Strona czasopisma: http://analit.agh.edu.pl/

Badanie zmienności stężeń metali w osadach jeziornych

Examination of variability of metal's concentrations in the lake sediments

Justyna Winiarczyk[a], Witold Reczyński[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Tematyką niniejszej pracy było wykorzystanie informacji na temat stężenia metali w profilach osadów jeziornych do obserwacji zmian, jakie zaszły w środowisku na przestrzeni lat. W tym celu przy użyciu techniki płomieniowej i elektrotermicznej metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz fotometrii płomieniowej zbadano zawartość wybranych metali – Mg, K, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Cd, Ni, Pb – w osadach pobranych z dna tatrzańskiego jeziora Toporowy Staw Wyżni. Otrzymane wyniki pozwoliły na ocenę przydatności wykorzystanych metod do śledzenia zmian zachodzących na badanym obszarze oraz przyczyniły się do określenia wpływu czynników antropogenicznych na środowisko naturalne.

ABSTRACT: The presented dissertation refers to application of data concerning metals concentrations changes in lake sediments' core samples to trace the history of the environment contamination in the past. In the sediment samples collected in the Toporowy Staw Wyżni lake from the Tatra Mountains concentrations of the chosen metals – Mg, K, Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Cd, Ni, Pb – were determined by means of flame and electrothermal AAS method. The obtained quantitative results enabled estimation of usefulness of the applied methods in tracing of environmental changes in relation to natural processes and anthropogenic activity in the studied area.

Słowa kluczowe: gleby, osady denne, stężenie metali, atomowa spektrometria absorpcyjna, fotometria płomieniowa.

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach ochrona środowiska, czyli całokształt działań mających na celu naprawę szkód wyrządzonych środowisku naturalnemu, zapobieganie pojawieniu się następnych oraz działanie w kierunku zniwelowania ryzyka ponownego ich wystąpienia jest tematem powszechnie znanym oraz niezwykle istotnym. Stąd też aspekt ten jest przedmiotem wielu badań i analiz. Jednym z elementów środowiska szczególnie narażonym na zanieczyszczenia pochodzące z wszelakiej działalności człowieka jest gleba. Warto zauważyć wzajemną współzależność człowieka i gleby – odpowiednie dbanie i użytkowanie wpływa na jej żyzność, a więc i jakość życia. Stanowi ona podstawę dla rozwoju roślinności, z której w sposób bezpośredni korzystają ludzie oraz zwierzęta. To naturalne bogactwo decydowało o rozwoju cywilizacji, co tylko potwierdza niezwykłą wartość gleby oraz istotę jej szczególnej ochrony. Badanie jakości, a zwłaszcza składu pierwiastkowego gleby, jak i osadów dennych, daje możliwość oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska. Istotne informacje nieść mogą również badania profili głębokościowych, gdyż ilustrują one historię zanieczyszczeń badanego obszaru.

Celem niniejszej pracy była analiza zmian stężeń wybranych metali (Mg, K, Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb) w profilach głębokościowych pobranych z dna tatrzańskiego jeziora – Toporowego Stawu Wyżnego. Badania te miały potwierdzić słuszność metody jako narzędzia do obserwacji zmian zachodzących w środowisku naturalnym na przestrzeni lat w odniesieniu do obszaru, który obecnie podlega ścisłej ochronie przyrodniczej.

Do określenia stężenia wybranych metali w próbkach osadów posłużono się metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Aby oznaczyć poszczególne metale zastosowano różne techniki

wybranej metody. Analiza ilościowa **Mn, Fe, Cu, Mg i Zn** została przeprowadzona za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej techniką płomieniową (FAAS) w standardowych warunkach. Stężenie **Cd, Cr, Ni, Pb** oznaczono stosując metodę ASA, technikę elektrotermiczną (ETAAS). Do oznaczenia **K** zastosowano metodę fotometrii płomieniowej (AES) wykorzystując ten sam aparat, co w przypadku pozostałych próbek.

