

January BIEN¹, Monika CHLEBOWSKA-OJRZYŃSKA¹
i Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK¹

EKSTRAKCYJA SEKWENCYJNA W OSADACH ŚCIEKOWYCH

SEQUENTIAL EXTRACTION IN SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: Wykorzystanie osadów ściekowych do gruntów na cele rolne i nierolne ma pewne ograniczenia ze względu na zawartość metali ciężkich i skażeń sanitarnych. Metale ciężkie w glebie ulegają procesom mogącym powodować zmiany stężeń i form chemicznych, dlatego też ich ogólna zawartość nie zawsze jest odpowiednim wskaźnikiem ich bioprzyswajalności. Znajomość mechanizmów immobilizacji chemicznych form pierwiastków pozwala zredukować zagrożenie dla środowiska. W tej pracy przedstawiono metody ekstrakcji sekwencyjnej, które pozwalają określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka i ocenić ich ekoszkodliwość. Posługując się analizą sekwencyjną, można określić ilość danego pierwiastka, który może zostać włączony do łańcucha: osad - gleba - roślina - człowiek. Omówiono istniejące metody ekstrakcji sekwencyjnej, przedstawiono rodzaje użytych ekstrahentów, dokonano opisu warunków prowadzonych procesów i oceny zastosowanych metod ekstrakcyjnych. Przeanalizowano wpływ sposobów ekstrakcji sekwencyjnej na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Zaprezentowano metodę chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej do oceny jakościowej i ilościowej zawartości metali w poszczególnych frakcjach. Ponadto, przedstawiono porównania i wyniki, mające obrazować skuteczność ekstrakcji sekwencyjnej we wskazaniu realnych zagrożeń chemicznych. Zaobserwowano, iż do form najbardziej mobilnych, a więc łatwo przechodzących do roztworu, należą metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie, wymienne oraz metale związane z węglanami (frakcje 1 i 2). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną są również łatwo dostępne, jednak ich uwalnianie zachodzi znacznie wolniej (frakcje 3 i 4). Za unieruchomione metale uznano ich formy, które gromadzą się w pozostałości nierozpuszczalnej w stężonych kwasach. Metale tej frakcji są chemicznie stabilne i biologicznie nieaktywne. Wskazano, iż analiza form chemicznych metali powstałych podczas ekstrakcji zależała od: ilości uzyskanych frakcji, rodzaju i stężenia reagentów, warunków prowadzenia ekstrakcji. Na podstawie uzyskanych przez różnych autorów wyników stwierdzono, że udział określonych form chemicznych pierwiastków uzależniony jest od zastosowanej procedury. Dobór odpowiedniej metody ekstrakcji metali z osadów ściekowych powinien być uzależniony od celu prowadzonej analizy specyficjnej i analizowanych form chemicznych. Ponadto stwierdzono, iż metody, zarówno zaproponowane przez Tessiera, jak również BCR (*Commission of European Communities Bureau of Reference*), są wystarczająco powtarzalne i odtwarzalne, aby mogły być stosowane do frakcjonowania metali z osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: ekstrakcja sekwencyjna, osady ściekowe, metale ciężkie, mobilność metali ciężkich

Akumulacja osadów ze środowiska wodno-kanalizacyjnego stanowi obecnie bardzo duży problem. Jedną z większych trudności towarzyszących intensywnie rozwijającej się cywilizacji jest zanieczyszczenie środowiska naturalnego człowieka, spowodowane urbanizacją obszarów wielkomiejskich. Zjawisko to jest nierozłącznie powiązane z gęstym zaludnieniem, szybkim rozwojem różnych gałęzi przemysłu, dużym zużyciem energii oraz gwałtownie rozwijającym się transportem drogowym. Dlatego też przetworzenie i unieszkodliwienie osadów ściekowych w każdej oczyszczalni powinny prowadzić do maksymalnego, ekonomicznie uzasadnionego zmniejszenia ich masy i objętości oraz pozbawienia ich szkodliwego wpływu na środowisko [1, 2]. Podejście do gospodarki osadowej od strony technologii mało- lub bezodpadowych jest obecnie najważniejsze. Do takich technologii można zaliczyć spalanie, zgazowanie czy kompostowanie z odpadami miejskimi i innymi komponentami. Zarówno wykorzystanie rolnicze, jak i gromadzenie

