

Dominika Hołowiak, Agnieszka Pilch, Gabriela Skowrya

# OZNACZANIE ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W WODACH OJCOWSKIEGO PARKU NARODOWEGO PRZY POMOCY WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

## DETERMINATION OF HEAVY METALS IN THE WATERS OF OJCÓW NATIONAL PARK USING STRIPPING VOLTAMPEROMETRY

**Słowa kluczowe:** Strippingowa, woltamperometria, metale, ciężkie, kadm, ołów, cynk, Ojcowski, Park, Narodowy

**Key words:** Stripping, woltamperometry, metals, heavy, cadmium, lead, zinc, Ojców, National, Park

### **Abstrakt:**

W niniejszej pracy opisano wpływ industrializacji na zawartość metali ciężkich (Zn, Pb, Cd) w wodach Ojcowskiego Parku Narodowego. Przeprowadzono pomiary stężenia tych jonów przy użyciu strippingowej woltamperometrii różnicowej oraz zbadano pH dla próbek pobranych z różnych miejsc parku. Uzyskane wyniki przedstawiono na woltamperogramach opracowanych przy użyciu oprogramowania EAlab 2.1. W oparciu o otrzymane wyniki określono zmianę stężenia metali ciężkich w wodach Ojcowskiego Parku Narodowego w odniesieniu do danych literaturowych z poprzednich lat.

### **Abstract:**

In this study the influence of industrialization on presence of heavy metals (Zn, Pb, Cd) in the waters of Ojców National Park were described. For few samples from different parts of park measurements of concentration of this ions using differential stripping voltamperometry and pH measurements were made. The results were shown in voltamperographs prepared in EAlab 2.1 Software. The research allowed to determine the changes of concentration of heavy metals in the waters of Ojców National Park in reference to the literature data from previous years.

### **1. Wprowadzenie**

Ojcowski Park Narodowy położony jest w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej w województwie Małopolskim. Powierzchnia parku wynosi 2145,62 ha i

rozciąga się na długości 12 kilometrów, wzdłuż środkowej części Doliny Prądnika. Jest to najmniejszy spośród wszystkich parków narodowych w Polsce. Znaczącą część stanowią skały wapienne, powstałe w wyniku rozkładu roślin i szczątków organizmów zwierzęcych. Struktura geologiczna tego terenu była kształtowana w trzeciorzędzie. Duży wpływ na rzeźbę terenu wywołał lądolód (bałtycki i środkowopolski) - pozostawiający grube pokłady lessu, które pokrywają Wyżynę 8-metrowym płaszczem. Na wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej występują liczne jaskinie (około 1000), w tym najpopularniejsza jest Jaskinia Łokietka (320m). Ojcowski Park Narodowy jest zasilany przez dwie rzeki Prądnik oraz Sąspówka. [1]

Często poruszany problem stanowi czystość wód na terenie Parku. Prądnik jest stale zanieczyszczany ściekami pochodzącymi z mleczarni znajdującej się w pobliskiej miejscowości Skala, oraz miejscowymi zanieczyszczeniami terenu. W celu poprawy stanu środowiska terenu wybudowano oczyszczalnię ścieków co pozytywnie wpłynęło na czystość wód Sąspówki.