2. Metodyka

2.1. Pobór próbek

W celu prawidłowego pobrania próbki osadu, prezentującej zawartości metali charakteryzującej cały zbiornik posłużono się odpowiednim narzędziem przeznaczonym do poboru tego rodzaju materiałów, wyprodukowanym przez polską firmę Limnos. Zarówno termin, jak i miejsca poboru próbek były uzgodnione z władzami Tatrzańskiego Parku Narodowego. Poboru dokonano w 3 różnych, oddalonych od siebie miejscach w zbiorniku. Dzięki możliwościom jakie daje wykorzystany czerpak, badany profil osadu o wysokości 40 cm, pobrany na środku stawu, został podzielony na 40 warstw o grubości 1 cm. Warstwa pochodząca z najgłębszej części profilu została oznaczona numerem 40, natomiast najbardziej przypowierzchniowa numerem 1. Górna, luźna warstwa osadów zostały odrzucona. Podzielone próbki odpowiednio oznaczone, przeniesiono do szczelnych pojemników polietylenowych umożliwiających bezpieczny transport materiału do laboratorium, gdzie wykonano kolejne czynności pozwalające na analizę.

2.2. Przygotowanie próbek do badań

Próbki gleby, jak i w tym przypadku osadów potrzebują specjalnego przygotowania i przetworzenia, aby mogły zostać przeznaczone do analizy ilościowej odpowiednią metodą instrumentalną. Pierwszym krokiem, który umożliwił osiągnięcie zamierzonego celu było wysuszenie pobranego materiału na powietrzu, do uzyskania suchej masy. Wysuszone osady przesiano przez sito wibracyjne o średnicy oczka 2 mm w celu usunięcia małych kamieni oraz nierozłożonych części roślin. Po odpowiednim rozdrobnieniu, ujednorodnieniu w moździerzu oraz homogenizacji otrzymano gotową próbkę laboratoryjną.

Do analizy wybrano co drugą próbkę spośród 40 pobranych warstw. Każdy z wysuszonych osadów został przygotowany do oznaczenia ilościowego w dwóch powtórzeniach. W tym celu odmierzono dwukrotnie po ok. 100 mg próbki, dodano 6 cm^3 65% kwasu azotowego HNO_3 oraz 2cm^3 30% perhydrolu H_2O_2 (odczynniki wysokiej czystości, Suprapur, Merck, Niemcy). Osady zostały poddane mineralizacji mikrofalowej na mokro przy użyciu dostępnej aparatury (Anton Paar Multiwave 3000, Szwajcaria) w teflonowych naczyniach. Po zakończonej mineralizacji nadmiar odczynnika odparowano na płycie grzewczej używając naczyń kwarcowych. Po ostygnięciu przefiltrowano próbki przez sączki celulozowe i przeniesiono ilościowo do 10-mililitrowych kolb miarowych. Równocześnie z próbkami osadów przygotowano ślepe próby, które stanowiły czyste odczynniki. Tak przygotowane roztwory służyły do ilościowego oznaczenia metali przy użyciu metody ASA oraz fotometrii płomieniowej.

Do przygotowania szkła laboratoryjnego i rozcieńczania próbek stosowano wodę czterokrotnie destylowaną. Szkło laboratoryjne było przygotowane odpowiednio do potrzeb analizy śladowych ilości metali (wykwaszone stężonym kwasem azotowym i wielokrotnie przepłukane wodą re-destylowaną).

