

**GRAŻYNA GŁOSIŃSKA \***, **TADEUSZ SOBCZYŃSKI \*\***,  
**JERZY SIEPAK \*\***

## **BADANIE FRAKCJONOWANIA WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH ŚRODKOWEJ ODRY**

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, osady denne, frakcjonowanie, biodostępność, rzeka Odra

### *Streszczenie*

*Przeprowadzone frakcjonowanie ilości (zawartości) Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn w próbkach osadów dennych pobranych wzdłuż 75-kilometrowego odcinka środkowej Odry, wykonane metodą ekstrakcji sekwencyjnej, według Tessiera, wykazało obecność Cu, Ni, Zn i Mn już we frakcji metali łatwo wymiennalnych. Metale potencjalnie reaktywne, czyli metale zawarte we frakcjach nierezydualnych występują w przewadze nad metalami trwale związanymi z osadem, średnio od 55% dla Fe i Pb do 97% dla Ni. Metale potencjalnie najbardziej biodostępne, występujące w najbardziej mobilnych formach (czyli w sumie frakcji metali wymiennalnych i związanych z węglanami) stanowią prawie ¼ wszystkich form związania metali z osadami. Zatem metale zawarte w osadach dennych badanego odcinka Odry nie są trwale w nich unieruchomione i mogą stanowić stale i niebezpieczne zagrożenie dla jakości wód rzeki Odry.*

### **Wprowadzenie**

Zachowanie wielkich europejskich systemów rzecznych dla przyszłych pokoleń w dostatecznej ilości oraz jakości należy do najważniejszych zadań człowieka. Konieczne jest zharmonizowanie wymagań nowoczesnych społeczeństw przemysłowych z wymaganiami ochrony przyrody i krajobrazu [IOP 2002]. Obszary zalewowe Odry należą do najbogatszych gatunkowo, ale również najbardziej zagrożonych siedlisk, między innymi ze względu na odprowadzane ścieki, często w sposób niekontrolowany.

---

\* Uniwersytet im. Adama Mickiewicza; Collegium Polonicum; Ochrona Środowiska

\*\* Uniwersytet im. Adama Mickiewicza; Wydział Chemii; Zakład Analizy Wody i Gruntów

\*\* Uniwersytet im. Adama Mickiewicza; Wydział Chemii; Zakład Analizy Wody i Gruntów

Metale śladowe w osadach dennych zbiorników wodnych mogą wytypować w różnych formach lub rodzajach wiązań. W osadach niezanieczyszczonych związane są one głównie z krzemianami i minerałami pierwotnymi i stanowią formy stosunkowo nieruchome i raczej niedostępne dla organizmów. W osadach zanieczyszczonych metale śladowe są generalnie bardziej mobilne i związane z różnymi fazami osadu. Biogeochemiczne i szczególnie ekotoksykologiczne znaczenie zanieczyszczeń metalicznych w osadach dennych określa się raczej poprzez specyficzne formy wiązania metali z poszczególnymi fazami osadu dennego i wynikającą z tego reaktywność tych form, niż poprzez współczynnik akumulacji metali w osadach. Na przykład, porównanie całkowitych stężeń metali ciężkich oznaczonych w osadach dennych estuariów w Wielkiej Brytanii [Bryan i Langston 1992] ze stężeniami tych metali w tkankach skorupiaków żyjących w tych wodach wykazało, że biodostępność była zupełnie niemożliwa do przewidzenia w oparciu o całkowite stężenia metali w osadach.

Zatem wartość całkowitego stężenia metalu w osadzie nie określi dokładnie frakcji biologicznie dostępnych dla organizmów wodnych. Posługiwanie się stężeniami całkowitymi w ocenie narażenia ekologicznego może przeceniać rzeczywiste narażenie. Ważna jest wiedza, jaka część całkowitego stężenia jest dostępna narażonym organizmom. Będzie to wskaźnikiem faktycznej toksyczności związanej z metalami [Bernhard i Neef 2001]. Z tego powodu techniki analizy osadów dennych muszą zmierzać w kierunku bardziej skomplikowanego frakcjonowania składników osadów dennych.

Dla organizmów wodnych dostępne są formy rozpuszczone metali, więc biodostępność metali jest uwarunkowana formą, w jakiej występują one w osadach dennych [The National Academies Press 2003; Łebkowska i Klimiuk 1992; Pempkowiak i Sikora 1999]. Od formy wiązania metali w osadzie dennym zależy możliwość przeprowadzenia ich w stan jonowy i remobilizacji do toni wodnej. Jest to wynikiem zmian warunków fizyczno – chemicznych w środowisku wodnym.

