

Agnieszka Jeske*, Barbara Gworek*

PRZEGLĄD METOD OZNACZANIA BIODOSTĘPNOŚCI I MOBILNOŚCI METALI CIĘŻKICH W GLEBACH

METHODS USED TO ASSESS BIOAVAILABILITY AND MOBILITY OF HEAVY METALS IN SOILS

Słowa kluczowe: analiza sekwencyjna, frakcje, metale ciężkie, gleba, biodostępność.

Key words: sequential extraction, fractions, heavy metals, soil.

There are various sequential extractions methods used to assess bioavailability and mobility of trace elements. This methods differs from each other: type of reagents, order of used reagents, time of extraction, type of determined fractions. The aim of this paper is to discuss commonly used methods for determining fractions of heavy metals, with particular emphasis on the bioavailability and mobility of heavy metals. In the paper for example Tessier and BCR methods which are widely used in the laboratories of environmental monitoring are presented.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach wzrasta znaczenie analityki związanej z oznaczaniem mikroilości substancji czy pierwiastków w glebie, wodzie, powietrzu i roślinach. W chemii analitycznej można wyróżnić metody badawcze, które pozwalają na wnikliwe i wszechstronne opisywanie zjawisk zachodzących w środowisku przyrodniczym. Jedną z takich metod jest analiza specjacyjna, dzięki której możliwe jest określenie potencjalnego zagrożenia dla środowiska wynikającego z obecności bądź akumulacji w glebie metali ciężkich na terenach objętych presją antropogeniczną. Także dzięki działaniu selektywnych ekstrahentów możliwe jest wnioskowanie o biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach. Metodyka Tessiera i in. jest od lat znana i najczęściej stosowana

* *Mgr inż. Agnieszka Jeske, prof. dr hab. Barbara Gworek – Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Krucza 5/11, 00-548 Warszawa; tel.: 22 625 10 05 w. 34, 22 621 36 70; e-mail: agnieszka.jeske@ios.edu.pl, barbara.gworek@ios.edu.pl*

[Tessier i in. 1979, Škvarla 1998, Kalembkiewicz i Sočo 2005, Everhart i in. 2006, Rogan i in. 2008] o czym świadczy ilość publikowanych wyników badań ekstrakcji sekwencyjnej, przez co możliwe jest szczegółowe porównanie wyników pomiędzy metodami. Z powodu różnorodności stosowanych metod, odczynników i procedury podjęto próbę ujednoczenia metod analizy sekwencyjnej oraz skrócenia często wieloetapowej czasochłonnej procedury. W 1987 r. Measurements and Testing Programme Komisji Europejskiej dawniej BCR (Środowiskowe Biuro Normalizacji) rozpoczęła projekt mający na celu zharmonizowanie metod używanych w badaniach gleb i osadów. Projekt rozpoczął się badaniami międzylaboratoryjnymi w celu rozwinięcia 3-etapowej metody. Stosowanie metody BCR ma także aspekt ekonomiczny – możliwość zastosowania mniejszej ilości odczynników, a także skrócenie czasu trwania procedury analitycznej. Metody ekstrakcji sekwencyjnej wykorzystuje się najczęściej do badań gleb [Tessier i in. 1979, Fujikawa i Fukui 2000, Karczewska 2002, Charlesworth i in. 2011], osadów dennych, wody czy osadów ściekowych [Pérez-Cid i in. 1999, Carapeto i Purchase 2000, Szumska i Gworek 2009].

2. ZARYS METODYKI

W opracowaniu porównano dwie metody: Tessiera i in. [1979] i BCR.

Metodyka Tessiera pozwala na wyodrębnienie pięciu frakcji:

- 1) wymiennej F1 (ekstrahowana chlorkiem magnezu);
- 2) związanej z węglanami F2 (ekstrahowana octanem sodu);
- 3) związanej z tlenkami żelaza i manganu F3 (ekstrahowana chlorowodorkiem hydroksyloaminy rozpuszczonym w kwasie octowym);
- 4) związanej z materią organiczną F4 (ekstrahowana nadtlakiem wodoru w obecności kwasu azotowego);
- 5) pozostałości (residuum) F5 [HCl+HNO₃ (1:3)].