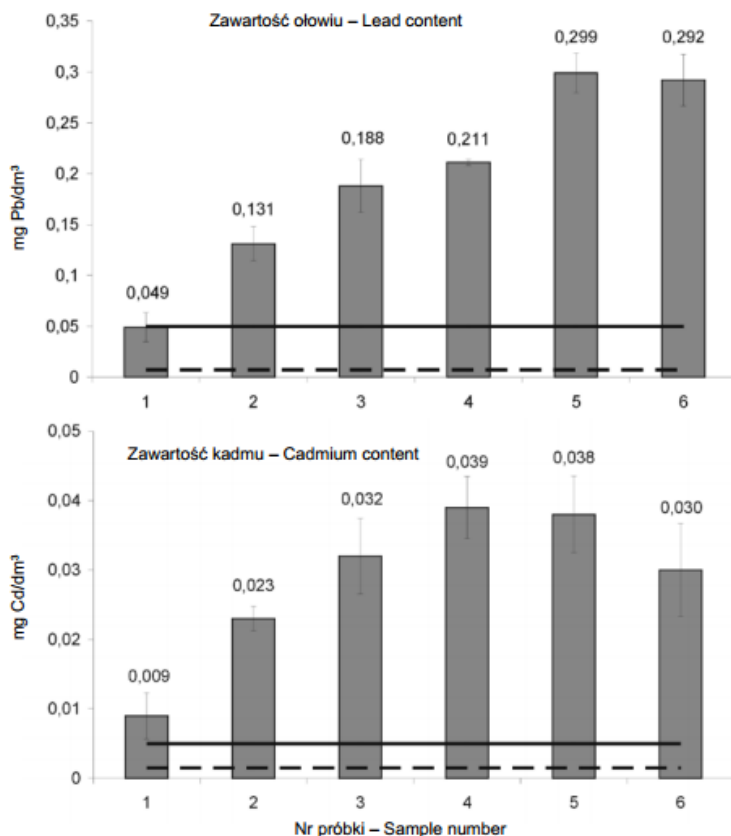
Park usytuowany jest w pobliżu aglomeracji krakowskiej i Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, dlatego środowisko narażone jest na negatywne wpływy zewnętrzne. Wzmożony ruch samochodowy wpływa negatywnie na środowisko OPN, oraz pobliskie zakłady komunalne. Zakłady przemysłowe mieszczące się w Górnym Śląsku oraz w Olkuzie emitują pyły bogate w metale ciężkie tj: ołów, kadm, cynk. Pierwiastki te dostają się do gleb, a następnie do wód stojących i płynących. Ponadto jednymi z najbardziej toksycznych tlenków w czasie procesów przemysłowych są dwutlenki siarki i azotu. Powodują one zahamowanie oddychania u roślin oraz wywołują choroby. Tradycyjnym obszarem występowania złóż rud cynku i ołowiu o znaczeniu przemysłowym są północne i północno-wschodnie obrzeża Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Fakt ten ma wpływ na zanieczyszczenie powietrza oraz wód gruntowych, gdzie mogą występować śladowe ilości tych pierwiastków. [2]

### **1.1 Przegląd wyników**

W 1998 r. w obrębie OPN przeprowadzono ocenę zanieczyszczenia powietrza przy użyciu transplantowanych plech porostu. W plechach roślin wykazano akumulację pierwiastków toksycznych oraz szkodliwych dla środowiska i organizmów takich jak: kadm, cynk, ołów, miedź i siarka. Ponadto stężenie kadmu i ołowiu w latach 2001–2002 utrzymywało się na wyższym poziomie w lecie niż w zimie, co wskazuje, że ich źródłem był wzmożony ruch samochodowy, wynikający z dużej liczby turystów odwiedzających OPN. W związku z tym przeprowadzono badania, których przedmiotem było oznaczenie metali ciężkich Pb, Cd i Zn. Badania przeprowadzono na różnych próbkach wód pobranych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego. [3,4]

Próbki wód i osadów jaskiniowych przeznaczonych do badań zostały pobrane 20 października 2015 w OPN. Próbki pobrano z rzeki Sąspówki, z wód krasowych w Jaskini, ze "Źródełka Miłości" oraz z wody opadowej.

