

Krzysztof PAKUŁA<sup>1</sup>, Dawid JAREMKO<sup>1</sup> i Marcin BECHER<sup>1</sup>

## Zn, Cu i Ni WE FRAKCJACH WYDZIELONYCH METODĄ BCR W OSADACH DENNYCH

### Zn, Cu AND Ni IN FRACTIONS EXTRACTED BY BCR METHOD IN BOTTOM SEDIMENTS

**Abstrakt:** Badano zawartość ogólną cynku, miedzi i niklu oraz ich udział we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2), utlenialnej (F3) oraz rezydualnej (F4), wydzielonych według sekwencyjnej procedury rekomendowanej przez The European Union's Standards, Measurements, and Testing Programme (dawniej BCR), w osadach dennych kanału „Rów Strzała”, odprowadzającego wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych w Siedlcach i kanalizacji burzowej do rzeki Liwiec, a także w tej rzece, przed i za ujściem kanału, w miejscowościach Strzała i Chodów, na Wysoczyźnie Siedleckiej, we wschodniej części województwa mazowieckiego. Zawartość ogólna Zn, Cu i Ni była większa w osadach dennych kanału niż rzeki. Średni procentowy udział analizowanych metali w wydzielonych frakcjach, w stosunku do ich zawartości ogólnej, układał się w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn: F2 > F3 > F4 > F1; dla Cu F3 > F4 > F2 > F1; dla Ni F4 > F3 > F2 > F1. Obliczenia statystyczne wykazały, że zawartość cynku, miedzi i niklu w wydzielonych frakcjach na ogół korelowała wysoko istotnie i istotnie z wybranymi właściwościami badanych osadów dennych (pH, C<sub>org</sub>, KPW, frakcja ilowa - Ø < 0,002 mm).

**Słowa kluczowe:** osady denne, ekstrakcja sekwencyjna, metale ciężkie, kanał „Rów Strzała”, rzeka Liwiec

### Wstęp

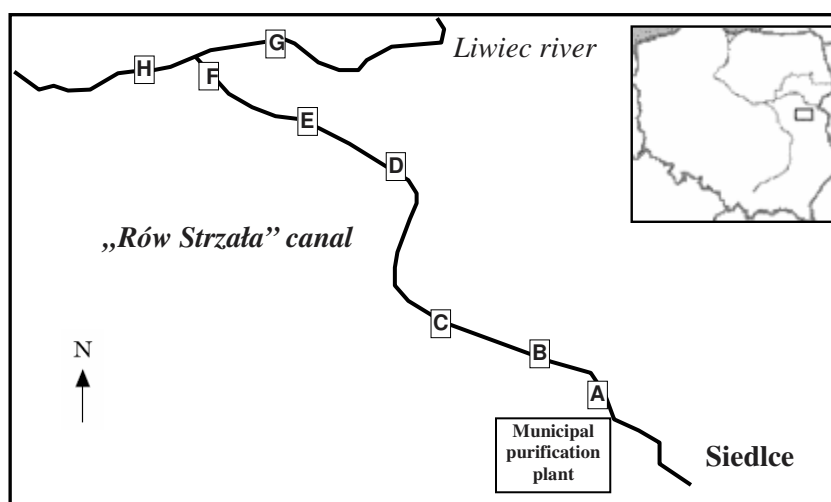
Metale ciężkie wprowadzane do wód powierzchniowych ulegają przeważnie strącaniu, sedimentacji i akumulacji w osadach dennych, w których można zaobserwować znacznie większą ich zawartość niż w toni wodnej. Skład chemiczny osadów dennych cieków wodnych uwarunkowany jest budową geologiczną danej zlewni, charakterem zagospodarowania i użytkowania terenu wokół niego, a także rodzajem i ilością zanieczyszczeń docierających do wód powierzchniowych. Zawartość metali w osadach dennych jest ważnym wskaźnikiem jakości geochemicznej ekosystemu wodnego oraz dostarcza informacji o stopniu antropopresji na środowisko wodne [1-6]. Mobilność metali ciężkich zgromadzonych w osadach i ich toksyczność dla organizmów żywych jest uwarunkowana zawartością tych pierwiastków w potencjalnie biodostępnych formach, których jakościowe i ilościowe wydzielenie umożliwi analiza specjacyjna. Metody ekstrakcji sekwencyjnej to ważne źródło informacji o zagrożeniu ekosystemu ze strony zdeponowanych metali ciężkich, które pod wpływem procesów chemicznych i biochemicznych mogą stanowić źródło wtórnego zanieczyszczenia środowiska w układzie: osad denny - woda - organizmy żywe - otoczenie cieków wodnych [6-11].