Metodyka BCR pozwala na wyodrębnienie trzech frakcji oraz frakcji pozostałości (spół jej oznaczenia nie jest jednoznacznie sprecyzowany):

- 1) łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym F1 (ekstrahowana kwasem octowym) (*odpowiadająca w metodzie Tessiera frakcji jonowymiennej i związanej z węglanami*);
- 2) podatną na redukcję F2 (ekstrahowana chlorowodorkiem hydroksyloaminy) (*odpowiadająca w metodzie Tessiera frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu*);
- 3) podatną na utlenianie F3 (ekstrahowana nadtlakiem wodoru w obecności octanu amonu) (*odpowiadająca w metodzie Tessiera frakcji związanej z materią organiczną*);
- 4) pozostałości F4 (6M HCl+14M HNO₃) (*odpowiadająca w metodzie Tessiera frakcji rezydualnej*) [Ure i in. 1995, Fernandez i in. 2000, Tokalioğlu i in. 2003, Davidson i in. 1998, Quevauviller 2003, Rao i in. 2008,].

Szczegółowe porównanie obu metod przedstawiono w tabeli.

Tabela. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej metodą BCR i Tessiera i in. [1979]**Table.** Scheme of sequential extraction BCR and Tessier methods [1979]

BCR	Tessier i wsp.
1 g próbka gleby	
F1 Frakcja jonowymienna i węglanowa 16 godz. 22°C±5°C Ciągłe mieszanie 40 ml 0,11 M CH ₃ COOH	F1 Frakcja jonowymienna 2 x 0,5 godz. ciągłe mieszanie 8 ml 0,1 M MgCl ₂ pH=7 F2 Frakcja węglanowa ciągłe mieszanie 5 godz. 8 ml 1 M NaOAc pH=5
F2 Frakcja tlenkowa 16 godz. 22°C ± 5°C Ciągłe mieszanie 40 ml 0,1 M NH ₂ OH HCl pH=2 (pH=2, doprowadzono HNO ₃)	F3 Frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu ogrzewano 96 ± 3°C przez 5 godz. 20 ml 0,04 M NH ₂ OH HCl w 25%NOAc pH=2
F3 Frakcja organiczna 1) 2 godz. łaźnia wodna 85 ± 2°C 10 ml H ₂ O ₂ (8,8 mol/dm ³) (x2) pH=2 lub pH=3 2) 16 h 22°C ± 5°C Ciągłe mieszanie 50 ml 1 M NH ₄ OAc pH=2 (pH=2, doprowadzane HNO ₃)	F4 Frakcja organiczna 1) 2 godz. łaźnia wodna 85 ± 2°C 3 ml 0,02 M HNO ₃ +5 ml 30% H ₂ O ₂ pH=2 2) 3h łaźnia wodna 85 ± 2°C 3 ml 30%H ₂ O ₂ 3) po schłodzeniu 0,5 godz. ciągłe mieszanie 5 ml 3,2 M NH ₄ OAc rozpuszczonego w 20% HNO ₃
F4 Frakcja rezydualna np.: mineralizacja mieszaniną stężonych kwasów HF, HNO ₃ , HClO ₄	F5 Frakcja rezydualna HCl+HNO ₃ (1:3)

3. FRAKCJE METALI CIĘŻKICH OZNACZANE METODĄ ANALIZY SEKWENCYJNEJ

Pierwiastki śladowe nie występują w glebach, wodach czy osadach w tylko jednej formie chemicznej. Wiadomo, że w wymienionych komponentach środowiska mogą one występować, w tym samym czasie, w różnych fizykochemicznych połączeniach. W zależności od występowania w poszczególnych formach są one mniej lub bardziej mobilne a zatem biodostępne. Ocena zachowania metali ciężkich w glebach nie jest już oparta jedynie na całkowitej zawartości metali ciężkich, a na rozpoznaniu i charakterystyce poszczególnych form/frakcji danego pierwiastka. Większość norm dotyczących granicznych zawartości dla metali ciężkich zarówno w glebach, jak i wodach nadal ujmuje jedynie ich całkowitą zawartość, co jednak z punktu widzenia oceny ich aktywności, a także toksyczności nie jest wystarczające.

Do oznaczenia frakcji metali ciężkich i pierwiastków śladowych w glebach od mniej więcej trzech dekad używa się metod ekstrakcji sekwencyjnej. Najogólniej metody badań spe-

cyjnych można podzielić na teoretyczne i doświadczalne [Świetlik i Trojanowska 2008, Szumska i Gworek 2009].