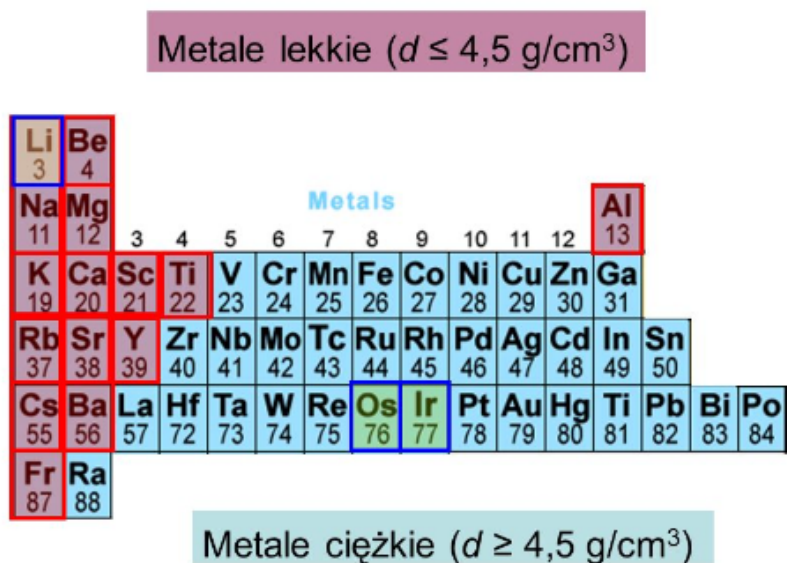
Na rysunku 1 1 przedstawiono wyniki dotyczące zawartości metali ciężkich w wodach pobranych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego. [5]



Rysunek 1. Zawartość metali ciężkich w wodach pobranych z Ojcowskiego Parku Narodowego. Pomiar wykonywano za pomocą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Poziome linie oznaczają dopuszczalne stężenia tych metali w wodach zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (linia ciągła - 27.11.2002; linia przerywana - 9.11.2002)

## 1.2. Metale ciężkie

Metale ciężkie charakteryzują się gęstością przekraczającą  $4,5\text{g/cm}^3$  (Rys. 2). [6]



Rysunek 2. Metale ciężkie w układzie okresowym [7]

Część metali ciężkich, takich jak nikiel, chrom (III), miedź, czy żelazo, stanowi grupę mikroelementów, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Druga część stanowią metale, które prowadzą do dysfunkcji organizmów i zaburzają procesy życiowe. Metale te to między innymi ołów, kadm, rtęć, cyna, czy nikiel (Tab. 1).

Tabela 1. Drogi przenikania oraz działanie toksyczne Pb, Cd i Zn. [6]

	Ołów Pb	Kadm Cd	Nadmiar Cynku Zn*
Drogi przenikania	układ oddechowy i pokarmowy	układ oddechowy i pokarmowy	układ oddechowy i pokarmowy
Działanie toksyczne	ujemnie wpływa na funkcjonowanie wątroby, szpiku kostnego i proces syntezy hemoglobiny; obniża poziom witaminy D i żelaza (anemia); powoduje zmiany w naczyniach krwionośnych i we krwi poprzez przyłączanie się do enzymów i białek;	powoduje zaburzenia metabolizmu fosforu, witaminy D i wapnia; rakotwórczy (1993 r., Międzynarodowa Komisja do Walki z Rakiem); wywołuje chorobę itai-itai, która objawia się osteomalacją (rozmiękczenie kości), osteoporozą (wzrost kruchości kości) oraz uszkodzenia nerek	powoduje niedokrwistość; zalega w wątrobie i nerkach; obniża przyswajalność fosforu, żelaza, wapnia i miedzi; uznawany za czynnik rakotwórczy
Zatrucia	mogą być ostre, przewlekłe, prowadzące do śpiączki, zaburzeń psychicznych lub nawet zgonu	przewlekłe, ostre, prowadzące do zaburzeń układu odpornościowego, śmiertelne	rzadko spotykane, powodują uszkodzenia nerek i wątroby oraz wpływają na obniżenie odporności

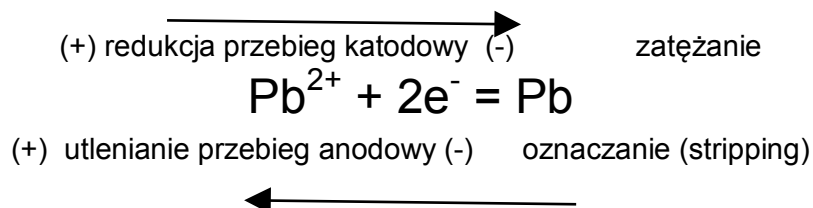
\*Cynk Zn - W odpowiednich ilościach stanowi mikroelement, odpowiadający za gojenie ran i prawidłowy stan skóry, regulujący metabolizm białek i węglowodanów, tworzący enzymy i pozwalający na prawidłowe funkcjonowanie układu rozrodczego, krwionośnego i kostnego, jego niedobór wpływa na zahamowanie wzrostu, obniżenie poziomu hemoglobiny, a także powoduje problemy ze skórą, wątrobą, stawami i kośćmi.