Celem pracy była ocena zawartości cynku, miedzi i niklu oraz ich udziału w wydzielonych frakcjach za pomocą metody BCR w osadach dennych kanału „Rów Strzała”, odprowadzającego wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych w Siedlcach do rzeki Liwiec, a także w tej rzece przed i za ujściem kanału.

<sup>1</sup> Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel. 25 643 12 91, 25 643 12 88, email: pakulak@uph.edu.pl, kalembasa@uph.edu.pl

### Materiał i metody badań

Obiektem badań były osady denne dwóch cieków wodnych („Rów Strzała” i rzeka Liwiec) położonych w granicach administracyjnych miejscowości Strzała i Chodów, koło Siedlec, we wschodniej części województwa mazowieckiego (rys. 1). „Rów Strzała” to kanał odprowadzający wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych miasta Siedlce i kanalizacji burzowej do rzeki Liwiec. Liwiec to lewobrzeżny dopływ Bugu i jedna z większych rzek na terenie Niziny Południowopodlaskiej, która w górnym biegu przepływa przez Wysoczyznę Siedlecką.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek osadów dennych z kanału „Rów Strzała” (A-F) i rzeki Liwiec (G-H)  
 Fig. 1. The location of bottom sediments sampling sites in canal of „Row Strzała” (A-F) and Liwiec river (G-H)

Z powierzchniowej warstwy osadów (0÷10 cm) pobrano średnie próbki w 8 reprezentatywnych punktach badawczych: sześć - w korycie „Rowu Strzała” (punkt A, B, C, D, E, F), na odcinku od oczyszczalni ścieków do rzeki Liwiec (na długości około 2 km) oraz dwa - w korycie rzeki Liwiec, około 200 m przed (punkt G) i około 150 m za ujściem (punkt H) kanału do tej rzeki. W powietrznie suchych próbkach osadów dennych zbadano: skład granulometryczny według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego [12] - metodą areometryczną, pH w 1 mol  $\text{KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  - potencjometrycznie, węgiel związków organicznych ( $C_{\text{org}}$ ) - metodą oksydacyjno-miareczkową [13]. Obliczono wartość kationowej pojemności sorpcyjnej (KPW) na podstawie kwasowości hydrolitycznej i sumy kationów o charakterze zasadowym, oznaczonych metodą Kappena. W próbkach osadu rozdrobionych w młynku agatowym oznaczono zawartość ogólną cynku ( $\text{Zn}_t$ ), miedzi ( $\text{Cu}_t$ ) i niklu ( $\text{Ni}_t$ ) metodą ICP-AES, po mineralizacji próbek w mieszaninie stężonego  $\text{HCl}$  i  $\text{HNO}_3$  (3 : 1), w mineralizatorze mikrofalowym.

Fracjonowanie sekwencyjne Zn, Cu i Ni przeprowadzono za pomocą metody rekomendowanej przez The European Union's Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T, dawniej BCR) [7], która umożliwia wydzielenie frakcji: F1 -

wymiennej, łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym za pomocą  $0,11 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \cdot \text{dm}^{-3}$  o  $\text{pH} = 3$ ; F2 - redukowalnej (tlenkowej), związanej z tlenkami Fe i Mn, w  $0,5 \text{ mol NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  o  $\text{pH} = 2$ ; F3 - utleniającej (organicznej), związanej z substancją organiczną i siarczkami, w  $8,8 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz  $1 \text{ mol CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$  o  $\text{pH} = 2$ . Frakcję rezydualną (F4) obliczono z różnicy pomiędzy zawartością ogólną badanych metali a sumą frakcji F1, F2 i F3. Zawartość Zn, Cu i Ni w poszczególnych frakcjach oznaczono metodą ICP-AES, a analizy przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Udział [%] tych pierwiastków w poszczególnych frakcjach obliczono w stosunku do zawartości ogólnej danego metalu. Poprawność oznaczenia analitycznego sprawdzono, stosując metodę dodatku wzorca do każdej analizowanej próbki.