Metody teoretyczne obejmują modelowanie, symulacje – oparte na obliczeniach termodynamicznych, uwzględniających wzajemne oddziaływanie poszczególnych postaci metalu. W metodach tych trudnością jest modelowanie procesów adsorpcji i jednocześnie uwzględnienie kinetyki procesów. Ograniczeniem – jak podaje Del Castillo [1983] – jest powolny przebieg procesów oraz istnienie bliżej niepoznanych elementów zakłócających.

Metody doświadczalne obejmują obserwacje zachowania frakcji metali i znajomość ich wiązania przez matrycę. W analizie specjacyjnej używa się roztworów ekstrahujących, selektywnie działających odczynników, które powodują uwalnianie kolejno, poszczególnych frakcji [Tessier i in. 1979, Fernandez i in. 2000, Świetlik i Trojanowska 2008].

Metody doświadczalne oznaczania frakcji pierwiastków w glebie (ale też w innych próbkach o charakterze stałym) można podzielić na:

- 1) ekstrakcję pojedynczą, w której używa się roztworu symulującego naturalne w środowisku przechodzenie pierwiastków do roztworu glebowego i pobieranie przez rośliny;
- 2) ekstrakcję wieloetapową, w której używa się kilku roztworów, o zwiększającej się agresywności do ekstrakcji tej samej próbki.

Jednak rzadko używane są pojedyncze roztwory ekstrahujące, gdyż są niewystarczająco specyficzne – można nimi wyizolować i oznaczyć tylko jedną frakcję. Jak podają Ure i in. [1995], najlepsze wyniki osiąga się przez połączenie pojedynczych roztworów ekstrahujących w sekwencyjne systemy, najczęściej 5–9-stopniowe. Metody analizy sekwencyjnej różnią się kolejnością dodawania poszczególnych odczynników bądź samymi odczynnikami. Generalnie procedury są podobne dla wszystkich stosowanych metod. Dzięki stosowaniu kolejnych, coraz silniej działających na tę samą próbkę odczynników, otrzymujemy informacje o biodostępności i mobilności badanych metali ciężkich na podstawie ich rozpuszczalności i wiązania [Tessier i in. 1979, Li i in. 2009].

W procedurach ekstrakcji jednoetapowej ekstrahenty najczęściej stosowane są w następującej kolejności:

- 1) niezbuforowane roztwory soli (CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , BaCl_2);
- 2) roztwory buforowe lub roztwory słabych kwasów ($\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$);
- 3) roztwory związków kompleksujących (EDTA, $\text{EDTA}-\text{AcOH}/\text{NH}_4\text{OAc}$).

Natomiast w procedurach ekstrakcji sekwencyjnej wieloetapowej ekstrahenty stosuje się najczęściej w kolejności:

- 1) niezbuforowane roztwory soli (CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , BaCl_2);
- 2) roztwory buforowe lub roztwory słabych kwasów ($\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$);
- 3) ekstrahenty redukujące; ekstrahenty utleniające;
- 4) mocne kwasy [Tessier i in. 1979, Salomons i Förstner 1980].

Metodyka Tessiera i in., ulegając licznym modyfikacjom przyczyniła się do opracowania nowych metod. Bez względu na użytą metodę można ilościowo oznaczyć różne frakcje.

Frakcja wymienna – obejmuje metale labilnie związane w roztworze glebowym oraz związane z frakcją stałą gleby na zasadzie fizycznej i chemicznej adsorpcji oraz sorpcji jonowymiennej. We frakcji tej znajdują się metale słabo sorbowane głównie te, które są zatrzymywane na powierzchni gleby przez stosunkowo słabe siły elektrostatyczne i te, które mogą być uwalniane podczas wymiany jonowej. Frakcja ta stanowi najczęściej około 2% całkowitej zawartości występujących w glebie pierwiastków – wyjątek stanowią makroelementy, takie jak: K, Ca, Mn [Emmerson i in. 2000, Rao i in. 2008].