Rysunek 3. Mapa Ojcowskiego Parku Narodowego. Lokalizacja punktów pomiarowych.

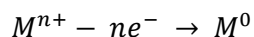
Przedmiotem badania było oznaczenie stężenia metali ciężkich w próbkach wód pochodzących z różnych ujęć wodnych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego (Rys. 3). Ze względu na wysoką toksyczność metali ciężkich konieczny jest monitoring stężenia tych substancji w próbkach środowiskowych.

Oznaczenie zostało wykonane za pomocą metody woltamperometrii strippingowej różnicowej (DPASV). Podczas pomiaru można wyróżnić dwa etapy- załężanie i stripping. W wyniku załężania na elektrodzie nagromadzono oznaczane pierwiastki (analit). Następnie na zarejestrowanych woltamperogramach mierzono prąd, będący wynikiem zachodzącej reakcji redoks depolaryzatora nagromadzonego na elektrodzie (reakcja wynika ze zmiany potencjału elektrody).

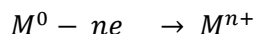


W trakcie tego procesu przebiegają reakcje:

Redukcja:



Utlenianie:



Anodowa woltamperometria strippingowa jest metodą o niskiej granicy oznaczalności oraz o wysokiej czułości, co pozwala na oznaczenie metali, nawet przy niewielkim stężeniu i sprawia, że znajduje szerokie zastosowanie w badaniach laboratoryjnych.

## 2. EKSPERYMENT

### 2.1. Aparatura i odczynniki

#### 2.1.1. Aparatura

- Analizator elektrochemiczny MTN ANKO typ M164 wraz z statywem elektrochemicznym firmy MTN ANKO typ 164, Kraków AGH
- Mineralizator UV
- Pehametr- typ CPI 505, ELMEIREN
- Elektrody: pracująca, pomocnicza, odniesienia.

Pomiary wykonano w układzie trójelektrodowym. Jako elektrodę pracującą zastosowano elektrodę o kontrolowanym wzroście kropli, jako elektrodę pomocniczą - drucik platynowy, natomiast elektrodą odniesienia stanowiła elektroda chlorosrebrowa z podwójnym kluczem elektrolitycznym.

#### 2.1.2. Odczynniki

- Perhydrol, 30%, Chem Point Sp.z.o.o
- 1M roztwór KCl, sporządzono poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości odczynnika w wodzie dejonizowanej;
- HCl 36-37% Fluka
- Wzorce metali Zn, Cd, Pb o stężeniu 1000mg/l (odpowiednio rozcieńczone)
- Woda czterokrotnie destylowana
- Argon o czystości 99,999%

#### 2.1.3. Pobór i przygotowanie próbek

W celu wykonania oznaczenia pobrane zostały próbki wody pochodzące z różnych źródeł na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego tj: Rzeka Sąspówka, Jaskinia Łokietka, "Źródło Miłości" oraz woda deszczowa. (dokładna lokalizacja została wskazana na zamieszczonej mapce [Rys.2]). Próbki pobrano do polietylenowych pojemników o pojemności 100ml (sterylnych wewn.).Pobrano pojedyncze próbki wody, których nie zakwaszono przed pomiarem. Po przetransportowaniu próbek do laboratorium, wykonano pomiary pH. Następnie w celu ich utrwalenia próbki zamrożono. Pomiary pH próbek umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki pomiaru pH próbek

