



Определяне формите на съдържание на Cd, Cr и Ni в утайки от пречиствателни станции и седименти

Н. Лихарева, О. Петров, Я. Цветанова

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: nlihareva@clmc.bas.bg, yana_tz@clmc.bas.bg

При пречистването на битовите отпадъчни води се получават големи количества утайки. Тяхното натрупване представлява понастоящем проблем по отношение на опазването на околната среда. Утайките съдържат тежки метали в концентрации, многократно по-високи в сравнение с тези на отпадъчните води. Тяхното съхранение чрез складиране или използването им за наторяване на почвата са силно ограничени от съдържанието на токсични компоненти. Под влиянието на външните условия те могат да преминат в подземните води и да замърсят почвата и растителността. Потенциалната опасност от такова замърсяване зависи от разтворимостта и подвижността на тези микроелементи и се определя от химичната им форма и разпределението или свързването им към различните фази на утайките.

За определяне формите на съдържание на елементите в различни обекти от околната среда (почви, утайки, седименти, пепели) през последните двадесет години широко се използват единични екстракции или различни схеми на последователна екстракция (Ure, Davidson, 1995). Те са базирани на определена последователност на операциите и се извършват при различни условия. Изборът им зависи от вида на изследваните проби и от целта на извършваните изследвания и резултатите са „операционно дефинирани”. Една от най-използваните схеми е тази на Tessier *et al.* (1979). През 1995 година Европейското бюро за стандарти, измервания и изпитвания предлага т.н. BCR-схема (Ure *et al.*, 1993). Тя е резултат от обобщението на съществуващите методи и сътрудничеството между изследователите. Тази схема все повече се налага като стандартен екстракционен метод, тъй като дава възможност да се унифицира и хармонизира работата на различните изследователи.

В изследванията върху проблемите на околната среда, от гледна точка на минералогията на обектите,

тези методи са приложени за изучаване на пепели, седименти и утайки (Lihareva, 2003a; 2003b; Лихарева и др., 2004). Изследвано е поведението на тежките метали, тяхното разпределение в различните минерални фази и възможността то да бъде изучавано с химическите методи на екстракция.

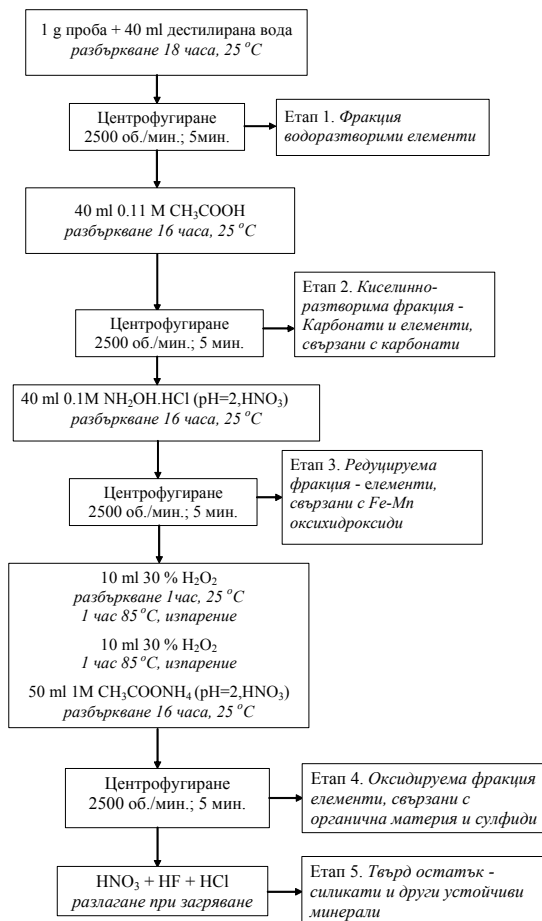
Целта на настоящата работа е да бъдат представени част от резултатите от изследванията върху утайки от пречиствателни станции и незамърсени речни седименти. Беше изследвано разпределението на Cd, Cr и Ni чрез използването на BCR-екстракционна схема и атомно-абсорбционен анализ. В последно време тези елементи привличат вниманието поради възможния карциногенен ефект на Cd, алергенния и в някои съединения карциногенен ефект на Ni (Yaman, 2001) и токсичния ефект на Cr върху биологичните системи.

Експериментална част

Апарати и реагенти

За измерване на концентрациите на металите в изходните проби и разтворите при екстракциите и в твърдия остатък е използван атомно-абсорбционен спектрометър Perkin Elmer 3030 с деутериева лампа за корекция на фона. Измерванията са проведени при оптималните условия за работа на апарата, препоръчани от производителя. Всички използвани реагенти са с квалификация „химически чисти” и „чисти за анализ”. За приготвяне на разтворите е използвана дестилирана вода, а стандартните разтвори за калибриране са „Titrisol” (Merck).