Odczynniki używane w celu oznaczenia frakcji wymiennej to roztwory zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego dzięki obecności swobodnie poruszających się jonów. Na przykład mogą to być: sole mocnych kwasów i zasad lub sole słabych kwasów i zasad. Dodatkowo stosowane najczęściej ekstrahenty to głównie sole obojętne: azotany, chlorki, octany: wapnia, magnezu czy amonu. Roztwory soli mają dość wysokie stężenia molarne 0,5–1,0 M, co powoduje przesunięcie równowagi jonowej między fazą stałą a roztworem w kierunku desorpcji.

Najpowszechniej używanym do oznaczenia frakcji pierwszej (F1 – jonowymiennej) odczynnikiem jest 1,0 M $MgCl_2$, którego działanie polega na silnym wiązaniu i wymianie jonowej jonu Mg^{2+} , przy jednoczesnej niskiej zdolności do kompleksowania jonu Cl^- . Podczas gdy kationy ulegają zatrzymaniu, chlor przechodzi do przesącza i jest wypłukiwany przez wodę w naturalnym środowisku glebowym. Ten odczynnik nie ma niekorzystnego wpływu na materię organiczną, krzemiany czy siarczki metali. Zdarza się, iż wyniki otrzymane wskazują na przeszacowanie wyników frakcji wymiennej, np. w przypadku Cd. Obniżanie odczytnu, co niekiedy zdarza się podczas ekstrakcji, może prowadzić do częściowego rozkładu węglanów i frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu, dlatego też tak ważna jest jego kontrola i utrzymywanie pH na stałym poziomie.

Do ekstrakcji frakcji jonowymiennej używa się soli, w których dwuwartościowe kationy powinny, generalnie, być – w wypieraniu jonów z roztworu – bardziej efektywne niż jednowartościowe. Na przykład jon: NH_4^+ (wchodzący w skład $(NH_4)_2SO_4$ używany do ekstrakcji frakcji jonowymiennej w metodzie Wenzla) przyspiesza wymianę jonów między powierzchnią niektórych minerałów ilastych (wermikulitu). Metaliczne kompleksy utworzone z jonami amonu są nieco bardziej stabilne. Dzięki pojemności buforowej roztworu zmiany pH są zredukowane do minimum. Inne odczynniki wykazują podobne właściwości, ale są rzadko używane, np.: sole azotanowe (by uniknąć kompleksowania, które jest zbyt silne) lub sole wapniowe (Ca^{2+} mogą być bardziej efektywne niż Mg^{2+} lub NH_4^+ w usuwaniu jonów wymiennych) [Rao i in. 2008].

Frakcja węglanowa – obejmuje węglany metali ciężkich oraz formy zaadsorbowane lub współstrącone z węglanem wapniowym, siarczanami i fosforanami. Frakcja ta jest bardzo wrażliwa na zmiany pH, dlatego ważne jest, aby ekstrakcja na tym etapie była przeprowadzana przy pH=5. W metodzie Tessiera do ekstrakcji używany jest bufor octanu sodu. Część metali ekstrahowanych w tych warunkach może być strącona z węglanami, ale także

może być specyficznie zasorbowana przez powierzchnie (ziaren) gleby, materię organiczną lub wodorotlenki żelaza i manganu. Octan sodu (NaOAc) rozpuszcza węglany wapnia, ale rozpuszczanie na przykład węglanów magnezu nie jest kompletne. Nie zbuforowanych roztworów kwasu octowego także używano do ekstrakcji frakcji F2, ale były one mniej specyficzne i działały także na krzemiany. Warunki metody są akceptowalne dla gleb i osadów o niskiej zawartości węglanów. Niekompletne wyparcie z tej fazy frakcji związanej z węglanami może zachodzić w osadach o wysokiej zawartości węglanów (16% CaCO_3), dla których należałoby wybrać inną metodę ekstrakcji sekwencyjnej, stosując inny czynnik wypierający. Wyparcie węglanów jest kontynuowane podczas następnego kroku, co może powodować przeszacowanie wyników frakcji F3. Czasami na tym etapie jest używane także EDTA, np. w metodzie Rudda i in. [1988]. Dzięki zdolności tego odczynnika do kompleksowania jest on mniej specyficzny niż kwas octowy czy octan sodu. Przyczynia się także do ekstrakcji jonów metali związanych z materią organiczną. Jest głównie używany do oznaczania frakcji czwartej, w której imituje warunki przebiegu utleniania materii organicznej. Należy także podkreślić, że skuteczność wypierania jonów związanych z węglanami zależy od takich czynników, jak: uziarnienie, rodzaj węglanów, wielkości próbki [Rao i in. 2008].