Lp.	Miejsce poboru próbek	pH
-----	-----------------------	----

1.	Rzeka Sąspówka	8,15
2.	Jaskinia	-
3.	Woda deszczowa	6,17
4.	„Źródélko miłości”	7,28

#### 2.1.4. Przebieg pomiaru (parametry)

Pomiary woltamperometryczne wykonywane były w układzie trójelektrodowym, w którym znajdowały się następujące elektrody: pracująca, pomocnicza i odniesienia. Z wszystkich próbek został usunięty tlen poprzez doprowadzenie wężykami do próbki gazu obojętnego (Ar). W opisywanym układzie pomiarowym jako elektrodę pomocniczą zastosowano drut platynowy. Elektrodę odniesienia stanowiła elektroda chlorosrebrowa ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_s$ ) z podwójnym kluczem elektrolitycznym, a jako elektrodę pracującą zastosowano elektrodę rtęciową CGMTE o kontrolowanym przyroście kropli rtęci. Oznaczanie Zn, Pb i Cd wykonano metodą dodatku wzorca (metoda trzech dodatków). Przed dokonaniem właściwych pomiarów próbki przesączono.

Wszelkie występujące interferencje usunięto poprzez mineralizację, którą prowadzono poprzez naświetlanie próbek promieniami UV po uprzednim dodaniu do 20 ml próbki 100  $\mu\text{l}$  100%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a następnie 10  $\mu\text{l}$  36% HCl.

Duży wpływ na wyniki analizy mają parametry instrumentalne, dlatego też wykonano optymalizację podstawowych parametrów przedstawionych w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry instrumentalne podczas badań strippingową woltamperometrią różnicową

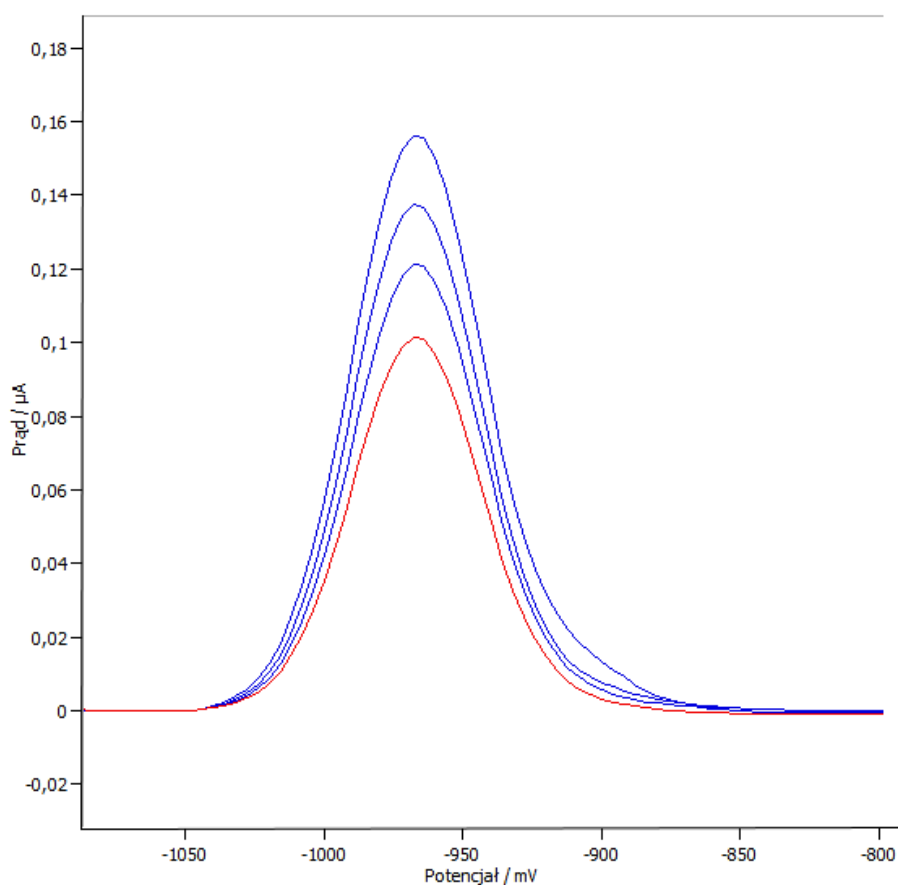
Parametr instrumentalny	Wartość
potencjał załężania $E_{\text{zat}}$	-200 mV
czas załężania $t_{\text{zat}}$	30 sec
amplituda impulsu $d_E$	30 mV
potencjał schodka $E_s$	4 mV
czas wyczekiwania $t_w$	20 sec
czas próbkowania prądu $t_p$	20sec