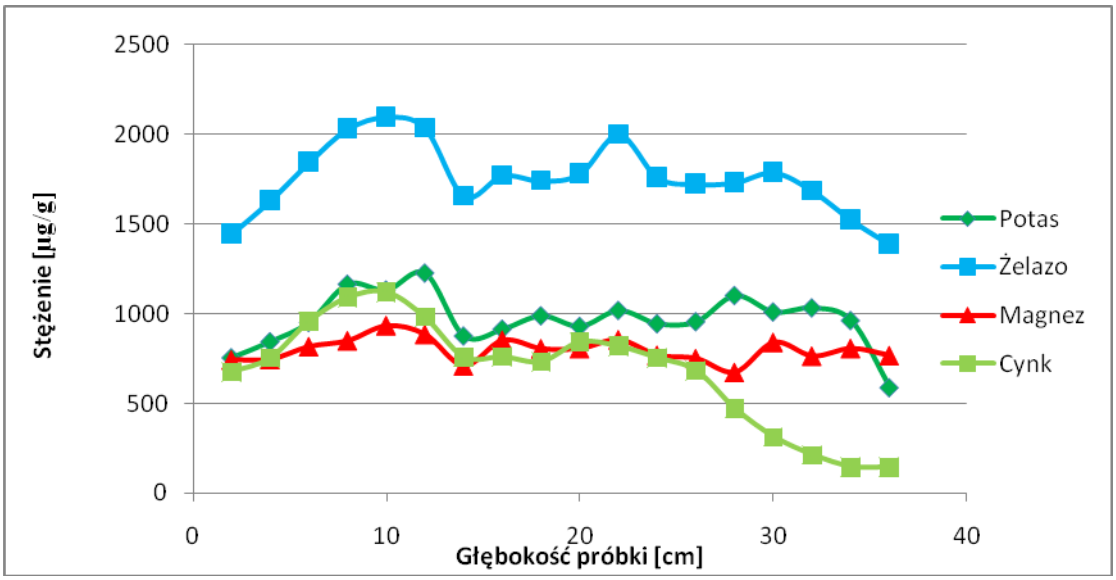
3. Dyskusja i wyniki

Wnikliwa analiza otrzymanych zmian stężeń wybranych metali w próbkach osadów dennych z Toporowego Stawu pozwala na zakwalifikowanie poszczególnych pierwiastków do naturalnych, obecnych w środowisku w znacznych ilościach oraz sztucznych, których ilość w nieskażonych miejscach jest niewielka, a pojawiają się w związku z konkretną działalnością człowieka na danym obszarze powodując jego zanieczyszczenie. Zakładając, iż próbka pochodząca z najgłębszej części profilu odzwierciedla naturalną zawartość pierwiastków znajdujących się w glebie, można zadecydować, iż metalami występującymi w sposób naturalny w glebie są z pewnością magnez, potas i żelazo, jak również w nieco mniejszych ilościach cynk, mangan oraz miedź. Zarówno chrom, kadm jak i nikiel są pierwiastkami śladowo pojawiającymi się a ich wzrost może świadczyć o pojawiającym się zanieczyszczeniu. Jedynie stężenie ołowiu w najgłębszej warstwie osadu budzi pewne wątpliwości co do jego naturalnego pochodzenia. Rozwiać je mogłoby dokładne datowanie badanych próbek i odniesienie wieku do danych historycznych.

Śledząc przebieg zmian stężenia poszczególnych metali następujący wraz ze zmianą głębokości profilu warto odnieść się do podobnych badań, przeprowadzonych na innych zbiornikach tatrzańskich. W przypadku żelaza, zakres jego zmienności wynosił 712 μg/g, przy czym zawartość wahała się od 1386,5 do 2098,50 w Toporowym Stawie (Rys.1). Nieco inaczej jest w przypadku Smreczyńskiego Stawu, gdzie najniższe stężenie Fe to wartość rzędu 4000 μg/g w przypadku najstarszej próbki, zaś najwyższe sięga wartości powyżej 10000 μg/g, oznaczonej w próbce datowanej na 1978 rok [1]. Różnice te mogą wynikać z odmiennego położenie obydwu zbiorników, jak i skały macierzystej na której powstały. Jednakże obserwując przebieg zmian w obydwu przypadkach można doszukać się pewnych analogii, jak np. wzrost stężenia mogący świadczyć o Rewolucji Przemysłowej oraz spadek stężenia w najmłodszych próbkach, potwierdzający wzrost zainteresowania ochroną środowiska w obecnych czasach.

Zawartość cynku w obu jeziorach osiąga wartości tego samego rzędu wielkości, jednakże stężenie w najmłodszej, przypowierzchniowej warstwie, jak i w próbce niosącej z założenia informację o naturalnej zawartości metalu w glebie, jest wyższe w przypadku Toporowego Stawu Wyżnego. Mniejszą ilością cynku charakteryzuje się również drugi z porównywanych stawów – Popradzki, leżący na terenie Tatr Słowackich [2].

W przypadku magnezu, zarówno w Toporowym (Rys.1) jak i Popradzkim Stawie [2] nie odnotowano znacznych wahań stężenia. Jego ilości w najgłębszej oraz najmłodszej warstwie są do siebie zbliżone, jednak można zaobserwować spadek zawartości wraz ze wzrostem wysokości, co potwierdza łatwość w wymywaniu w głąb gleby tego metalu.