¹Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: mchlebowska@wartasa.cze.pl

osadów ściekowych na składowiskach przyczynia się do zachwiania naturalnego obiegu materii w przyrodzie, zanieczyszczenia gleb, wód i powietrza oraz zajmowania terenów rolno-leśnych. Znajomość mechanizmów immobilizacji chemicznych form pierwiastków daje możliwość zmniejszenia zagrożenia dla środowiska [3, 4]. Właściwości gleby, takie jak odczyn, pojemność sorpcyjna, rodzaj i ilość związków próchnicznych, węglany, związki żelaza i manganu, mają decydujący wpływ na występowanie metali w poszczególnych formach [5, 6].

W odniesieniu do metali obecnych w osadach ściekowych będą to te formy, które są zdolne do migracji w środowisku wodno-gruntowym, a przez to łatwiej pobierane przez rośliny i włączane w łańcuch troficzny. Wobec powyższego celowe staje się oznaczanie nie tylko sumarycznej zawartości metali, ale również ich poszczególnych form, w tym form przyswajalnych. Oznaczanie poszczególnych form metali wymaga ich wydzielenia, co może być zrealizowane na drodze ekstrakcji sekwencyjnej [7].

Celem pracy było przedyskutowanie sposobów ekstrakcji sekwencyjnej i ich wpływu na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Wykorzystanie metody chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej do oceny jakościowej i ilościowej zawartości metali w poszczególnych frakcjach było najmniej skomplikowane i najwygodniejsze. Porównania i wyniki miały zobrazować skuteczność ekstrakcji sekwencyjnej we wskazaniu realnych zagrożeń chemicznych. Zakres pracy objął omówienie metod ekstrakcji sekwencyjnej, rodzajów użytych ekstrahentów, warunków prowadzonych procesów i ocenę przeprowadzonych metod ekstrakcyjnych.

Charakterystyka ekstrakcji sekwencyjnej

W celu ustalenia wpływu metali ciężkich na środowisko nie jest wystarczające określenie jedynie ich całkowitej zawartości w danym elemencie środowiska. Całkowita zawartość wskazuje bowiem tylko na stopień zanieczyszczenia środowiska, nie podając informacji o biodostępności metali i wynikającym z tego zagrożeniu dla organizmów żywych. Biodostępność metali zależy od formy chemicznej, w jakiej występują one w danym elemencie środowiska. Ustalenie form występowania metali umożliwiają badania specjacyjne [8].

Obecnie w literaturze opisywanych jest wiele różnych procedur ekstrakcji. Sekwencyjny schemat ekstrakcyjny Tessiera [9] umożliwia wyodrębnienie pięciu podstawowych frakcji, w których metale ciężkie są zdeponowane w osadach. Należą do nich:

- frakcja jonowymienna,
- węglanowa,
- związana z tlenkami żelaza i manganu,
- organiczna oraz pozostałościowa.

Specjacja metali ciężkich jest jedną z nowoczesnych technik badawczych, pozwalającą na rozróżnienie źródeł emisji metali ciężkich oraz umożliwiającą przewidywanie ich przemian i migracji w środowisku wodnym.

Zdolność poszczególnych ekstrahentów do uwalniania jonów metalu z badanej próbki zależy od formy chemicznej jonu metalu, w jakiej on występuje, i reaktywności danego odczynnika z poszczególnymi frakcjami danego materiału. Stwierdzono, że metoda

ekstrakcji sekwencyjnej pozwala określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka, w tym pozwala ocenić ich „ekoszkodliwość” [10].

Posługując się analizą sekwencyjną, można określić ilość danego pierwiastka, który może zostać włączony do łańcucha osad - gleba - roślina - człowiek [11].

Nowoczesnym podejściem, mogącym umożliwić ocenę wystąpienia rzeczywistych zagrożeń chemicznych odłożonych w czasie, jest właśnie zastosowanie w badaniach środowiskowych technik specyjalnych w odniesieniu do osadów. Badanie form metali ciężkich pozwala także na określenie ich toksyczności i biologicznej przyswajalności [12].

Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych - analiza danych literaturowych

Przeanalizowano wpływ sposobów ekstrakcji sekwencyjnej na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Do oceny wzięto pod uwagę publikacje dotyczące metody ekstrakcji sekwencyjnej w osadach ściekowych. Sanchez-Martin i współprac. [6], Nomeda i współprac. [11], Yangsheng i współprac. [14], a także Czechowska-Kosacka [13] badali formy metali ciężkich metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Tessiera. Zmodyfikowaną trzystopniową ekstrakcję sekwencyjną (zaproponowaną przez Commission of European Communities Bureau of Reference - BCR) zastosowali Zemberyova i współprac. [15] i Hullebusch i współprac. [16].

Z badań przedstawionych autorów wynika, iż miedź wykazywała znaczne powinowactwo do związków organicznych. Mobilność tych związków zależała od masy molekularnej. Związki powstające podczas rozkładu substancji organicznej mogą zwiększać jej labilność. W osadach ściekowych w środowisku silnie alkalicznym obserwowany był wzrost jonowymiennych form miedzi. Spowodowane było to powstawaniem ruchliwych form anionowych $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ i $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ [17, 18]. Cynk w czystym osadzie związany był głównie z frakcją 3 (tlenkami żelaza i manganu), która jest wrażliwa na zmiany potencjału redoks. Związanie tego metalu z tlenkami żelaza i manganu można powiązać ze znaczną ilością żelaza dodawanego w postaci PIX-u w celu wytrącenia trudno rozpuszczalnych fosforanów żelaza, na których może zachodzić sorpcja tego metalu [18]. Cynk w pozostałych frakcjach, w porównaniu do frakcji 3, występował w niewielkiej ilości. Kadm był bardziej związany z frakcjami 3 i 5 niż z frakcjami 1 i 2. W miarę wzrostu alkaliczności spada sorpcja tego metalu, prawdopodobnie powodowana wypieraniem go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych Ca^{2+} i Mg^{2+} . Dodatek fosforu do osadów powodował przejście do frakcji powiązanych z węglanami i tlenkami, a także do frakcji organicznej [18]. Ołów w osadach ściekowych związany był głównie z frakcją 5 (pozostałą), stanowiącą około 70% całkowitej zawartości. Pierwiastek ten był również sorbowany przez tlenki żelaza i manganu w ok. 22%. Wytrącanie tego pierwiastka w postaci węglanów decyduje o jego unieruchomieniu przy $\text{pH} > 6,5$. Udział procentowy tego pierwiastka we frakcji jonowymiennych nie przekraczał 3,5%. W środowisku kwaśnym mobilne formy ołowiu występują głównie jako kationy Pb^{2+} i PbHCO_3^- oraz kompleksy organiczne. Chrom w osadach ściekowych związany był przede wszystkim z frakcjami 4 (53%) i 5 (24%), a więc z substancją organiczną i trudno rozpuszczalną oraz w ok. 20% z frakcją związaną Fe/Mn. W pozostałych frakcjach Cr stanowił niewielki udział. Głównymi czynnikami wpływającymi na formę oraz sorpcję chromu są potencjał redoks i odczyn. W miarę wzrostu kwasowości wzrasta sorpcja Cr^{3+} , a maleje Cr^{6+} . Nikiel w osadach ściekowych

szczególnie łatwo był wiązany przez tlenki Fe/Mn, substancję organiczną oraz pozostałość. Metal ten tworzył też mobilne związki organiczne. W osadach ściekowych pierwiastek ten tworzył kilkunastoprocentowy udział we frakcji jonowymiennej.

Porównując ekstrakcję sekwencyjną wg Tessiera z ekstrakcją zaproponowaną przez BCR, stwierdzono, iż zawartość oznaczanych pierwiastków, tj. kobaltu, cynku, niklu i miedzi, jest porównywalna. W procedurze zaproponowanej przez Tessiera nikiel gromadził się głównie we frakcji węglanowej i wymiennej, natomiast w procedurze BCR we frakcji utleniającej, związanej ze składnikami organicznymi i siarczkowymi. Procedura Tessiera pozwala na specjację bez frakcji podatnej na redukcję. W procedurze BCR podczas ekstrakcji oznaczane pierwiastki są utleniane, gdzie grupa związana ze składnikami organicznymi i siarczkowymi jest rozpuszczalna względem kolejności ekstrahowania. Stężenia metali dla obu procedur układały się w tej samej kolejności.