Chociaż stosowane procedury są generalnie czasochłonne, wyniki badań mogą dać szczegółową informację o pochodzeniu, formie występowania, biodostępności, potencjalnej mobilności i transporcie metali w naturalnym środowisku. Jest to zatem szeroko stosowane narzędzie do badania pochodzenia i migracji metali w glebie, osadach ściekowych i osadach dennych. Pierwszą satysfakcjonującą propozycję procedury przeprowadzającej sekwencyjnie metale związane z osadem do roztworu przedstawili w 1979 roku A. Tessier, P. G. Campbell i M. Bisson [Tessier i in. 1979]. Stanowi ona do dziś klasyczny już trzon innych schematów, będących tylko modyfikacjami pomysłu Tessiera i współpracowników. Tym samym nie potwierdziły się obawy, że brak jednolitości tych schematów zatrzyma ich stosowanie po kilku latach. Zaadaptowały się one bowiem w badaniach gleb i osadów, co ma odbicie w dużej ilości publi-

kacji na ten temat. Schematy te są zatem kompromisem dostarczającym praktycznej informacji o narażeniu na zanieczyszczenia metaliczne w środowisku, pomimo iż są procedurami zdefiniowanymi operacyjnie [Bernhard i Neef 2001].

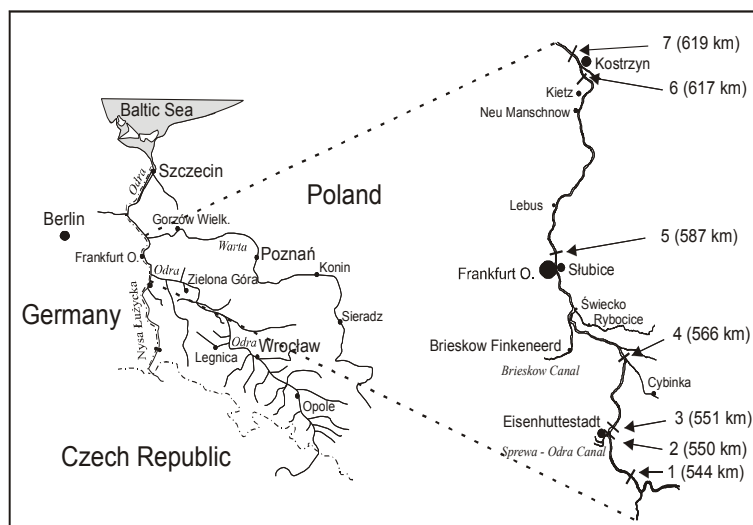
Ideą ekstrakcji, według Tessiera, było określenie frakcji metali śladowych występujących w osadzie, które mogą reagować na określone dla każdej z nich, naturalnie występujące zmiany warunków środowiskowych (tab. 1). Odczynniki ekstrahujące kolejne frakcje metali symulują potencjalne warunki w środowisku wodnym, a moc ekstrahentów wzrasta sekwencyjnie.

*Tab. 1. Formy związania metali z osadem w poszczególnych frakcjach i warunki uwalniania metali z osadów dennych*

Frakcja	Warunki potencjalnego uwolnienia metali z osadu
F r a k c j a I Metale wymienne	przesunięcie równowagi w układzie sorpcja – desorpcja, a także przy zmianie składu jonowego wody rzecznej
F r a k c j a II Metale związane z węglanami	przejście nierozpuszczalnych węglanów w rozpuszczalne wodorowęglany; może to nastąpić przy obniżeniu się pH wody
F r a k c j a III Metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu	zmiana potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, w warunkach redukujących
F r a k c j a IV Metale związane z materią organiczną	tlenowa lub beztlenowa (wolniejsza) mineralizacja materii organicznej
F r a k c j a V Frakcja mineralna (rezydualna)	praktycznie nie mogą w warunkach naturalnych przejść do toni wodnej

## Obszar badań

Próbki osadów dennych pobierano w czerwcu 2002 r. Badaniami objęto osady denne 75-kilometrowego odcinka środkowej Odry, między ujściem Nisy Łużyckiej (544 km) i ujściem Warty (619 km). Wyznaczono siedem przekrojów poprzecznych (rys. 1), z których pobierano próbki osadów dennych, w tym ze strefy brzegowej po stronie niemieckiej, z nurtu oraz ze strefy brzegowej po stronie polskiej.



Rys. 1. Obszar badań

### Metodyka przeprowadzonych badań

Próbki pobierano z łodzi, z wykorzystaniem czerpaka rurowego typu Czapla. Do badań pobierano górną warstwę osadu dennego (10 cm), czyli warstwę uczestniczącą w procesach wymiany materii w środowisku rzeczonym [Skrivan i in. 1993]. Próbki osadów dennych pobierano do szczelnych, plastikowych pojemników o objętości 1 dm<sup>3</sup> i transportowano do laboratorium w sposób uniemożliwiający ich zanieczyszczenie.

