

Wpływ pH, metali ciężkich oraz siarczanów występujących w wodach Ojcowskiego Parku Narodowego na życie w oczku wodnym.

The influence of pH, heavy metals and sulphates occurring in the waters of the Ojcow National Park on life in the pond.

Karolina Domanus, Iwona Pietrzekiewicz

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Analitycznej
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: domanus.k@gmail.com

Streszczenie

W celu wybrania wody o najlepszych parametrach dla założenia oczka wodnego, badano dwie wody pobrane na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego (rzeki : Prądnik i Sąspówka) oraz jedną wodę w celach porównawczych, pobraną ze studni na terenie województwa małopolskiego. Wpływ metali ciężkich badano za pomocą metody anodowej woltamperometrii strippingowej (DP – ASV). Zawartość siarczanów wykryto przy użyciu siarczanowego testu kuwetowego, metodą fotometryczną. Zbadano również pH poszczególnych wód. Otrzymane wyniki opracowano w programie EAlab oraz w Excelu. Za pomocą woltamperometrii strippingowej stwierdzono obecność Zn i Pb w badanych próbkach. Natomiast zawartość Cd znajdowała się poniżej granicy oznaczalności metody. W przypadku siarczanów, największą zawartość SO_4^{2-} wykryto w wodzie ze studni z czym związana była najniższa wartość pH tej wody.

1. Wprowadzenie

Ojcowski Park Narodowy został założony w 1956 roku w celu ochrony przyrody doliny Prądnika. Jest położony w województwie małopolskim w Wyżynie Krakowsko – Częstochowskiej. Jego powierzchnia sięga rozmiarów 2145,62 ha. Przez jego teren przepływa rzeka Prądnik, która jest ważnym

doptywem Wisły, a także rzeka Sąspówka która wpływa do Prądnika [1].

Oczko wodne w potocznym rozumieniu jest małym zbiornikiem wodnym, najczęściej zakładanym na własny użytek w celach krajobrazowych. Można w nim hodować zarówno rośliny jak i ryby. Zwykle są to obiekty płytkie o głębokości około 1m [2].

O możliwości hodowania w oczku wodnym ryb i roślin decydują odpowiednie parametry wody, takie jak pH, zawartość metali ciężkich czy zawartość siarczanów.

Metale ciężkie w organizmie człowieka wywołują wiele chorób i zatruc, zwłaszcza jeśli chodzi o związki łatwo rozpuszczalne w wodzie i płynach ustrojowych. Niektóre metale ciężkie takie jak cynk, miedź, żelazo są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka (są to tak zwane mikroelementy). Inne takie jak ołów, kadm, chrom, rtęć czy nikiel zaburzają procesy życiowe w organizmie [3]. W pracy zbadano zawartość metali ciężkich takich jak ołów, kadm i cynk w pobranych próbkach. Ołów to metal bardzo rozpowszechniony w przyrodzie. Występuje zarówno w glebie, atmosferze, w wodzie jak i organizmach żywych. W dzisiejszych czasach zanieczyszczenie środowiska ołowiem jest spowodowane głównie poprzez spaliny pochodzące z silników benzynowych. Głównym składnikiem benzyny jest bowiem tetraetylołów, który jest dobrze wchłaniany przez drogi oddechowe oraz skórę. Poprzez lipofilowy charakter metal ten łatwo rozkłada się w organizmie. Natomiast w mózgu, tkance nerwowej oraz w wątrobie odkłada się sam ołów. Związek $Pb(C_2H_5)_4$ odpowiada za dezaktywację enzymów. Ze względu na zdolności buforujące w wodach miękkich ołów jest bardziej niebezpieczny gdyż występuje w postaci rozpuszczalnych soli. Natomiast w wodach twardych metal ten występuje w postaci trudno rozpuszczalnych, lub nierozpuszczalnych soli ołowiu. Dopuszczalne stężenia ołowiu dla wszystkich klas czystości wód powierzchniowych wynosi 0,1 mgPb/L. Cynk jest metalem bardzo rozpowszechnionym w środowisku. Zawartość cynku w wodach jest szczególnie uzależniona od zanieczyszczeń oraz utworów geologicznych i jest bardzo zróżnicowana. Od

formy jonowej zależy stopień toksyczności cynku w wodach, który zmienia się pod wpływem pH oraz twardości wody. Nadmiar cynku pochodzi z zanieczyszczeń gleb, ścieków komunalnych oraz odpadów poprzez emisję pyłów przemysłowych. Stężenia Zn w wodach gruntowych nie powinna przekraczać 80 $\mu\text{g/L}$, a za toksyczne dla organizmów wodnych przyjmuje się stężenie cynku powyżej 240 $\mu\text{g/L}$ [4].