Podsumowanie i wnioski

1. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie odzwierciedla w pełni zagrożenia, jakie mogą one stwarzać dla ekosystemu. Ich dostępność dla organizmów żywych jest uwarunkowana mobilnością, co jest związane z formą ich występowania.
2. Stosowane procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą grupowego wydzielenia metali i nie zawsze są selektywne w odniesieniu do poszczególnych metali ciężkich.
3. Ekstrakcja sekwencyjna pozwala określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka, w tym pozwala ocenić ich „ekoszkodliwość”.
4. W celu oznaczenia połączeń, w jakich występują dane metale ciężkie, a co za tym idzie - ich biodostępność, należy korzystać ze zmodyfikowanej ekstrakcji sekwencyjnej.
5. Za najbardziej mobilne, a więc łatwo przechodzące do roztworu, uważa się metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie, oraz metale związane z węglanami (frakcje 1 i 2). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną są również dostępne, jednak ich uwalnianie zachodzi znacznie wolniej (frakcje 3 i 4). Za metale unieruchomione uważa się te które są zgromadzone w pozostałości rozpuszczalnej dopiero w stężonych kwasach. Metale tej frakcji są chemicznie stabilne i biologicznie nieaktywne.
6. Prowadzone badania nad oceną zawartości poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych wykazały, że te metale związane były w różnym stopniu z poszczególnymi frakcjami stałymi, występującymi w badanych osadach ściekowych.
7. Na bazie przedstawionych wyników badań i przeanalizowanych doświadczeń pierwiastki Cr oraz Pb były najbardziej mobilne we frakcji związanej z materią organiczną oraz pozostałej, natomiast Zn, Cd, Ni we frakcjach wymiennej, związanej z węglanami oraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu.
8. Analiza form chemicznych metali powstałych podczas ekstrakcji zależy od:
 - ilości uzyskanych frakcji;
 - zastosowanej metody;
 - rodzaju i stężenia reagentów;
 - warunków prowadzenia ekstrakcji.

9. Ekstrakcja sekwencyjna w analizie specjacyjnej odgrywa niezwykle ważną rolę w oszacowaniu rzeczywistego zagrożenia dla danego ekosystemu ze strony składowania osadów.
10. Najczęściej stosowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej jest model Tessiera, który wyróżnia pięć frakcji metali:
 - wymienną;
 - związaną z węglanami;
 - związaną z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu;
 - związaną z materią organiczną;
 - metale trwale związane z minerałami.
11. Uzyskane przez różnych autorów wyniki wskazują, że udział określonych form chemicznych pierwiastków zależy od zastosowanej procedury. We frakcjach wymiennej i łatwo rozpuszczalnej każdy z pierwiastków może zostać uwolniony w środowisku kwaśnym.
12. Dobór odpowiedniej metody ekstrakcji osadów ściekowych zależy od celu prowadzonej analizy specjacyjnej i analizowanych form chemicznych.

Literatura

- [1] Fuentes A., Llorens M., Saez J., Antonio S., Aguilar M I., Ortuno J. i Meseguer V.: *Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges*. Chemosphere, 2004, **54**, 1039-1047.
- [2] Nyamangara J.: *Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts*. Agriculture, Ecosyst. Environ., 1998, **69**, 135-141.
- [3] Obrador A., Rico M.I., Mingot J.I. i Alvarez J.M.: *Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil - sludge mixtures: effect of soil type and contact time*. Sci. Total Environ., 1997, **206**, 117-126.
- [4] Siepak J.: *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*. UAM, Poznań 1998.
- [5] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Trace elements in silos and plants*. CRC Press, Boca Raton 2001.
- [6] Sanchez-Martin M.J., Garcia-Delego M., Lorenzo L.F., Rodriguez Gruz M.S. i Arienzo M.: *Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils*. Geoderma, 2007, **142**, 262-273.
- [7] Bezak-Mazur E. i Dąbek L.: *Analiza metali ciężkich w osadach ściekowych z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej*. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Zesz. Nauk. Polit. Koszalińskiej 2003, Seria Inżynieria Środowiska Nr 21, 183-194.
- [8] Bojanowska I. i Świerk K.: *Analiza specjacyjna metali ciężkich zawartych w osadach przemysłowych*. Konferencja Naukowa - Polska Chemia w Unii Europejskiej, Gdańsk 2004.
- [9] Tessier A., Cambell P.G. i Bisson M.: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem., 1979, **51**(7), 844-851.
- [10] Rosik-Dulewska C.: *Formy wybranych metali ciężkich w kompostach z odpadów komunalnych jako wskaźnik ich oddziaływania na środowisko*. Streszcz. Referatów „Komposty z odpadów komunalnych, ich produkcja, wykorzystania i wpływ na środowisko”. Wrocław 2003.
- [11] Nomeda S., Valdas P., Chen S. i Lin J.: *Variations of metal distribution in sewage sludge composting*. Waste Manage., 2008, **28**, 1637-1644.
- [12] Dmochowski D. i Prędecka A.: *Wpływ liniowej emisji ołowiu, cynku i niklu ze źródeł komunikacyjnych na zanieczyszczenie małych zbiorników wód powierzchniowych, usytuowanych na terenie aglomeracji warszawskiej*. Zakład Monitorowania Bezpieczeństwa, Katedra Analiz i Prognoz Bezpieczeństwa, SGSP 2008.
- [13] Czechowska-Kosacka A.: *Solidifikacja osadów ściekowych mineralnymi surowcami odpadowymi a formy specjacyjne metali*. II Kongres Inżynierii Środowiska – materiały. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, tom 1, vol. 32, 2005, 1071-1079.
- [14] Yangsheng L., Lantan M., Yaqiong L. i Liting Z.: *Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge*. Chemosphere, 2007, **67**, 1025-1032.