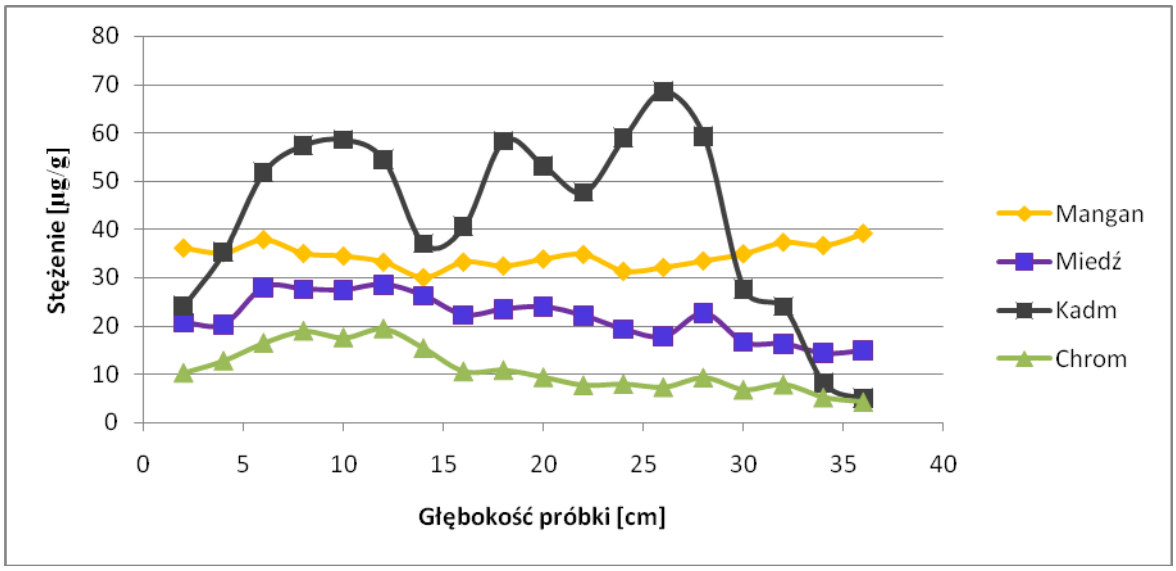


Rys.1 Przebieg zmienności K, Fe, Mg, Zn w profilu głębokościowym z Toporowego Stawu Wyżnego.

Niewielkie różnice pomiędzy warstwami zauważyć można również w przypadku manganu (Rys.2), gdzie zakres zmienności wynosi jedynie 9,12 µg/g. Wartości jego stężeń przedstawiają się podobnie w Toporowym i Smreczyńskim Stawie [1], jednak w przypadku słowackiego zbiornika, jego ilość w przypowierzchniowych warstwach jest znacznie wyższa [2].

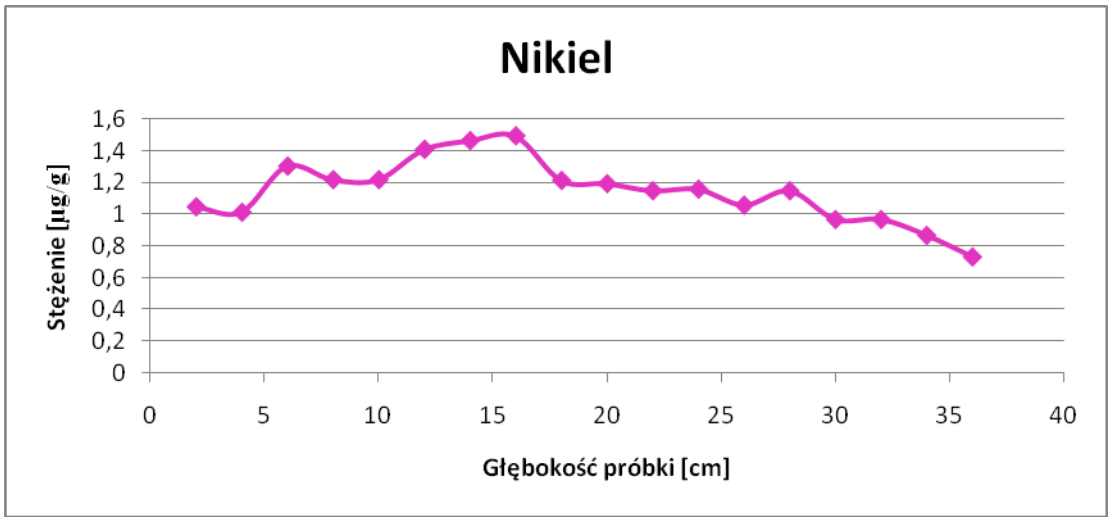
Zmiany stężenia miedzi w przypadku Toporowego (Rys.2) i Smreczyńskiego Stawu [1] mają podobny przebieg. Idąc od najgłębszych warstw, stężenie zwiększa się w niewielkim stopniu, po czym w warstwie przypowierzchniowej następuje lekki spadek koncentracji. Odmienna sytuacja jest w Popradzkim Stawie [2], gdzie wraz ze zmniejszaniem się głębokości poboru próbki, ilość miedzi wzrasta.