Natomiast jeżeli chodzi o zawartość siarczanów w wodzie to za najwyższe dopuszczalne stężenie SO_4^{2-} według rozporządzenia Ministra Zdrowia uważa się stężenie nieprzekraczające 250 mg/L. Ale jeśli chodzi o zawartość w wodach powierzchniowych to zazwyczaj stężenie to wynosi od 40-60 mg/L SO_4^{2-} . [5]

Celem pracy było znalezienie alternatywnego źródła nawadniania oczek wodnych. W tym celu zbadana została zawartość metali ciężkich, siarczanów oraz pH w trzech próbkach. Do badań pobrano próbki z dwóch rzek z terenu Ojcowskiego Parku Narodowego oraz wodę ze studni znajdującą się również na terenie województwa małopolskiego w Osieczanach.

Oznaczenie pH

2. Aparatura.

pH – metr N – 512 (Elpo, Polska), szkło laboratoryjne.

2.1. Wyniki.

Tabela 3. Wyniki pomiaru pH dla badanych próbek.

	Prądnik	Sąspówka	Woda ze studni
pH	8,01±0,24	8,15±0,32	6,35±0,13

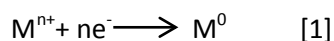
Zasadowe pH w wodach Ojcowskiego Parku Narodowego jest spowodowane obecnością

skał wapiennych (udziałem jonów Ca^{+2}). Woda ze studni charakteryzuje się kwasowym odczynem. Może to być związane z obecnością siarczanów na poziomie 156 mg/L.

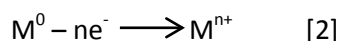
OZNACZENIE ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH - METODA ANODOWEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPPINGOWEJ (DP – ASV)

Stężenie metali ciężkich w próbkach zbadano za pomocą woltamperometrii strippingowej (analiza DP – ASV), która jest alternatywną metodą do spektroskopowych metod oznaczania śladowych ilości metali w próbce. W technice tej pomiar realizowany jest w dwóch etapach. Pierwszy etap – zatężanie, na elektrodzie w wyniku elektrolizy gromadzony jest oznaczany składnik. Drugi etap – stripping – nagromadzony depolaryzator w wyniku zmiany potencjału elektrody ulega reakcji elektrodowej. W tym etapie otrzymywana jest krzywa woltamperometryczna.

W anodowej woltamperometrii strippingowej (ASV) proces elektrolizy realizowany jest poprzez redukcję oznaczanego składnika, przebiega przy stałym potencjale. Zachodzi reakcja:



Następnie elektroda po elektrolitycznym zatężaniu polaryzowana jest w kierunku anodowym i przy charakterystycznej dla danego metalu wartości potencjału, wydzielony metal przechodzi do roztworu. Procesowi temu towarzyszy rejestracja prądu, który płynie przez komórkę pomiarową. Zachodzi reakcja utleniania:



Anodowa woltamperometria strippingowa jest jedną z najczulszych metod analizy śladowej, jej granica oznaczalności mieści się w zakresie od 10^{-12} do 10^{-5} [6].

3. Aparatura i odczynniki

3.1. Aparatura

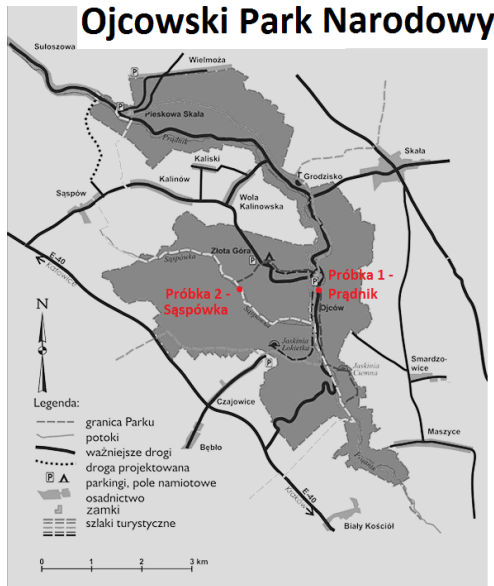
Analizator elektrochemiczny typu M20 firmy mtm-anko (Kraków, Polska), statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko (Kraków, Polska). Badania były prowadzone w układzie trójelektrodowym elektroda pracująca CGMDE elektroda rtęciowa o kontrolowanym przyroście kropli elektroda odniesienia elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl z podwójnym kluczem elektrolitycznym Ag/AgCl/3M KCl, elektroda pomocnicza elektroda platynowa. Naczynko pomiarowe o pojemności 10 ml, mieszadło pokryte teflonem, minaralizator UV, szkło laboratoryjne, pipety automatyczne.