- [15] Zemberyova M., Jankovic R., Hagarova I. i Kuss H.M.: *Electrothermal atomic absorption spectrometric of vanadium in extracts of soil and sewage sludge certified reference materials after fractionation by means of the Communities Bureau of Reference modified sequential extraction procedure*. Spectrochim. Acta Part B, 2007, **62**, 509-513.
- [16] Hullebusch E., Sudarmo U., Zandvoort M. i Lens P.: *Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges*. Talanta, 2005, **65**(2), 549-558.
- [17] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.
- [18] Kabata-Pendias A.: *Heavy metals in silos - issues in Central and Eastern Europe*, Heavy Metals in Environment. Hamburg 1996.

SEQUENTIAL EXTRACTION IN SEWAGE SLUDGE

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Usage of sewage sludge for agricultural and non-agricultural purposes is limited because of contents of heavy metal particles and sanitary contamination. Heavy metals in soil undergo processes that could cause changes of concentrations and chemical forms, and therefore their overall contents is not always the right indicator of their bioassimilation. Knowledge of immobilization mechanisms related to chemical forms of elements helps to reduce environmental risk. In present paper, sequential extraction methods were presented. These methods allow to determine relative share of each fraction of a certain element, and assess their harmfulness to environment. Sequential analysis can be used to determine concentration of a certain element, which could join to the chain: "sludge - soil - plant - human". Known methods of sequential extraction have been discussed, types of extractors and description of process parameters have been presented, extraction methods have been valuated. Influence of used extraction method on separation and mobility of metals in sewage sludge has been analyzed. Chemical sequential extraction has been presented as the method for quantitative and qualitative estimation of heavy metals contents in each fraction. In addition, several comparisons and test results have been presented, in order to confirm effectiveness of sequential extraction as the right method to indicate real chemical hazards. It was observed, that metals in easily water-soluble forms, exchangeable metals or bound with carbonates (fraction 1 and 2) are most mobile forms, means easily migrating into the solution. Metals bound with iron oxides, manganese oxides and also bound with organic matter are also easily available, but they are released much slower (fraction 3 and 4). Metals in remaining part, soluble in concentrated acids, are considered as immobile form. Metals in this fraction are chemically stable and biologically inactive. It was indicated, that analysis of chemical forms of metals created during extraction depended on number of fractions, type and concentration of reagents and extraction process parameters. On the basis of results given by various authors, it was concluded that share of certain chemical forms of elements depends on the procedure used for the analysis. Choosing the method of extraction of metals from sewage sludge should depend on the purpose of spacing analysis and types of chemical forms that have to be analyzed. Additionally it was stated, that methods proposed by Tessier and BCR (Commission of European Communities Bureau of Reference) are repeatable and reproducible enough, to be used for fractionation of metals from sewage sludge.

Keywords: sequential extraction, sewage sludge, heavy metals, heavy metals mobility