### Wyniki i ich omówienie

Badane osady denne to piaski słabo gliniaste i piaski luźne, o zróżnicowanym  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  ( $6,5 \div 7,7$ ), kationowej pojemności sorpcyjnej KPW ( $57,6 \div 272,0 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ), zawartości  $C_{\text{org}}$  ( $0,68 \div 19,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i frakcji iłowej o  $\text{Ø} < 0,002 \text{ mm}$  ( $2 \div 4\%$ ). Zawartość ogólna cynku, miedzi i niklu (tab. 1) była większa w osadach dennych kanału „Rów Strzała” (średnio:  $76,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Zn,  $6,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Cu i  $4,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Ni) niż w rzece Liwiec (odpowiednio  $46,3$ ;  $3,74$  i  $2,82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Najwięcej badanych metali stwierdzono w materiale pobranym z kanału w pobliżu oczyszczalni ścieków (punkty A i B), a najmniej - w miejscu położonym powyżej jego ujścia do rzeki Liwiec (punkt G) ( $27,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Zn;  $3,10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Cu i  $2,26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Ni). Większe ilości cynku ( $65,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), miedzi ( $4,38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i niklu ( $3,38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) w osadzie dennym rzeki Liwiec, pobranym w punkcie H za ujściem kanału, były wynikiem większej ich zawartości w osadzie „Rowu Strzała” (tab. 1). Według klasyfikacji osadów wodnych zaproponowanej przez Bojakowską [2], badane osady zaliczono do klasy I - osady niezanieczyszczone.

Skorbiłowicz [3], Licznar i in. [4], Skorbiłowicz i Wiater [14, 15] oraz Ziola i in. [16] stwierdzili w osadach dennych rzek i kanałów, przepływających przez tereny użytkowane rolniczo, zróżnicowaną zawartość ogólną cynku ( $9,30 \div 75,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), miedzi ( $0,90 \div 38,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i niklu ( $0,30 \div 16,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Znacznie więcej tych metali akumulowane jest w osadach dennych obszarów o wysokim stopniu antropopresji (ścieki przemysłowe i komunalne, przemysł wydobywczy, chemiczny, metalurgiczny, składowiska odpadów) [9, 11, 17-19]. Osady denne rzek Polski, badane w latach 2003-2005 w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, zawierały zróżnicowaną zawartość Zn, Cu i Ni, przy czym około 50% osadów zawierało poniżej  $125 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  cynku oraz około 40% - poniżej  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  miedzi i niklu [5].

Średni udział [%] cynku, miedzi i niklu w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach, w ich zawartości ogólnej, przedstawiono w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn  $F2 (53,6) > F3 (21,0) > F4 (15,3) > F1 (10,2)$ ; dla Cu  $F3 (50,4) > F4 (25,7) > F2 (15,0) > F1 (8,90)$ ; dla Ni  $F4 (39,6) > F3 (26,6) > F2 (20,2) > F1 (13,6)$  (tab. 1). W osadach kanału „Rów Strzała” udział Zn, Cu i Ni we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2) i rezydualnej (F4) zwiększał się, a we frakcji utleniającej (F3) - zmniejszał się wraz z odległością od oczyszczalni ścieków, osiągając odpowiednio maksymalne i minimalne wartości w punkcie F. W osadzie pobranym w rzece Liwiec poniżej ujścia kanału (punkt H)

stwierdzono większy udział Zn, Cu i Ni we frakcjach F1, F2 i F4 oraz mniejszy - we frakcji F3 w porównaniu z punktem przed ujściem kanału (G) (tab. 1). Większa zawartość metali ciężkich we frakcji wymiennej (F1) i redukowalnej (F2), wywołana obniżeniem wartości pH i zmianami warunków oksydacyjno-redukcyjnych, stwarza rzeczywiste i potencjalne zagrożenie dla ekosystemu wodnego [11, 17]. W warunkach odczynu zbliżonego do zasadowego następuje zwiększenie rozpuszczalności i przemieszczanie organicznych połączeń metali ciężkich, a ich duży udział we frakcji F1, w środowisku wodnym, może być toksyczny dla organizmów roślinnych i zwierzęcych [1, 6]. Duże ilości metali w trwałych połączeniach mineralnych frakcji rezydualnej (F4), a małe - w mobilnej frakcji wymiennej (F1) są charakterystyczne dla osadów niezanieczyszczonych [11, 17, 18].