Przebieg zmienności chromu i kadmu wynikający z danych literaturowych [1,2] zdaje się być podobny w przypadku Smreczyńskiego oraz Popradzkiego Stawu. Śledząc wyniki przeprowadzonych badań na osadach z Toporowego Stawu, ilość zawartego w nich kadmu okazuje się być znacznie wyższa aniżeli w innych zbiornikach. Analizując jednak tendencje z jaką zmienia się koncentracja tego metalu można zauważyć podobieństwa – znaczny wzrost w środkowych warstwach i widoczny spadek przy powierzchni (Rys.2).



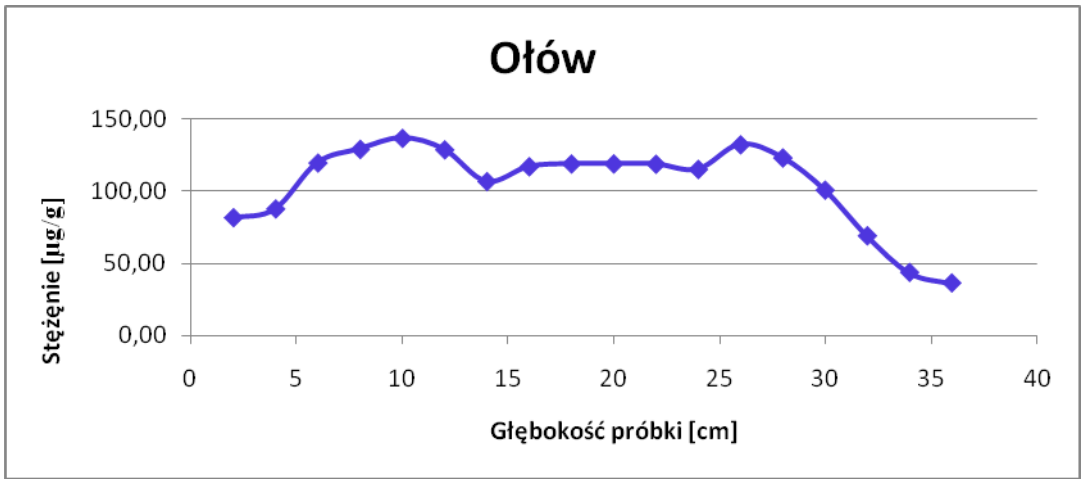
Rys.2 Przebieg zmienności Mn, Cu, Cd, Cr w profilu głębokościowym z Toporowego Stawu Wyżnego.

Nikiel, który jest pierwiastkiem znajdującym się w glebie w ilościach śladowych, w przypadku Toporowego Stawu zmienia się w sposób charakterystyczny dla obszarów zanieczyszczonych wskutek działalności człowieka. Zaobserwowano prawie dwukrotny wzrost jego stężenia w stosunku do warstwy najgłębszej. Pozytywne rezultaty działań związanych z ochroną środowiska znajdują odbicie w zmniejszonym stężeniu Ni w warstwach najmłodszych (Rys.3).



Rys.3 Przebieg zmienności Ni w profilu głębokościowym z Toporowego Stawu Wyżnego.

Analizując zanieczyszczenie badanego stawu ołowiem (Rys.4) można stwierdzić, iż jest ono znacznie niższe w odróżnieniu od Smreczyńskiego Stawu [1], aczkolwiek większe porównując je ze Stawem Popradzkim [2]. We wszystkich trzech zbiornikach można jednak zauważyć podobny trend, potwierdzający dane historyczne na temat zastosowania ołowiu jako dodatku w benzynie.



Rys.4 Przebieg zmienności Pb w profilu głębokościowym

Można zauważyć, że ze względu na źródło pochodzenia zanieczyszczeń poszczególnych metali część z nich zachowuje się bardziej lub mniej podobnie do pozostałych. Widoczny jest natomiast wzrost stężeń większości oznaczanych metali w warstwach będących prawdopodobnie odpowiednikami okresu szybkiego rozwoju wszelkich gałęzi przemysłu czyli tzw. Rewolucji Przemysłowej. Jedynie w przypadku manganu jego ilość nie zmienia się w sposób podobny do pozostałych metali i jest stosunkowo stała. Dużo większe wahania można prześledzić w przypadku pierwiastków pojawiających się w glebie na skutek zanieczyszczenia środowiska. Wnikliwa analiza i wysnucie słusznych wniosków byłoby możliwe, w przypadku gdy równolegle do badań zawartości poszczególnych metali w warstwach osadów dennych przeprowadzone zostałyby badania dotyczące wieku badanych próbek – tzw. datowanie. Pozwoliłoby to na dokładniejsze dopasowanie zmian zachodzących w glebie do istotnych danych historycznych, mogących mieć na nie wpływ.