3.2. Odczynniki

HCl – stężony (36%), H_2O_2 – 30% (użyty do mineralizacji), 3MKCl, 2,5M KNO_3 , 4-krotnie destylowana woda, 1MKCl. Wzorce metali: cynk – MERCK, kadm (CertiPur), ołów – o stężeniu 1000 [mg/l], wzorce rozcieńczone o stężeniu 10[mg/l] i 1 [mg/l]. Argon do odtlenienia roztworu o czystości 99,99%. Wszystkie użyte do odczynniki są czyste do analizy cz.d.a.

3.3. Pobór i przygotowanie próbek

Dwie próbki do badań zostały pobrane w Ojcowskim Parku Narodowym 20.10.2015 roku z rzek: Sąspówka i Prądnik (rys.1.). Trzecia próba w celach porównawczych została pobrana ze studni znajdującej się w Osieczanach w okolicach domu jednej ze współautorek.



Rys. 1. Mapa Ojcowskiego Parku Narodowego – schematycznie przedstawione miejsca poboru próbek [7].

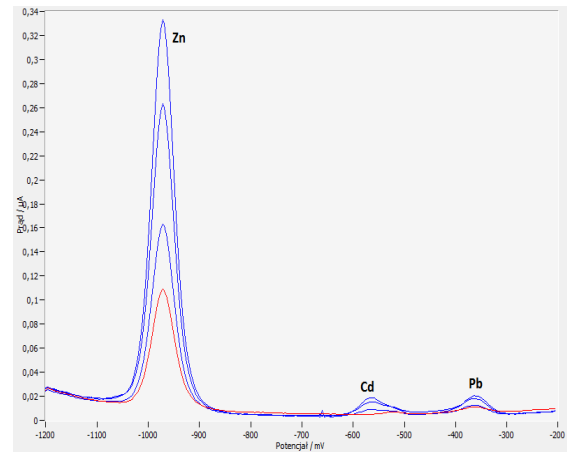
Próbki poddano mineralizacji UV, w tym celu do 20 ml próbki dodano 50 μL H_2O_2 i 10 μL stężonego HCl. Proces ten prowadzono przez 1,5 h.

3.4. Procedura pomiarowa.

Oznaczenie wykonano metodą dodatku wzorca (3 – krotnego dodatku wzorca), przy pomocy metody DP – ASV. Do naczynka pomiarowego o objętości 10 ml dodano : 2,8 ml wody destylowanej, 200 μL 1M KCl oraz 2ml badanej próbki. Próbki przed pomiarem odtleniano przez 5 min.

3.5. Wyniki pomiarów.

Metodą DP – ASV oznaczano trzy metale ciężkie: Zn, Cd, Pb. Stężenie kadmu znalazło się poniżej granicy oznaczalności tej metody. Natomiast wykryto udziały Zn oraz Pb (rys.2.).



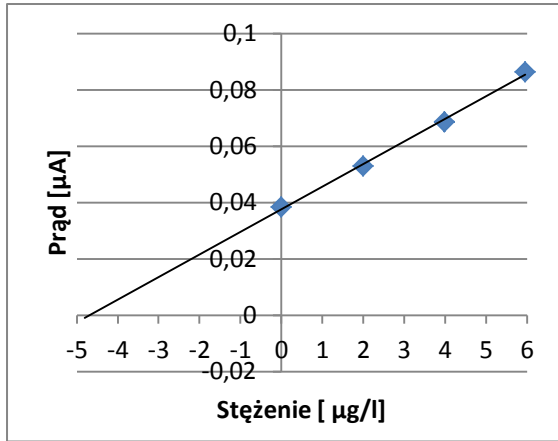
Rys. 2. Uśredniony voltamogram dla próbki pobranej z rzeki Prądnik otrzymany w programie EAlab.

Dla pierwiastków Zn i Pb wyznaczono kalibrację metodą dodatku wzorca (rys.3.). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono stężenia poszczególnych pierwiastków w badanych wodach. Najwyższe stężenia metali Zn i Pb uzyskano kolejno w rzece Prądnik, w wodzie ze studni i w rzece Sąspówka. Wyniki zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w badanych wodach.

	Prądnik	Sąspówka	Woda ze studni
Zn [$\mu\text{g/L}$]	29,0448 $\pm 0,5823$	11,6802 $\pm 0,3504$	23,7282 $\pm 0,4746$
Pb [$\mu\text{g/L}$]	55,2093 $\pm 1,1041$	5,8186 $\pm 0,0582$	4,4349 $\pm 0,0392$

Tak duża zawartość metali ciężkich w rzece Prądnik może być związana z miejscem poboru próbki, które znajdowało się w pobliżu parkingu. Punkt ten jest bowiem narażony na działanie spalin.