Пробите за анализ са утайка, взета от пречиствателната станция за отпадъчни води на София, и речен седимент, взет над мястото на вливане на градските отпадъчни води в реката. Те се оставят да се утаят, след което слой вода се отдекантирова. Твърдият оста-



Фиг. 1. Схема на BCR-екстракционна процедура

тък се изсушава на въздух и се стрива в ахатов хапан до размер на частиците, по-малък от 70 μm . За изучаване на разпределението на елементите се прилага BCR-схема, показана на фиг. 1. Към оригиналната схема са прибавени етап 1- за изследване на водоразтворимите форми на елементите, и етап 5 - анализ на крайния твърд остатък, с цел да се контролира точността на анализа чрез сравняване на сумата от определените количества на отделните етапи и тоталното им съдържание в пробата. Прилаганата детайлна процедура, отделните операции за последователната екстракция и условията, при които се извършват, са съгласно Annex 2 (Ure *et al.*, 1993).

Определянето на макро- и микрокомпонентите в изследваните проби и в твърдите остатъци след екстракцията се извършва съгласно процедурата, описана от Van Loon, Barefoot (1989).

Резултати и дискусия

За определяне на минералните компоненти в пробите е използван прахов рентгенов анализ. Частта на кристалната фаза в двете проби варира в зависимост от типа на пробата. Главните минерални фази в утайката са кварц и калцит, слабо представени са плагио-

клиз, доломит и каолинит. Тя съдържа големи количества от аморфна органична фаза. В пробата от седимента главната минерална фаза е кварцът. Установени са малки количества от плагиоклаз, К-фелдшпат и каолинит. И двете проби съдържат малки количества от доломит и хематит.

Концентрацията на макро- и микроелементите е определена чрез атомно-абсорбционна спектрометрия. Резултатите са представени в табл. 1. Данните показват силно увеличение (3-5 пъти) на съдържанието на тежки метали в утайката, което е резултат от изхвърлянето на отпадъчните води.

Резултатите от модифицираната BCR-екстракционна процедура за макро- и микроелементите са представени в табл. 2 и фиг. 2. За всеки материал са екстрахирани успоредно по три проби за определяне на възпроизводимостта на определенията. Относително стандартно отклонение (RSD %) варира в широки граници (2-40 %), но за повечето измервания е в интервала 1-15 %. То достига високи стойности за измерванията на първия етап - водоразтворими елементи, където концентрациите са ниски или близки да границата на определяне.

Разпределението на отделните елементи между фракциите, получени при екстракционната процедура, варира при утайката и седимента, което е свързано с природата им. Са и Mg се екстрахират във всички фракции и за двете проби. Процентът на извличане на Са във водоразтворимата фракция е по-висок от Mg. Главното количество Са (60-70%) се екстрахира на втория етап (киселинно разтворима фракция), докато Mg и в двата случая остава в твърдия остатък след екстракцията.

К и Na са включени в алумосиликати (главно плагиоклаз и К-фелдшпат). Повече от 80% от двата елемента са в твърдия остатък. От екстрахираните количества К се извлича главно на 4 етап (редуцируема фракция), а Na преминава във фракцията на органичната материя и сулфидите.

Алуминият е също в алумосиликатите (плагиоклаз, каолинит и мусковит) и затова повече от 99% от него са намерени в твърдия остатък след екстракцията.

Измененията в концентрациите на микроелементите Cd, Cr и Ni в пробите, взети от двете места, са различни. Относителните разлики в съдържанието на Cr и Ni са малки, докато при Cd тя е многократна. Разпределението на тези елементи между фракциите на BCR-екстракционната процедура е представено на фиг. 2. Зависимостта между него и съдържанието на елементите показва, че при Cd то е значително повлияно от вида на пробата. В утайката Cd се екстрахира главно в редуцируемата фракция, докато в седимента е асоцииран преди всичко в карбонатната фракция, както е наблюдавано и за други седименти (López-Sánchez *et al.*, 1993). С увеличаване на концентрацията на Cd (т.е. в замърсената утайка) се увеличава частта, асоциирана с органичната фаза, и силно намалява съдържането му в твърдия остатък. Предишни изследвания (Fan *et al.*, 2002) показват също, че разпреде-

Таблица 1. Съдържание на макро- и микроелементи в пробите (средна стойност (n=3) ± 1SD)