Fracja związana z tlenkami żelaza i manganu – obejmuje metale zabsorbowane na uwodnionych tlenkach żelaza i manganu oraz w postaci cienkich warstw otaczających minerały (fracja ta jest niestabilna przy deficycie tlenu lub zmianie potencjału oksydo-redukcyjnego). Tlenki żelaza i manganu mogą bardzo silnie wiązać metale. Są także jedną ze składowych kompleksu sorpcyjnego. Najskuteczniejsze odczynniki mogące przyczynić się do wychwycenia całkowitej zawartości metalu związanego z tlenkami żelaza i manganu zawierają zarówno redukujący odczynnik, jak i ligand zdolny do utrzymania uwolnionych jonów w formie rozpuszczonej. Skuteczność odczynnika jest uzależniona od jego potencjału redukcyjnego. Wyparcie może być jedno- lub kilkietapowe, polegające na oddzieleniu amorficznych lub krystalicznych form tlenków Fe i Mn.

Do najpowszechniej używanych odczynników należy: hydroksyloamina, kwas szczawowy czy hydrochinon. Ten ostatni odczynnik mniej skutecznie redukuje tlenki Mn w porównaniu z hydroksyloaminą stosowaną w metodyce Tessiera i in. Do ekstrakcji metali ciężkich związanych z tlenkami Mn w tym etapie można użyć także nadtlenu wodoru przy równoczesnym zakwaszeniu próbki. Użycie tego typu odczynników może być zasadne tylko przy wcześniejszym usunięciu z próbki substancji organicznej podatnej na utlenianie [Świątlik i Trojanowska 2008, Rao 2008, Carapeto 2000].

Bardzo często w metodach analizy sekwencyjnej frakcja metali związanych z tlenkami żelaza i manganu jest oznaczana wspólnie. Wtedy też używane są odczynniki o silnie redukującym właściwościach, ponieważ większość metod roztwarzania tlenków żelaza jest też skuteczna do roztwarzania tlenków manganu.

Fracja związana z materią organiczną – obejmuje metale związane z różnymi formami materii organicznej, głównie kwasami humusowymi i fulwowymi oraz siarczkami.

Pierwiastki mogą wchodzić w skład różnych form materii organicznej, w tym żywych organizmów, powłok organicznych na nieorganicznych cząsteczkach czy osadów ściekowych. W glebach materia organiczna składa się z kompleksu polimerów znanych jako substancje humusowe oraz – w mniejszym stopniu – innych produktów takich, jak: węglowodany, aminokwasy, białka tłuszczowe, woski i żywice.

W warunkach utleniających materia organiczna ma tendencję do rozkładania się, prowadzącego do uwolnienia zasorbowanych jonów. Dlatego też takie utleniacze, jak np. H_2O_2 lub $NaClO$ są powszechnie używane do oznaczenia frakcji związanej z materią organiczną. Niektóre środki utleniające mają także zdolność do jednoczesnego utleniania siarczków, dlatego też czasem frakcję związaną z materią organiczną nazywa się frakcją utleniającą. Nadtlenek wodoru (woda utleniona), którym w metodzie Tessiera i in. [1979] ekstrahuje się frakcję czwartą jest stosowany z rozcieńczonym kwasem azotowym w celu zapobieżenia strącania poprzez łączenie się z wodorotlenkami żelaza przy wyższych wartościach pH. Frakcja związana z materią organiczną jest ekstrahowana nadtlenkiem wodoru przy jednoczesnym ogrzewaniu próbek przez kilka godzin. Następnie na próbkę działa się odczynnikiem kompleksującym, w tym wypadku octanem amonu (NH_4OAc) uprzednio rozpuszczonym w kwasie azotowym. Działając na próbkę nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym, może także przyczynić się do utlenienia frakcji manganowej oraz spowodować powstanie wtórnych szczawianów działających na frakcję związaną z tlenkami żelaza. Dlatego tak ważne jest zachowanie odpowiedniej kolejności i ściśle przestrzeganie warunków metody. Na przykład w innych metodach mogą być użyte takie odczynniki, jak: $Na_4P_2O_7$ [Rudd i in. 1988, Świetlik i in. 2008] czy roztwory silnych zasad, np. $NaOH$. Pirofosforan tetrasodowy (synonim: tetra sodu dwufosforan) przyspiesza dyspersję koloidów organicznych w podstawowym roztworze. Jednakże przy $pH=10$ amorficzne tlenki metali także mogą zostać wyekstrahowane na tym etapie. Jedną z korzyści stosowania pirofosforanu jest brak oddziaływania na siarczki. Wodorotlenek sodu powoduje roztwarzanie substancji próchnicznych. Ten odczynnik powoduje także wytrącanie wodorotlenków i jest odczynnikiem najczęściej używanym przy ekstrakcji pierwiastków w osadach o wysokiej zawartości materii organicznej.

