrzymywał się zaledwie na poziomie kilku procent ogólnej zawartości Cr (2,4–8,7%), natomiast po zmieleniu udział tej formy wyraźnie się zwiększał i stanowił już od 18% do 33% (rys. 3). Większy udział frakcji węglanowej Cr dla próbek rozdrobnionych podają też inni autorzy: Jain et al. [2008] – ok. 30%, Li et al. [2007] – 24%, Islam et al. [2015] – 27%; Hajebi and Basavarajappa [2013] – 23%, Fytianos and Lourantou [2004] – 20%, podczas gdy dla próbek nierozdrobnionych udział frakcji biodostępnych utrzymywał się również na poziomie kilku procent ogólnej zawartości chromu [Fernandez and Nyak 2015, Oyeyiola et al. 2011, Venkatramanan et al. 2015].

Można zatem przyjąć, że rozdrobnienie osadów umożliwiło łatwiejszy dostęp 1 M CH₃COONa (pH 5) do składników próbki znajdujących się w miejscach trudnodostępnych np. w porach i w szczelinach ziaren, a także do składników pokrytych „filmem” odpornym na działanie łagodnych odczynników, znajdujących się pod powłoką np. tlenkową lub polimerową, organiczną [Horowitz and Elrick 1987]. W rezultacie udział form biodostępnych (frakcja F(1) + F(2)) okazał się kilka razy większy dla próbek rozdrobnionych niż dla próbek nierozdrobnionych. Użycie tych wyników do prognozowania jakości środowiska wodnego zanieczyszczonego chromem doprowadzi niewątpliwie do znacznego przeszacowania zagrożenia.

Podsumowując należy zaznaczyć, że rozdrabnianie osadów, które w założeniu ma ułatwiać zapewnienie homogeniczności próbki, należy stosować bardzo rozważnie w badaniach środowiskowych osadów zanieczyszczonych chromem. Poprawianie parametrów analitycznych procedury chemicznego frakcjonowania chromu nie może bowiem prowadzić do wyników nie odzwierciedlających jego właściwości w warunkach naturalnych.

WNIOSKI

1. Rozdrabnianie osadów rzecznych ułatwia ekstrakcję chromu z fazy węglanowej, i tym samym zmienia wyniki frakcjonowania chemicznego chromu, zdeponowanego w osadach zanieczyszczonych ściekami garbarskimi.
2. Proces suszenia zanieczyszczonych osadów rzecznych na powietrzu nie zmienia pierwotnej dystrybucji chromu między fazy biogeochemiczne.
3. Rozdrabnianie osadów nie jest właściwym sposobem przygotowania próbek do badań mających na celu prognozowanie zagrożeń środowiskowych wywołanych zanieczyszczeniem osadów rzecznych chromem.

BIBLIOGRAFIA

1. Bordas F., Bourg A. 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water, Air and Soil Pollution*, 103, 137–149.
2. Claff S.R., Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T. 2010. Effect of sample pretreatment on the fractionation of Fe, Cr, Ni, Cu, Mn, and Zn in acid sulfate soil materials. *Geoderma*, 159, 156–164.
3. Dassenakis M., Andrianos H., Depiazzi G., Konstantas A., Karabela M., Sakellari A., Scoullou M. 2003. The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, The case of Euvoikos Gulf. Greece. *Applied Geochemistry*, 18, 781–794.
4. Davidson C.M., Wilson L.E. and Ure A.M. 1999. Effect of sample preparation on the operational speciation of cadmium and lead in fresh sediment. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 134–136.
5. Davutluoglu O.I., Seckin G., Ersu C.B., Yilmaz T. and Sari B. 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92, 2250–2259.
6. Dhanakumar S., Murthy K.R., Solaraj G. and Mohanraj R. 2013. Heavy-metal fractionation in surface sediments of the Cauvery River Estuarine Region, Southeastern Coast of India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65, 14–23.
7. Fernandes M.C., Nayak G.N. 2015. Speciation of metals and their distribution in tropical estuarine mudflat sediments, southwest coast of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 68–75.