Zanim zarejestrowano krzywe do naczynka kwarcowego o objętości 10 ml dodano 2,8 ml wody destylowanej, 2 ml próbki oraz 200  $\mu\text{l}$  1M KCl. Z układu usunięto tlen, aby pozbyć się tła, które może zakłócić dalsze pomiary.

#### 2.1.5. Wyniki

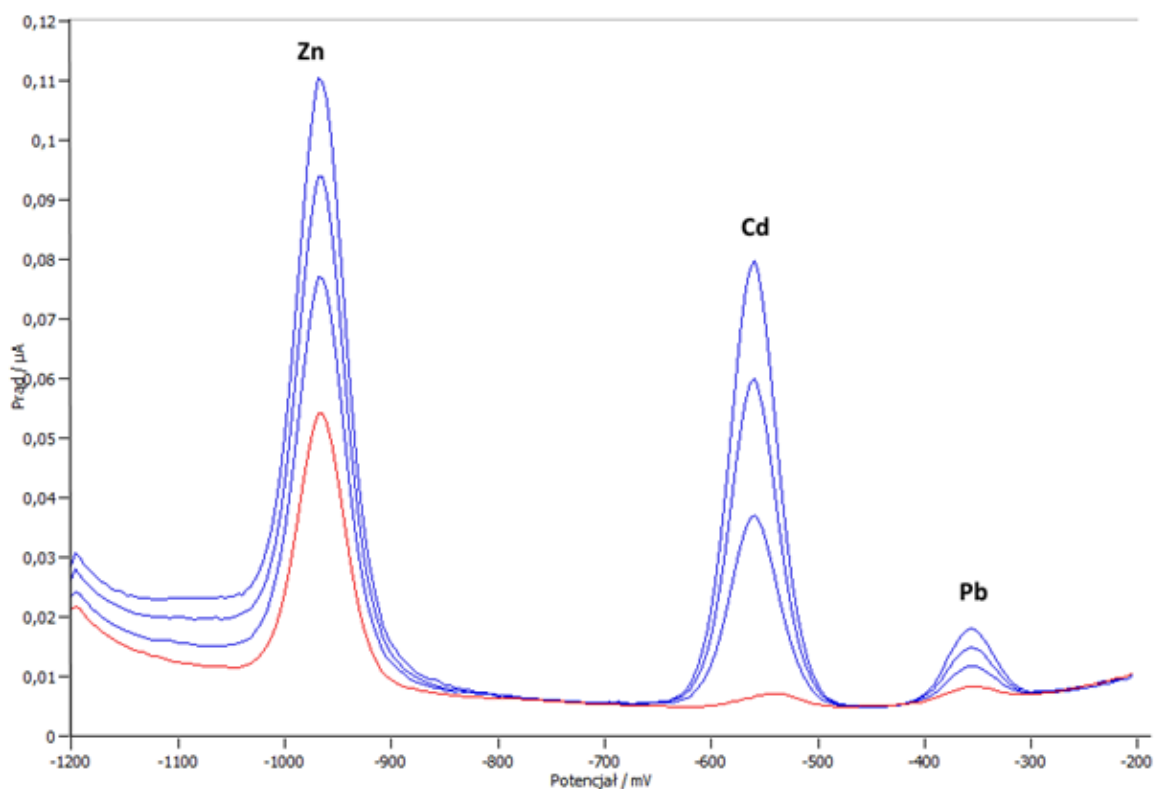
Po wykonaniu pomiarów próbek zostały wykonane woltamperogramy przy pomocy oprogramowania EALab 2.1, a na ich podstawie skonstruowano krzywe kalibracji oraz uzyskano równania, które pozwoliły na obliczenie stężeń metali ciężkich zawartych w próbkach środowiskowych.