W innych metodach używane są także związki chelatujące, takie jak EDTA, dwuetylenotrójaminopentaoctan (DTPA) czy octan miedzi. Skutecznym utleniaczem niemającym wpływu na materię organiczną jest podchloryn sodu $NaOCl$, którego używa się w środowisku zasadowym. Niestety ten odczynnik przy niskich wartościach pH może powodować wtórne wytrącenie niektórych metali z roztworu.

Frakcja rezydualna – obejmuje metale trwale związane ze składnikami mineralnymi gleby zarówno minerałami pierwotnymi, jak i wtórnymi wbudowanymi do sieci krystalograficznej minerałów. Frakcję tę oznacza się zawsze jako ostatnią. Oznaczenie frakcji rezydualnej osiąga się poprzez działanie na próbkę glebową silnymi kwasami, np.: HF , $HClO_4$, HCl , HNO_3 . Niestety HF jest silnie toksyczny, a $HClO_4$ wykazuje właściwości silnie wybuchowe. Z tego względu często zamiast wymienionych związków próbkę gleby mineralizuje się przy

użyciu wody królewskiej ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$). Niektórzy autorzy uznają zawartość frakcji F5 jako różnicę pomiędzy całkowitą zawartością metalu a sumą frakcji F1–F4. Ale taka szacunkowa metoda nie daje wiarygodnych wyników.

W metodyce BCR warunki panujące podczas doświadczenia zostały szczegółowo opisane, aby uniknąć jakichkolwiek różnic w oznaczaniu oraz by zachować powtarzalność procedury [Tokalioğlu 2003]. W celu określenia głównych powodów, dla których wyniki analizy sekwencyjnej mogą być rozbieżne, sprawdzono szereg parametrów na nie wpływających: pH, temperaturę, czas ekstrakcji, typ odczynnika i jego koncentrację. Skupiono się głównie na przeanalizowaniu kroku 2., w którym używa się $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ przy udziale kwasu azotowego. Badania wykazały, że głównym czynnikiem mającym istotny wpływ na ostateczne wyniki analizy był odczyn. Metodyka BCR została porównana z metodyką Tessiera przy użyciu próbek osadu oczyszczalni ścieków [Fernandez i in. 2000]. Brano pod uwagę głównie skuteczność obu metod. Okazało się, że frakcjonowanie frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu jest bardziej efektywne w metodzie BCR niż metodzie Tessiera. Metoda ta nie precyzuje warunków ługowania frakcji pozostałości. Można je oznaczyć tak jak w metodyce Tessiera i in. [1979] po ekstrakcji mieszaniną stężonych kwasów (HNO_3 , czy HClO_4). Metoda ta (BCR) znajduje zastosowanie nie tylko przy oznaczaniu frakcji pierwiastków/metali ciężkich w glebach, ale także w osadach dennych i ściekowych, pyłach i popiołach [Świetlik i in. 2008, Fernandez i in. 2000, Rao i in. 2008, Davidson 1998].

4. PODSUMOWANIE

Wprowadzane modyfikacje metodyki Tessiera są związane z właściwościami, kolejnością stosowanych odczynników oraz sposobem ekstrakcji frakcji metali w glebach. Nie można jednoznacznie stwierdzić, która z istniejących metod jest najwłaściwsza do oceny biodostępności i mobilności pierwiastków śladowych w glebach bez zweryfikowania wyników wskaźnikiem biologicznym, przez co rozumie się ilość metali ciężkich oznaczonych w materiale roślinnym. Rzadko wykonuje się badania korelacji pomiędzy ilością pierwiastków w wyekstrahowanych frakcjach a ich ilością w roślinach. Wyniki badań nie wskazują jednoznacznie na istnienie silnych zależności pomiędzy występowaniem frakcji biodostępnych metali i zawartością pierwiastków w roślinach, a obliczone korelacje najczęściej nie występują bądź są statystycznie nieistotne.