W wysuszonych, rozdrobnionych i przesianych próbkach osadów dennych oznaczono całkowite stężenia wybranych metali ciężkich oraz przeprowadzono frakcjonowanie metali w kierunku wyodrębnienia frakcji o różnej biodostępności metali stosując ekstrakcję sekwencyjną metali z osadów, metodą Tessiera [Tessier i in. 1979] zmodyfikowaną i zoptymalizowaną w Zakładzie Analizy Wody i Gruntów UAM [Sobczyński i Siepak 2001].

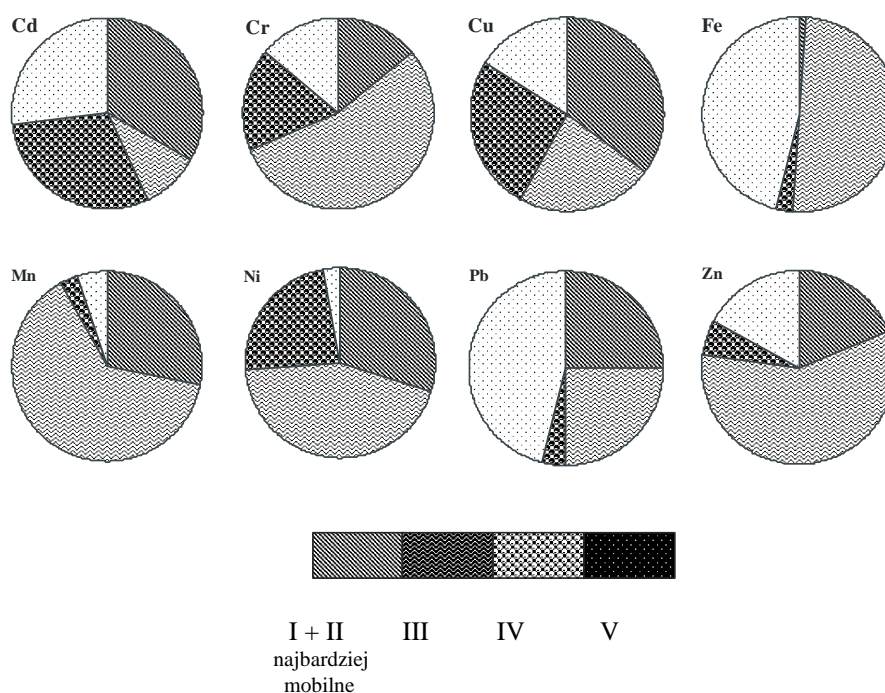
### Omówienie wyników badań i wnioski

Prezentowane w pracy wyniki oznaczeń stężeń badanych metali ciężkich stanowią średnie arytmetyczne stężeń otrzymanych w próbkach pobranych przy obu brzegach rzeki oraz w jej środkowym nurcie. Wyniki badań zanieczyszczenia Odry w oparciu o stężenia całkowite wybranych metali ciężkich, w tym

rtęci, przedstawione zostały w pracy [Boszke, Sobczyński, Głosińska, Kowalski i Siepak 2004].

#### Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej metali ciężkich z osadów

W osadach dennych środkowej Odry, na odcinku od ujścia Nysy Łużyckiej do ujścia Warty, większość metali, a przede wszystkim miedź, nikiel, kadm, cynk i ołów występuje w formach mobilnych (rys. 2). Stwarza to potencjalne zagrożenie przejścia tych metali do toni wodnej, szczególnie kadmu, ołowiu, niklu i cynku, związanego w dużym stopniu z węglanami. Zjawiskiem niepokojącym jest występowanie miedzi, niklu i cynku już we frakcji I – jako kationy łatwo wymienne. Większość badanych metali (poza miedzią, ołowiem i kadmem) w sposób dominujący występuje w formach związanych z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, a 85-97% niklu, manganu, chromu i miedzi stanowią formy potencjalnie biodostępne. Tak więc metale zawarte w badanych osadach dennych Odry nie są na trwałe w nich unieruchomione i przy zmianie warunków środowiskowych w rzece mogą przejść w biodostępne formy jonowe.



Rys. 2. Średnia zawartość [%] badanych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach osadów dennych badanego odcinka środkowej Odry

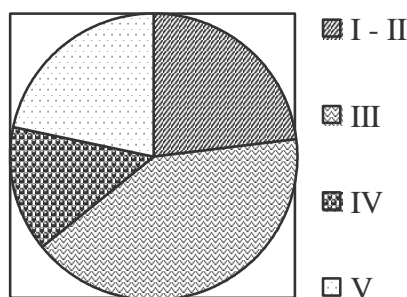
W osadach dennych badanego odcinka środkowej Odry metale potencjalnie reaktywne, czyli metale zawarte we frakcjach nierezydualnych (I-IV) występują w przewadze nad metalami zawartymi we frakcji rezydualnej, średnio od 55% dla Fe i Pb do 97% dla Ni (tab. 2).