8. Frankowski M., Sobczyński T. and Ziola A. 2005. The effect of grain size structure on the content of heavy metals in alluvial sediments on the Odra River. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, (Suppl. V), 81–86.
9. Fytianos K., Lourantou A. 2004. Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environment International*, 30, 11–17.
10. Gómez Ariza J.L., Giráldez I., Sánchez-Rodas D. and Morales E. 2000. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *The Science of the Total Environment*, 246, 271–283.
11. Grey C.W., McLaren R.G. 2003. Effects of air drying or sample storage on soil-solution properties of biosolids-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34, 2327–2338.
12. Hajebi A.T., Basavarajappa H.T. 2013. Heavy metals partitioning in sediments of Babini River in South India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 1273–1283.
13. Horowitz A.J., Elrick K.A. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2, 437–451.
14. Islam M.S., Ahmed M.K., Raknuzzaman M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Masunaga S. 2015. Metal speciation in sediment and their bioaccumulation in fish species of three urban rivers in Bangladesh. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 92–106.
15. Jain C.K., Gupta H. and Chakropani G.J. 2008. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Normada, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141, 35–47.
16. Kersten M., Förstner U. 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18, 121–130.
17. Kersten M., Förstner U. 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes. *Marine Chemistry*, 22, 299–312.
18. Kersten M. 2002. Speciation of trace elements in sediments. [in] *Chemical speciation in the environment*, Ure A.M., Davidson C.M. (Eds.). Blackwell Science Ltd.
19. Lasheen M.R., Ammar N.S. 2009. Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt. *Environmentalist*, 29, 8–16.
20. Li Q.S., Wu Z.F., Chu B., Zhang N., Cai S.S. and Fang J.H. 2007. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution*, 158–164.
21. Long Y.-Y., Hu L.-F., Wang J., Fang C.-R., He R., Hu H. and Shen D.-S. 2009. Effect of sample pretreatment on speciation of copper and zinc in MSW. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 770–776.
22. Liu C., Xu J., Liu C., Zhang P and, Dai M., 2009. Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, 26–30.
23. Massolo S., Bignasca A., Sarkar S.K., Chatterjee M., Bhattacharya B.D. and Alam A. 2012. Geochemical fractionation of trace elements in sediments of Hugli River (Ganges) and Sundarban wetland (West Bengal India). *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 7561–7577.
24. Medici L., Bellanova J., Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Ragone P.P. and Fiore S. 2011. Trace metals speciation in sediments of Basento River (Italy). *Applied Clay Science*, 53, 414–442.
25. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M. and Torres L., *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*. WNT, Warszawa 2000.
26. Obrador A., Rico M.I., Alvarez J.M. and Novillo J. 2001. Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge. *Bioresource Technology*, 76, 259–264.
27. Oyeyiola A.O., Davidson C.M., Olayinka K.O. and Alo B.I. 2014. Fractionation and ecotoxicological implication of potentially toxic metals in sediments of three urban rivers and the Lagos Lagoon, Nigeria, West Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 7321–7333.
28. Oyeyiola A.O., Olayinka K.O. and Alo B.I. 2011. Comparison of tree sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 172, 319–327.
29. Pandey M., Pandey A.K., Mishra A. and Tripathi B.D. 2015. Assessment of metal species in river Ganga sediment at Varanasi, India using sequential extraction procedure and SEM-EDS. *Chemosphere*, 134, 466–474.
30. Pandey M., Tripathi S., Pandey A.K. and Tripathi B.D. 2014. Risk assessment of metal species in sediments of river Ganga. *Catena*, 122, 140–149.
31. Pérez D.V., De Campos R.C. and Meneguelli N.D.A. 2004. Effects of soil sample storage treatment on the composition and Fe, Al, and Mn speciation of soil solutions obtained by centrifugation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 151, 195–214.
32. Rapin F., Tessier A., Campbell P. and Carignan R. 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental Science and Technology*, 20, 8, 836–840.

33. Sakan S.M., Sakan N.M. and Đorđević D.S., 2013. Trace element study in Tisa River and Danube alluvial sediment in Serbia. *International Journal of Sediment Research*, 28, 234–245.
34. Stone M., Drappo J.G. 1996. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of Southern Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, 93(3), 353–362.
35. Suárez Muñoz M., Melián Rodríguez C., Galen Rudnikas A., Díaz Rizo O., Martínez-Santos M., Ruiz-Romera E., Fagundo Castillo J.R., Pérez-Gramatgez A., Martínez-Villegas N.V., Blanco Padilla D. B., Hernández Díaz R. and González-Hernández P. 2015. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses. *Applied Clay Science*, 104, 36–47.
36. Sungur A., Soylak M., Yilmaz S. and Özcan H. 2014. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environmental Earth Sciences*, 72, 3293–3305.
37. Świetlik R. 2001. Specjacja i przemiany chromu antropogenicznego w środowisku zanieczyszczonym odpadami z przemysłu garbarskiego na przykładzie zlewni rzeki Radomki. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
38. Świetlik R., Trojanowska M. 2016. Mobility of chromium and its chemical fractions in river sediment polluted by tannery effluents, Poland. *Soil and Sediment Contamination*, 25(3), 266–278.
39. Száková J., Miholová D., Tlustoš P., Šestáková I. and Frková Z. 2010. Effect of soil properties and sample preparation on extractable and soluble Pb and Cd fractions in soils, *Agricultural Sciences*, 1(3), 119–130.
40. Tack F.M., Verlo M.G. 1996. Impact of single reagent extraction using NH₄OAc-EDTA of the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. *Science of the Total Environment*, 178, 29–36.
41. Tack F.M.G., Van Ranst E., Lievens C. and Vandenberghe R.E. 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma*, 137, 83–89.
42. Tack F.M.G., Verlo M.G. 1993. Leaching behavior and solid phase fractionation of selected metals as affected by thermal treatment of a polluted sediment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 167–175.
43. Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
44. Thomas R.P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R. and Lopez-Sanches J.F. 1994. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286, 423–429.
45. Thomson E., Luoma S., Cain D. and Johansson C. 1980. The effect of sample storage on the extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and organic material from oxidized estuarine sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 14, 215–233.
46. Ure A.M., Davidson C.M. 2002. Chemical speciation in the environment. Blackwell Science Ltd.
47. Venkatramanan S., Chung S.Y., Ramkumar T. and Selvam S. 2015. Environmental monitoring and assessment of heavy metals in surface sediments at Coleroon River Estuary in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 505. DOI 10.1007/s10661–015–4709-x
48. Wang Z., Shan X., and Zhang S. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, 46, 1163–1171.
49. Wang Z., Shan X. and Zhang S. 2001. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air – dried bulk soil. *Analytica Chimica Acta*, 441, 147–156.
50. Zhang C., Wang L., Li G., Dong S. 2002. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats on Bohai Bay, China. *Applied Geochemistry*, 17, 59–68.
51. Zhang L., Liao Q., Shao S., Zhang N., Shen Q. and Liu C. 2015. Heavy metal pollution, fractionation, and potential ecological risks in sediments from Lake Chaohu (Eastern China) and the Surrounding Rivers. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 14115–14131.
52. Zhang S., Wang S. and Shan X. 2001. Effect of sample pretreatment upon the metal speciation in sediments by sequential extraction procedure. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13(3), 69–74.