Rys. 3. Krzywa kalibracji dla pierwiastka Zn (rzeka Sęspówka).

OZNACZANIE SIARCZANÓW

4. Aparatura i odczynniki.

Siarczanowy test kuwetowy, metoda fotometryczna, szkło laboratoryjne, pipeta automatyczna. Zakres oznaczania: 50 – 500 mg/L SO_4^{2-} .

4.1. Procedura oznaczenia.

Pobrano 2 ml próbki i za pomocą pipety umieszczono w kuwecie. Dodano jedną mikrołyżeczkę odczynnika SO_4^{2-} i wymieszano. Następnie odczekano 2 min i kuwetę umieszczono w spektrofotometrze.

4.2. Wyniki.

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli

Tabela 2. Wyniki stężenia SO_4^{2-} w badanych próbkach.

	Prądnik	Sęspówka	Woda ze studni
Stężenie SO_4^{2-} [mg/L]	$\sim 17 \pm 0,5$	$\sim 19 \pm 0,4$	$156 \pm 4,8$

Otrzymane wyniki dla rzek Prądnika i Sęspówki znajdują się poniżej granicy oznaczalności aparatury (podana wartość w przybliżeniu).

Najwyższe stężenie SO_4^{2-} uzyskano dla wody ze studni.

5. Dyskusja wyników.

W wodach o niskiej zasadowości, ołów jest silnie toksyczny dla ryb. Dopuszczalne stężenia ołowiu dla wszystkich klas czystości wód powierzchniowych wynosi 0,1 mgPb/L. Na podstawie uzyskanych wyników we wszystkich badanych próbkach, stężenie Pb jest mniejsze od dopuszczalnego stężenia. Podobnie jest w przypadku stężenia Zn gdzie w wodach gruntowych jego zawartość nie powinna przekraczać 80 µg/L. przyjmuje się za toksyczne dla organizmów wodnych stężenie cynku powyżej 240 µg/L [4].

Siarczany w dużych ilościach szkodliwie działają na organizmy wodne np. poprzez hamowanie rozwoju ikry. Zakwaszenie wody wpływa na rozpuszczalność metali w tym szkodliwych : Pb, Zn, Ni.

pH jest najważniejszym parametrem mówiącym o jakości wody oraz dzięki niemu możemy ocenić przydatność wody do hodowania roślin i zwierząt. Zakres pH dla oczka wodnego powinien oscylować w przedziale od 7,5 do 8,5. Taki zakres pH sprzyja warunkom bytowania organizmów wodnych oraz mechanizmu samooczyszczania się zbiornika [8]. pH rzeki Prądnik oraz rzeki Sęspówki mieszczą się w granicach prawidłowego pH, natomiast pH wody ze studni jest poniżej granicy.

6. Wnioski.

Z wykonanej analizy badanych wód można wyróżnić wodę z rzeki Sęspówka jako najlepszą pod względem badanych parametrów (pH, zawartość metali ciężkich oraz siarczanów) do założenia oczka wodnego.

Bibliografia

[1] Strona Ojcowskiego Parku Narodowego [online] [dostęp 30 listopada 2015], Dostępny w Internecie: http://www.ojcowskiparknarodowy.pl/main/historia_utworzenia.html

[2] [online], [dostęp 30 listopada 2015], Dostępny w Internecie: http://www.technologie-budowlane.com/Definicja_oczka_wodnego-1-42-8.html

[3] B. Grabowska [online] [dostęp 30 listopada 2015] Dostępny w Internecie: http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale_ciezkie.pdf

[4] Z. Romanowska-Duda, „Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego” [online], [dostęp 27 listopada 2015], Dostępny w Internecie:

http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/32/metale_ciezkie_jako_specyficzne_zanieczyszczenia_srodowiska_wodnego.pdf

[5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 roku [online] [dostęp 13 grudnia 2015], Dostępny w Internecie: isip.sejm.gov.pl/Download?id=WDU20140001800&type=2

[6] pod. Red. W.Kubiak, J. Gołaś, „Instrumentalne metody analizy chemicznej”, wyd. AKAPIT, Kraków 2015

[7] [online], [dostęp 26 listopada 2015], Dostępny w Internecie: <http://www.psp2bochnia.pl/4a/parki/ojcow.html>

[8] Ł. Woliński, [online], [dostęp 26 listopada 2015], Dostępny w Internecie: <http://ogrody-wodne.pl/parametry-wody-w-zbiornikach-wodnych/>