Najbardziej mobilne formy metali ciężkich występują we frakcji I i II, czyli w sumie frakcji metali wymiennalnych i związanych z węglanami. Analiza stężeń metali w tych frakcjach dostarcza informacji o możliwości istnienia największego ryzyka środowiskowego stwarzanego przez metale ciężkie zakumulowane w osadach dennych w rzece.

W osadach dennych badanego odcinka Odry metale występują w ogromnej przewadze (prawie 80%), w formach potencjalnie biodostępnych, w tym prawie ¼ w formach najbardziej mobilnych (rys. 3), co stanowi stałe i niebezpieczne zagrożenie dla jakości wód rzeki Odry.

Tab. 2. Zawartość procentowa metali ciężkich w nierezydualnych frakcjach osadów dennych badanego odcinka środkowej Odry

Metal	Zawartości metali we frakcjach [%]							
	Fracje I-II		Fracja III		Fracja IV		Fracje I-IV	
	średnia	max	średnia	max	średnia	max	średnia	max
Cd	33	39	10	20	30	41	72	81
Cr	14	53	55	82	17	36	86	100
Cu	35	50	23	30	26	59	85	95
Fe	1	3	50	74	3	7	55	78
Mn	28	52	64	87	3	8	94	98
Ni	30	59	44	58	23	46	97	100
Pb	25	46	25	55	4	13	55	83
Zn	19	36	58	74	6	16	83	100



Rys. 3. Średnia zawartość [%] wszystkich badanych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach osadów dennych badanego odcinka środkowej Odry

### Literatura

1. BERNHARD T., NEEF J.: *Metals bioavailability in the Navy's tiered ecological risk assessment process*. Naval Facilities Engineering Command. Issue Papers, p. 1-15, (<http://web.ead.anl.gov/ecorisk/issue>) 2001
2. *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments. The National Academy of Sciences. The National Academies Press, 2003, [www.nap.edu](http://www.nap.edu)
3. BOSZKE L., SOBCZYŃSKI T., GŁOSIŃSKA G., KOWALSKI A., SIEPAK J.: *Distribution of Mercury and Other Heavy Metals in Bottom Sediments of the Middle Odra River (Germany/Poland)*. Polish Journal of Environmental Studies, 13, 5, 2004
4. BRYAN G.W., LANGSTON W.J.: *Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom Estuaries: a review*. Environmental Pollution, 76, s. 89-131, 1992
5. IOP – International Odra Project. Results of International Odra Project. Meyer A.-K (eds.), 127 pp, Hamburg 2002
6. ŁEBKOWSKA M., KLIMIUK E.: *Metale ciężkie w środowisku wodnym*. Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej PAN, s. 5-11, 3 1992
7. PEMPKOWIAK J., SIKORA A., BIERNACKA E.: *Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by mussels*. Chemosphere, 39, s. 313-321, 1999
8. SKRIVAN P., ARTNER P., KOTKOVA P.: *Secondary anthropogenic contamination of surface streams through lithogenic beryllium, mobilized by acid atmospheric deposition*. Acta Universitatis Carolinae- Geologica, 37, s. 111-122 1993
9. SOBCZYŃSKI T., SIEPAK J.: *Aspekty metodyczne ekstrakcji sekwencyjnej metali z osadów dennych*. W: Gospodarka Odpadami Komunalnymi. Materiały VII Konferencji Naukowo-Technicznej, s. 312-221, Koszalin - Kołobrzeg 2001
10. TESSIER A., CAMPBELL P.G., BISSON M.: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem., 51, 844-851, 1979

## INGREDIENS OF FRACTIONATION HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF MIDDLE Odra RIVER

**Key words:** heavy metals, bottom sediments, fractionation, bioavailability, the Odra River

### *S u m m a r y*

*Fractionation of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn has been performed in bottom sediment samples collected along a 75 km section of the middle Odra River by a modified method of 5-step sequential extraction according to Tessier. The results have shown the presence of Cu, Ni, Zn and Mn already in exchange fraction (I). The metals in the potentially reactive species (nonresidual fractions) occur in predominance over the metals in nonreactive species (55% for Pb and 97 % for Ni). The metals in the potentially most bioavailable fractions (exchangeable and carbonates) constitute almost ¼ the all forms of metals in the bottom sediments. So the heavy metals occurring in the bottom sediments examined part of Odra River are not permanently immobilised in the bottom sediments and can easily get into the bulk water.*