Chcąc ocenić precyzję dokonanych pomiarów oraz całej procedury badawczej zestawiono ich maksymalne i minimalne błędy oraz wartości będące wielkościami środkowymi. Błędy poszczególnych pomiarów zostały wyznaczone przez aparaturę po dokonaniu każdego powtórzenia, natomiast błędy procedury badawczej w oparciu o wyniki dla 2 powtórzeń wykonanych dla każdej z warstw. (Tabela 1, Tabela 2).

Tabela 1. Zestawienie błędów pomiarów oraz procedury badawczej oznaczania Mg, K, Fe, Zn, Mn.

Pierwiastek		Mg	K	Fe	Zn	Mn
Technika		FAAS	AES	FAAS	FAAS	FAAS
Błąd pomiaru [%]	Maks.	2,1	3,6	7,5	3	3,1
	Min.	0	0	0,1	0	0,1
	Mediana	0,65	0,75	1,10	0,60	1,00
Błąd procedury badawczej [%]	Maks.	12,22	20,85	10,70	26,44	10,29
	Min.	0,13	1,87	0	0,42	0,96
	Mediana	4,90	9,35	1,51	2,57	2,89

Tabela 2. Zestawienie błędów oraz procedury badawczej oznaczania Cu, Cr, Cd, Ni, Pb.

Pierwiastek		Cu	Cr	Cd	Ni	Pb
Technika		FAAS	ETAAS	ETAAS	ETAAS	ETAAS
Błąd pomiaru [%]	Maks.	3,4	11,87	9,73	6,16	8,3
	Min.	0	0	0,05	0,14	0,2
	Mediana	0,90	1,17	2,28	1,25	3,70
Błąd procedury badawczej [%]	Maks.	7,78	28,28	25,91	18,98	7,78
	Min.	0,37	0,28	1,42	0	0,37
	Mediana	2,85	3,11	6,87	3,72	2,85

Łatwo zauważyć, iż wyższą precyzją pomiaru odznacza się technika płomieniowa metody ASA. Istotne różnice w precyzji samego pomiaru występują również pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami. W przypadku składników naturalnych wysoką precyzją odznacza się cynk oraz potas, stosunkowo dobrą mangan, magnez oraz miedź, a nieco słabszą żelazo, ze względu na łatwość zanieczyszczenia próbki tym metalem. Wśród pierwiastków śladowych, dobrze mierzalnymi nazwać można chrom oraz nikiel, niższą precyzją cechuje się pomiar kadmu oraz ołowiu. Całą procedurę badawczą można uznać za skuteczną i odpowiednią do tego typu badań, gdyż średnie wartości błędów nie przekraczały 10 % a poszczególne były mniejsze od 30 %.

4. Wnioski

Przeprowadzona analiza chemiczna próbek profili głębokościowych pochodzących z Toporowego Stawu Wyżnego pozwoliła na ustalenie następujących faktów:

1) Osady jeziorne stanowią bardzo użyteczne narzędzie do oceny jakości środowiska wodnego.
2) Stężenia badanych metali w rdzeniach osadów z Toporowego Stawu wzrosły wraz ze zmniejszeniem głębokości, lecz w największym stopniu na głębokości pomiędzy 5-10 cm.
3) Wszelkie działania związane ze zwiększeniem ochrony środowiska naturalnego w Europie przynoszą pozytywne rezultaty. Świadczy o tym spadek stężenia badanych metali w warstwach przypowierzchniowych.
4) Technika płomieniowa oraz elektrotermiczna metody ASA oraz fotometria płomieniowa pozwalają na ilościowe oznaczenie metali w próbkach osadów dennych z odpowiednio wysoką precyzją.

Literatura

[1] K. Szarlowicz, W. Reczyński, R. Misiak, B. Kubica, Radionuclides and heavy metal concentrations as complementary tools for studying the impact of industrialization on the environment, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, November 2013, Volume 298, Pages 1323-1333

[2] B. Kubica, K. Szarlowicz,D. Dobríková, L. Hamerlík, W. Reczyński, F. Šporka, P. Bitušík, Lake biota response to human impact and local climate during the last 2000 years: A multi-proxy study of a subalpine lake (Tatra Mountains, W Carpathians), Science of The Total Environment, March 2016, Volume 545-546, Pages 320 - 328