Wykres 1 przedstawia woltamperogram dla pomiaru Zn (z odjętym tłem) w próbce wody z rzeki Saspówka. Wykres 2 porównanie wszystkich pików dla metali ciężkich znajdujących się z "źródła miłości" w OPN.



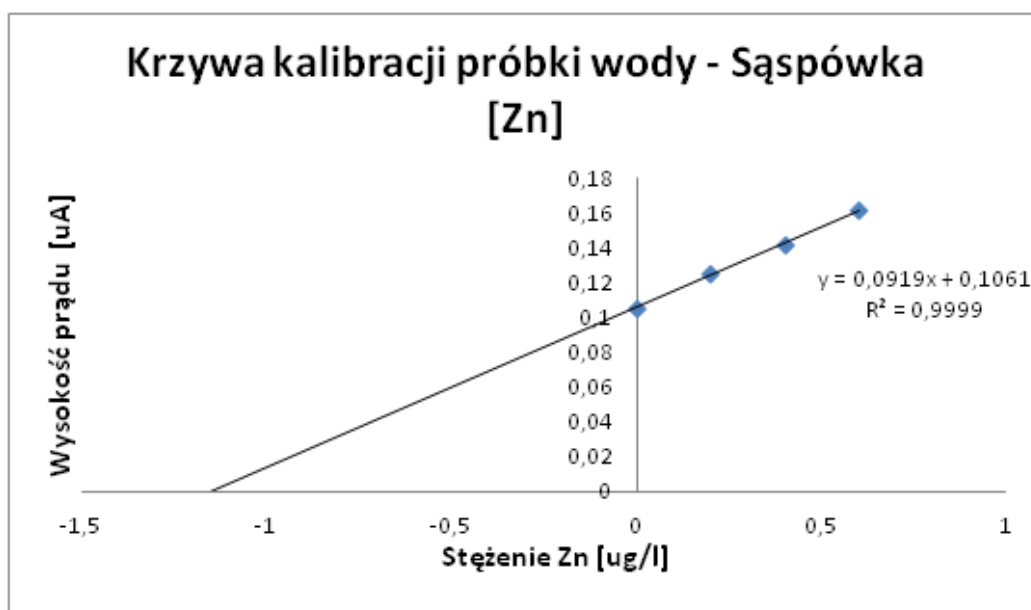
Wykres 1. Woltamperogram uzyskany podczas pomiaru Zn w próbce pochodzącej z rzeki Saspówka





Wykres 2. Wykres przedstawiający zależność prądu od potencjału w woltamperometrycznym oznaczaniu Zn, Cd i Pb w próbce wody pochodzącej z "Źródłka Miłości"

Zostały otrzymane także woltamperogramy, na ich podstawie skonstruowano krzywe kalibracyjne. Przykładowa krzywa (dla cynku) została zamieszczona na rysunku 4.



Rysunek 4. Krzywa kalibracji dla pomiaru stężenia Zn woltamperometrią strippingową wody pochodzącej ze Sąsówki.

Tabela 4. Stężenia metali ciężkich w pobranych próbkach

Oznaczany metal	Woda deszczowa	Jaskinia Łokietka	"Źródełko miłości"	Sąspówka
Zn [ $\mu\text{g/L}$ ]	1,454 □ 0,015	3,666 0,023	1,237 0,011	2,886 0,021
Pb [ $\mu\text{g/L}$ ]	0,321 0,007	0,194 0,005	0,156 0,003	0,451 0,009
Cd [ $\mu\text{g/L}$ ]	0,026 0,002	0,097 0,001	poniżej granicy oznaczalności	0,467 0,005

## Wnioski

Celem badania było wykazanie obecności metali ciężkich w Przeprowadzone badania wykazały, że ciągle dopływ zanieczyszczeń metali ciężkich ma wpływ na stan wód tj. rzeki Sąspówki, "Źródełka Miłości", natomiast w niewielkim stopniu wpływa na wody jaskiniowe w Ojcowskim Parku Narodowym.