Tabela 1

Zawartość ogólna [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] Zn, Cu, Ni i ich procentowy udział we frakcjach wydzielonych z osadów dennych osadów dennych kanału „Rów Strzała” (A-F) i rzeki Liwiec (G-H)

Table 1

The total content [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] of Zn, Cu, Ni and their percentage contribution in separated fractions in bottom sediments of „Row Strzala” canal (A-F) and Liwiec river (G-H)

Frakcja Fractions [%]	Miejsce pobrania próbek/Sampling sites								Średnia Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	
Zn									
F1	5,28	5,64	10,9	11,3	12,7	13,0	8,74	13,7	10,2
F2	51,5	50,1	55,1	54,7	54,5	56,7	52,0	53,9	53,6
F3	32,5	32,0	18,1	17,6	16,2	13,4	23,5	14,7	21,0
F4	10,7	12,3	15,9	16,3	16,7	16,9	15,8	17,7	15,3
Zn <sub>t</sub> [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	115,3	124,1	36,0	55,1	57,4	72,1	27,1	65,4	69,1
Cu									
F1	5,60	5,13	7,57	8,55	11,1	12,4	8,06	12,8	8,90
F2	9,11	10,3	12,6	16,9	20,1	22,0	13,5	15,5	15,0
F3	68,9	73,0	49,1	43,3	37,2	33,0	60,6	37,9	50,4
F4	16,4	11,6	30,7	31,2	31,6	32,6	17,7	33,8	25,7
Cu <sub>t</sub> [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	9,11	11,3	5,15	4,91	4,32	4,19	3,10	4,38	5,81
Ni									
F1	13,2	10,5	13,0	14,5	15,7	15,9	10,3	15,6	13,6
F2	19,0	16,0	21,3	21,7	21,9	22,2	19,6	20,2	20,2
F3	29,9	34,5	27,1	24,1	22,4	21,5	30,7	22,5	26,6
F4	37,9	38,9	38,5	39,8	40,0	40,4	39,4	41,7	39,6
Ni <sub>t</sub> [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	5,22	6,08	4,02	3,49	3,30	3,18	2,26	3,38	3,87

Frakcja: F1 - wymienna, F2 - redukcyjna (związana z tlenkami Fe i Mn), F3 - utleniająca (związana z materią organiczną), F4 - rezydualna; Zn<sub>t</sub>, Cu<sub>t</sub>, Ni<sub>t</sub> - zawartość ogólna Zn, Cu, Ni

Fraction: F1 - exchangeable, F2 - reducible (bound to Fe-Mn oxide), F3 - oxidizable (bound to organic matter), F4 - residual; Zn<sub>t</sub>, Cu<sub>t</sub>, Ni<sub>t</sub> - total content of Zn, Cu, Ni

Obliczenia statystyczne wykazały istotny ujemny wpływ zawartości ogólnej cynku (Zn<sub>t</sub>), miedzi (Cu<sub>t</sub>) i niklu (Ni<sub>t</sub>), zawartości węgla związków organicznych (C<sub>org</sub>), kationowej pojemności sorpcyjnej (KPW) na udział tych metali we frakcji wymiennej (F1), przy czym najsilniejsze zależności stwierdzono dla niklu (od  $r = -0,753$  do  $r = -0,830$ ; przy  $\alpha = 0,05$ ). Zawartość analizowanych metali we frakcji redukowalnej (F2) korelowała z kationową pojemnością sorpcyjną ( $r = 0,936$  dla Zn;  $r = 0,853$  dla Cu;  $r = 0,927$  dla Ni; przy  $\alpha = 0,01$ ). Stwierdzono także wysoko istotny dodatni wpływ zawartości C<sub>org</sub> na ilość

Zn, Cu i Ni we frakcji utleniającej (F3), przy czym najsilniejsze zależności były dla miedzi ( $r = 0,966$ ). W analizowanych osadach dennych zanotowano korelację pomiędzy wartością KPW i udziałem badanych metali we frakcji F4 (do  $r = 0,876$  do  $r = 0,966$ ; przy  $\alpha = 0,01$ ). Odczyn badanych osadów wodnych istotnie korelował z udziałem badanych metali we frakcji F3 ( $r = 0,831$  dla Zn;  $r = 0,798$  dla Cu;  $r = 0,776$  dla Ni).