Проба	Mg ^a	Ca ^a	K ^a	Na ^a	Al ^a
Утайка	0.57 ± 0.06	2.61 ± 0.25	0.70 ± 0.08	0.71 ± 0.05	7.76 ± 0.36
Седимент	0.29 ± 0.02	0.45 ± 0.09	1.88 ± 0.10	1.08 ± 0.08	7.99 ± 0.19
Проба	Fe ^a	SiO ₂ ^a	Cr ^b	Cd ^b	Ni ^b
Утайка	2.79 ± 0.11	27.84	93.1 ± 2.3	13.1 ± 2.5	32.6 ± 1.8
Седимент	2.55 ± 0.18	74.04	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.9	29.5 ± 2.1

a - в %

b - в mg.g⁻¹**Таблица 2.** Разпределение на макроелементите във фракциите, получени чрез BCR-екстракционна схема (средна стойност (n=3) ± 1SD)

Проба	Mg		Ca		K		Na		Al	
УТАЙКА										
Етап	µg.g ⁻¹	% ^a	µg.g ⁻¹	% ^a	µg.g ⁻¹	% ^a	µg.g ⁻¹	% ^a	µg.g ⁻¹	% ^a
1	127±9	2.1	1590±100	5.5	246±5	3.2	355±12	5.8		
2	2130±42	34.4	19900±350	69.4	123±7	1.6	49±2	0.8		
3	1010±31	16.3	5580±396	19.4	969±21	12.6	46±14	0.8	633±37	0.8
4	453±84	7.3	975±221	3.4	143±5	1.9	708±65	11.6		
Твърд остатък	2470±350	39.9	650±93	2.3	6240±131	80.8	4960±295	81.1	75700±780	99.2
Сума ^c	6190±364	100.0	28695±589	100.0	7721±133	100.0	6118±303	100.0	76333±781	100.0
Recovery ^b	109		110		110		86		98	
РЕЧЕН СЕДИМЕНТ										
1	22±9	0.8	238±29	5.5	88±6	0.5	115±5	1.0		
2	550±76	20.3	2810±86	64.4	1580±56	8.5	105±11	0.9		
3	220±41	8.1	675±75	15.5	1090±2	5.9	89±9	0.8	339±62	0.5
4	102±17	3.8	162±12	3.7	925±48	5.	475±29	4.2		
Твърд остатък	1820±142	67.1	475±29	10.9	14900±352	80.2	10600±194	93.1	70200±1560	99.5
Сума ^c	2714±167	100.0	4360±122	100.0	18583±361	100.0	11384±197	100.0	70539±1561	100.0
Recovery ^b	94		97		99		105		88	

a - разпределение в %

b Recovery = [(Етап 1 + Етап 2 + Етап 3+ Етап 4 +Твърд остатък)/Общото съдържание] x 100; Общото съдържание - От Табл. 1

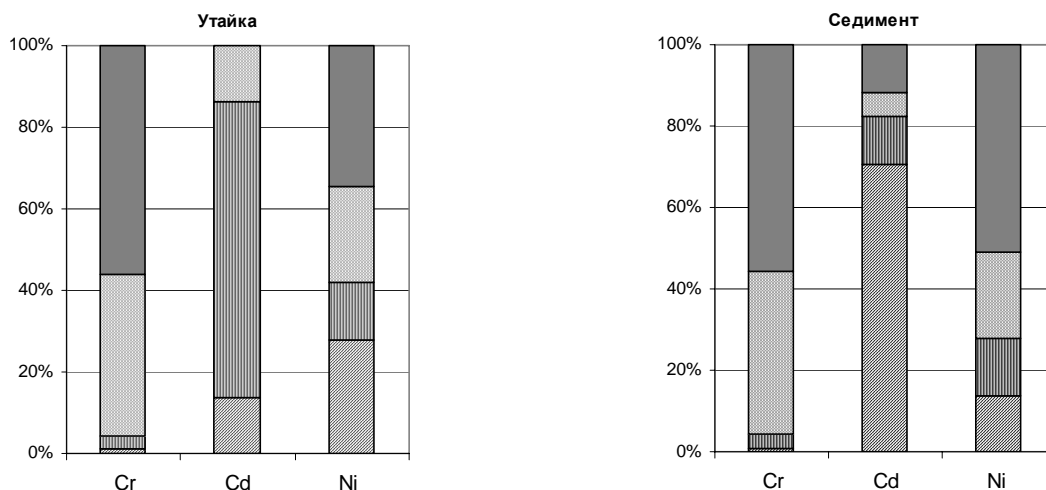
c - Грешката на сумата е квадратен корен от сумите от индивидуалните грешки

нието на Cd зависи силно от неговото съдържание, макар че тези автори намират по-значително асоцииране на кадмий в карбонатната фракция при замърсените седименти. Поради ниските съдържания на Cd тези резултати изискват допълнителни измервания с по-високо чувствителни методи, за да могат да бъдат интерпретирани правилно.