PIŚMIENICTWO

CARAPETO C., PURCHASE D. 2000. Use of Sequential Extraction Procedures for the Analysis of Cadmium and Lead in Sediment Samples from a Constructed Wetland Bull. Environ. Contam. Toxicol. 64: 51–58.

- CHARLESWORTH A., MIGUEL E.D., ORDONEZA A. 2011. A review of the distribution of particulate elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environ. Geochem. Health* 33: 103–123.
- DAVIDSON C.A., DUNCAN A.L., LITTLEJOHN D., URE A.M., GARDEN L.M. 1998. A critical evaluation of the tree-stage BCR extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363: 45–55.
- DEL CASTILHO P. 1983. Ammonium Acetic Extraction for soil heavy metals speciation; Model Aide Soil Test Interpretation. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51: 59–65.
- EVERHART J.L., McNEAR D., PELTIER E., VAN DER LELIE D., Chaney R.L., SPARKS D.L. 2006. Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 367: 732–744.
- EMMERSON R.H.C., BIRKETT J.W., SCRIMSHAW M., LESTER J.N. 2000. Solid phase partitioning of metals in managed retreat soils: Field changes over the first year of tidal inundation. *Sci. Total Environ.* 254(1): 75–92.
- FERNANDEZ ALBOREZ A.F., PEREZ-CID B., FERNANDEZ GOMEZ E., FALQUE LOPEZ E. 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extraction for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125: 1353–1357.
- FÖRSTNER U. 1995. Land contamination by metals global scope and magnitude of problem. *Metal speciation and contamination of soil*: 1–33.
- FUJIKAWA Y., FUKUI M. 2000. Vertical distribution of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 2: Effect of organic components in soil. *Water, Air and Soil Pollution* 131: 305–328.
- KALEMBKIEWICZ J., SOČO E. 2005. Investigations of chemical fraction of Cr in soil. *Pol. J. Environ. Stud.* 14 (5): 593–598.
- KARCZEWSKA A. 2002. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi-formy i rozpuszczalność. *Zeszyty naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu Rozprawy* CLXXXIV, 432.
- LI J., HE M., HAN W., GU Y. 2009. Availability and mobility of heavy metal fractions related to the characteristics of coastal soils developed from alluvial deposits. *Environ. Monit. Assess.* 158: 459–469.
- PEREZ-CID B., LAVILLA I., BENDICHO C. 1999. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363: 667–672.
- RAO C.R.M., ASHUQUILLO A., LOPEZ SANCHEZ J.F. 2008. 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.* 189: 291–333.
- ROGAN N., DOLENEC T., SERAFIMOVSKI, T., TASEV G., DOLENEC M. 2008. Determination of heavy metals in paddy soils (Kočani Field Macedonia) by a sequential extraction procedure. *Materials and Geoenvironment.* 55(4): 444–455.

- RUDD T., LAKE D.L., MEHROTRA I., STERRITT R.M., KIRK P.W.W., CAMPBELL J.A., LESTER J.N. 1988. Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *Sci. Total Environ.* 74: 149–175.
- SALOMONS W., FÖRSTNER U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments, Part II: Evaluation of environment impact. *Environ. Technol. Lett.* 1: 506–517.
- ŚWIETLIK R., TROJANOWSKA M. 2008. Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 9: 29–36.
- ŠKVARLA J, A. 1998. Study on the trace metal speciation in the Ružin reservoir sediment. *Acta Montanistica Slovaca, Ročník 3, 2*: 172–182.
- SZUMSKA M., GWOREK B. 2009. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska I Zasobów Naturalnych* 41: 42–63.
- TESSIERA., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements. *Analizy chemiczne* 5: 884–850.
- TOKALIOĞLU Ş., KARTAL Ş., BIROL G. 2003. Application of the three stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils. *Turk. J. Chem.* 27: 333–346.
- URE A.M., DAVIDSON C.M., THOMAS R.P. 1995. Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediments, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* 17: 505–523.
- QUEVAUVILLER P., Book Review. 2003. Methodologies for soil and sediment fractionation studies. *Sci. Total Environ.* 303: 263–264.