### Wnioski

1. W osadach dennych kanału „Rów Strzała” oraz w rzece Liwiec, przed i za ujściem tego kanału, stwierdzono zróżnicowaną zawartość cynku, miedzi i niklu; większą w osadach kanału niż rzeki. Osady badanych cieków zaliczono pod względem zawartości tych metali do klasy I - osadów niezanieczyszczonych.
2. Średni procentowy udział frakcji analizowanych metali można przedstawić w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn  $F2 > F3 > F4 > F1$ ; dla Cu  $F3 > F4 > F2 > F1$ ; dla Ni  $F4 > F3 > F2 > F1$ .
3. W osadach dennych kanału „Rów Strzała”, w miarę oddalania się od oczyszczalni ścieków, zawartość badanych metali zwiększała się we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2) oraz rezydualnej (F4), a zmniejszała - we frakcji utleniającej (F3).
4. W osadzie rzeki Liwiec poniżej ujścia kanału stwierdzono większy udział badanych pierwiastków we frakcji F1, F2 i F4, a mniejszy - we frakcji F3.
5. Obliczenia statystyczne wykazały istotny wpływ wybranych właściwości badanych osadów dennych (pH,  $C_{org}$ , kationowa pojemność sorpcyjna, frakcja ilowa) na specjację cynku, miedzi i niklu.

### Literatura

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa; Wyd Nauk PWN: 1999.
- [2] Bojakowska I. Przegl Geol. 2001;49(3):213-218.
- [3] Skorbiłowicz E. Ecol Chem Eng A. 2004;11(10):1121-1127.
- [4] Licznar M, Licznar S, Licznar P, Żmuda R. Acta Agrophys. 2005;5(2):345-355.
- [5] Bojakowska I, Gliwicz T, Małecka K. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003-2005. Warszawa: Biblioteka Monit Środow.; 2006.
- [6] Rabajczyk A. Cent Eur J Chem. 2011;9(2):326-336. DOI: 10.2478/s11532-011-0009-7.
- [7] Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rügge R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph. J Environ Monit. 1999;1:57-61.
- [8] Mossop KF, Davidson CM. Anal Chim Acta. 2003;478:111-118. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01485-X.
- [9] Głosińska G, Sobczyński T, Boszke L, Bierła K, Siepak J. Polish J Environ Stud. 2005;14(3):305-317.
- [10] Kalembkiewicz J, Socho E. Wiad Chem. 2005;59(7-8):697-715.
- [11] Morillo J, José Usero J, Rojas R. Environ Monit Assess. 2008;139:329-337. DOI: 10.1007/s10661-007-9839-3.
- [12] Polskie Towarzystwo Gleboznawcze: Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych - PTG 2008. Rocz Glebozn. 2009;60(2):5-16.
- [13] Kalembasa S, Kalembasa D. Polish J Soil Sci. 1992;25(1):41-46. DOI: 10.1007/s10661-006-9550-9.
- [14] Skorbiłowicz E, Wiater J. Acta Agrophys. 2003;1(1):183-190.
- [15] Skorbiłowicz M, Wiater J. Acta Agrophys. 2003;1(2):321-328.
- [16] Ziola A, Sobczyński T, Kowalski A, Kurzyca I. Ecol Techn. 2003;1(4):8-13.
- [17] Purushothaman P, Chakrapani GJ. Environ Monit Assess. 2007;132:475-489.
- [18] Jain CK, Gupta H, Chakrapani GJ. Environ Monit Assess. 2008;141:35-47. DOI: 10.1007/s10661-007-9876-y.

- [19] Aleksander-Kwaterczak U, Helios-Rybicka E. J Soils Sediments. 2009;9:13-22. DOI: 10.1007/s11368-008-0051-z.

### **Zn, Cu AND Ni IN FRACTIONS EXTRACTED BY BCR METHOD IN BOTTOM SEDIMENTS**

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Science and Humanities

**Abstract:** The total content of Zn, Cu, Ni, and their contribution in exchangeable (F1), reducible (F2), oxidizable (F3), and residual (F4) fractions separated by the sequential extraction procedure proposed by The European Union's Standards, Measurements, and Testing Programme (formerly BCR), in bottom sediments of "Row Strzala" canal that disposes reclaimed wastewaters from municipal sewage treatment plant in Siedlce and storm sewage system, to Liwiec river, as well as in that river below and above estuary of the canal, located on the Siedlce Upland, in the eastern part of Mazowieckie Province. Higher total contents Zn, Cu, and Ni were recorded in bottom sediments from canal rather than river. The mean contents of Zn, Cu, and Ni in separated fractions, in relation to their total contents, can be arranged in the following decreasing series for Zn: F2 > F3 > F4 > F1; for Cu: F3 > F4 > F2 > F1; for Ni: F4 > F3 > F2 > F1. Statistical processing revealed significant influence of selected properties of studied bottom sediments (pH, C<sub>org</sub>, CEC, clay fraction -  $\phi < 0.002$  mm) on zinc, copper and nickel speciation.

**Keywords:** bottom sediments, sequential extraction, heavy metals, "Row Strzala" canal, Liwiec river