Разпределението на Cr и Ni е по-малко повлияно от вида на пробата. И в двата случая тези елементи остават свързани главно в твърдия остатък след екстракцията (Belazi *et al.*, 1995). Основната част от екстрахирания Cr (~ 90%) е получена при екстракцията на четвъртия етап (оксидируема фракция). Това показва, че този елемент е под формата на Cr(III)-оксиди и е свързан с органичната материя. Присъствието на Cr в тази фракция е установено и при предишни изследвания (Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994;

Tokalioglu *et al.*, 2000), макар че в някои работи са намерени по-значителни асоциации на Cr с редуцируемата фракция на замърсени седименти (Kwon *et al.*, 2001; López-Sánchez *et al.*, 1993).

Ni се екстрахира на всички етапи на екстракционния процес. В замърсената проба (утайката) по-голяма част от него се извлича с оксидиращите реагенти в 4 етап (органична материя и сулфиди), където той вероятно е под формата на метални сулфиди и свързан чрез комплексобразуване към органичните лиганди. Съдържанието му във водоразтворимата фракция е под границата на откриване. В седимента Ni е фиксиран предимно в неразтворимия твърд остатък (около 50%), докато в утайката това количество е около 30%. Подобно разпределение на никел между фракциите е наблюдавано и за други седименти. (Davidson *et al.*, 1994; López-Sánchez *et al.*, 1993).



Фиг. 2. Разпределение на Cr, Cd и Ni между петте фракции на BCR-екстракционната схема

- Водоразтворими
- Асоциирани с карбонати
- Асоциирани с Fe-Mn оксиди
- Асоциирани с органична материя и сулфиди
- Твърд силикатен остатък

Заклучение

Резултатите от проведеното изследване дават възможност да се направят заключения за поведението на металите в околната среда при определени условия. Фактът, че по-голяма част от съдържанието на Cr и Ni е асоциирана с неразтворимия силикатен остатък и органичната фракция показва, че те са по-малко разтворими и подвижни и не представляват опасност за замърсяване. Разтварянето на Cd в кисели разтвори е указание, че е възможно голяма част от него да премине в разтвор при промяна на рН на водата в пречиствателната станция. Такава промяна може да бъде предизвикана от кисели дъждове или индустриални източници на отпадъчни води. Техниката на последователна екстракция е полезна при изследване на разпределението, акумулирането и подвижността на металите във водни и седиментни системи за екологична оценка на вида и степента на замърсяването, както и за изучаване на геохимичното поведение на елементите и за по-добро познаване на различните процеси и механизми.

Литература

- Belazi, A., C. Davidson, G. Keating, D. Littlejohn. 1995. Determination and speciation of heavy metals in sediments from the Cumbrian Coast, NW England, UK. - *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 10, 233-240.
- Davidson, C., R. Thomas, S. McVey, R. Perala, D. Littlejohn, A. Ure. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. - *Anal. Chim. Acta*, 291, 277-286.
- Fan, W., W. Wang, J. Chen. 2002. Geochemistry of Cd, Cr and Zn in highly contaminated sediments and its influences on assimilation by Marine Bivalves. - *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5164-5171.

- Kwon, Y., Ch. Lee, B. Ahn. 2001. Sedimentation pattern and sediment bioavailability in a wastewater discharging area by sequential extraction metal analysis. - *Microchem. J.*, 68, 135-141.
- Lihareva, N. 2003a. Study of metals fractionation in ash samples using a sequential extraction procedure. - *Bulgarian Chemical Communications*, 35, 2, 110-114.
- Lihareva, N. 2003b. Comparison between fractionation of ash metals using a sequential extraction procedure and single extractions. - *Bulgarian Chemical Communications*, 35, 1, 59-64.
- López-Sánchez, J., R. Rubio, G. Rauret. 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. - *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 113-121.
- Tessier, A., P. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. - *Anal. Chem.*, 51, 844 - 851.
- Thomas, R., A. Ure, C. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio, J. López-Sánchez. 1994. Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. - *Anal. Chim. Acta*, 286, 423-429.
- Tokalioglu, S., S. Kartal, L. Elci. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. - *Anal. Chim. Acta*, 413, 33 - 40.
- Ure, A., C. Davidson. 1995. *Chemical Speciation in the Environment*. - Blackie, Glasgow.
- Ure, A., P. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. - *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135 - 151.
- Van Loon, J., R. Barefoot. 1989. *Analytical method for geochemical exploration*. - Academic Press, Inc., San Diego, 136-138.
- Yaman, M., S. Bakidere. 2001. Identification of chemical forms of lead, cadmium and nickel in sewage sludge of waste water treatment facilities. - *Microchim. Acta*, 141, 47-54.
- Лихарева, Н., О. Петров, Я. Цветанова. 2004. Приложение на процедурата за последователна екстракция BCR за изучаване на разпределението на металите в утайки и седименти. - *Ита национална конференция по химия, София, Програми и резюмета*, 127.