Na podstawie badań woltamperometrycznych można wyznaczyć tylko jonową zawartość poszczególnych metali ciężkich w próbkach, dlatego ich całkowita zawartość może być wyższa - związane jest to z występowaniem tych metali w formach związanych. Otrzymane wyniki porównano z dopuszczalnymi wartościami stężeń metali ciężkich, określonymi rozporządzeniem Ministerstwa Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanów wód powierzchniowych i podziemnych. Stężenie cynku okazało się najwyższe spośród innych badanych metali ciężkich. Może to być związane z produkcją cynku w fabryce w Bukownie koło Olkusza. Wysokie jest także stężenie kadmu, mimo iż dopuszczalne stężenie tego metalu jest najniższe. Prawdopodobnie mogą to być pozostałości po jego produkcji we wspomnianych zakładach jeszcze kilka lat temu. Z badania wynika również, woda opadowa wykazuje lekko kwaśny odczyn ( $\text{pH}=6$ ), jednak nie można zaliczyć je do kryterium kwaśnych deszczy. Poziom kwasowości powinien mieć niższą wartość niż 5,6 pH. Pozostałe próbki wykazały odczyn lekko zasadowy charakter chemiczny, ma to związek z występowaniem na tym terenie skał wapiennych o odczynie zasadowym.

## Literatura

1. Gotkiewicz M., Szafer W.: Ojcowski Park Narodowy. Kraków: 1956
2. Klasa A., Sołtys-Lele A. "Aktualne problemy ochrony przyrody Ojcowskiego Parku Narodowego (Polska południowa)" PRĄDNIK PRACE I MATERIAŁY MUZEUM IM. PROF. WŁADYSŁAWA SZAFERA, Ojców 2013
3. [http://www.ojcow.pl/przewodnik/ujemny\\_wplyw.htm](http://www.ojcow.pl/przewodnik/ujemny_wplyw.htm)-aktualizacja 01.12.2015
4. [http://www.msw-pttk.org.pl/dokumenty/parki\\_narodowe/opn.html](http://www.msw-pttk.org.pl/dokumenty/parki_narodowe/opn.html) - aktualizacja 01.12.2015
5. Miśkowiec P., Łaptaś A., Tłuściak W., "Metale ciężkie w wodach i osadach rzecznych Prądnika i Saspówki", PRĄDNIK PRACE I MATERIAŁY MUZEUM IM. PROF. WŁADYSŁAWA SZAFERA, Ojców 2014
6. [http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale\\_ciezkieOS.pdf](http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale_ciezkieOS.pdf) - aktualizacja 01.12.2015
7. [http://slideplayer.pl/slide/86129/-](http://slideplayer.pl/slide/86129/) aktualizacja 01.12.2015

Pragniemy złożyć serdecznie podziękowania recenzentowi za trud włożony w przygotowanie recenzji naszej pracy, oraz za cenne wskazówki. Dziękujemy za zwrócenie uwagi na wyniki pochodzącyce z innych publikacji. Dotyczyły one osadów dennych, jednak ze względu na ich wątpliwą wiarygodność zdecydowałyśmy przytoczyć wyniki oznaczeń innych próbek pochodzących z wód Ojcowskiego Parku Narodowego. Dziękujemy również za wychwycenie błędnej nazwy stosowanej metody oraz drobnych błędów językowych (str. 8) - zostało to także skorygowane. Ponadto dziękujemy za cenną wskazówkę dotyczącą braku zakwaszenia próbki przed dokonywaniem właściwego pomiaru.

Stosowane dodatki wzorca były zbyt duże; przyjmuje się, że powinny przyrost sygnału powinien być w granicach 50-100% wysokości pików badanej próbki dla kolejnych dodatków tego wzorca, Jednak ze względu na brak analitu, nie miałyśmy możliwości powtórzenia pomiarów.