

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

Oznaczenie zawartości metali ciężkich w próbkach środowiskowych z terenu Doliny Kluczwody

Determination of heavy metals in the environmental samples from the area of the Kluczwoda Valley

Natalia Pres, Klaudia Strzępek, Patrycja Wojdyła

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy wykorzystano metodę anodowej woltamperometrii strippingowej (DP–ASV) do oznaczania zawartości metali ciężkich w próbkach wody i gleby z terenu Doliny Kluczwody. Oznaczenie stężenia ołowiu, kadmu i talu wykonano metodą dodatku wzorca. Wzorzec metalu ciężkiego był dodawany trójrotnie i pomiary powtarzano również trójrotnie dla każdego dodatku. Próbkę gleby należało wcześniej odpowiednio przygotować do badań poprzez wytrząsanie z wodą destylowaną i kwasem octowym w celu uzyskania przesączu, natomiast próbki wody zakwaszono kwasem chlorowodorowym. Woltamperogramy opracowano w programie EAlab, na ich podstawie skonstruowano krzywe kalibracyjne i odczytano oznaczone stężenia. Otrzymane wyniki stężeń metali ciężkich mieszczą się w granicach dopuszczalnych norm.

ABSTRACT: In this study we used a method of anodic stripping voltammetry (DP-ASV) for determining the concentration of heavy metals in soil and water samples from the area of the Kluczwoda Valley. The concentrations of lead, cadmium and thallium were examined by using the standard addition method. The standards were added three times and the measurements were repeated three times. Soil samples had been prepared beforehand by shaking with distilled water and acetic acid to obtain a filtrate. The water samples had been acidified with hydrochloric acid. The results were run through EAlab program and, on the basis of voltammograms, the calibration curves were constructed and the concentrations were determined. The concentration levels of heavy metals turned out to be within the acceptable standards.

Słowa kluczowe: woltamperometria, gleba, woda, metale ciężkie, dodatek wzorca

1. Wstęp

1.1. Dolina Kluczwody

Dolina Kluczwody mieści się na terenie Parku Krajobrazowego Dolinki Krakowskie na Wyżynie Olkuskiej. Jest położona pomiędzy wsią Bolechowice a Wierzchowice, rozciąga się przez 6km [5]. Poza walorami przyrodniczymi na jej terenie można podziwiać potok Kluczwoda, oraz dwie jaskinie; Wierzchowską i Mamutową. Jaskinia Wierzchowska jest największą i najpopularniejszą wśród jaskiń na terenie całej Jury Krakowsko-Częstochowskiej. Długość korytarzy jaskini Wierzchowskiej to około 975 m a głębokość 25 m. Druga, czyli jaskinia Mamutowa swoją nazwę zawdzięcza temu, że na jej terenie znaleziono niegdyś kły oraz kości mamuta. Zwiedzając Dolinę Kluczwody napotyka się na skały m.in.: Mączne Skały, Skałę Zamczysko, czy Kobyłkę. Na szczycie Skały Zamczysko można podziwiać pozostałości po Zamku Rycerskim. Ruiny wykazały, że mury zamku wzniesiono z wapienia. Zaś pod Mącznymi Skałami mieści się leśny rezerwat przyrody Dolina Kluczwody, który rozciąga się na powierzchni około 35 ha. Roślinnością dominującą w rezerwacie jest grąd, buczyna karpacka oraz chroniona lilia złotogłów. Na terenie Doliny Kluczwody znajdują się szlaki turystyczne; piesze i rowerowe [6].

1.2. Metale ciężkie w próbkach środowiskowych

Oznaczanie zawartości metali ciężkich w próbkach środowiskowych pełni istotną rolę w celu prognozy zagrożeń jakie niesie za sobą ich obecność. W artykule opisana została zawartość trzech metali ciężkich w próbkach wody i gleby. Metalami tymi są: kadm, ołów i tal.

Kadm jest metalem, który występuje niemal w całym środowisku. Z gleby, gdzie może występować przez wiele lat jest przenoszony do wód powierzchniowych m.in. w czasie opadów deszczu. Głównymi czynnikami, które wpływają na pojawienie się kadmu w próbkach środowiskowych są: procesy wietrzenia skał, obecność przemysłu hutniczego, metalurgicznego lub chemicznego. W miejscach, które nie są narażone na sąsiedztwo przemysłu jego obecność związana jest z wykorzystywaniem nawozów mineralnych w szczególności nawozów fosforowych oraz użytkowaniem ścieków komunalnych do nawożenia gleby [7].

Kadm jest toksycznym pierwiastkiem, który może kumulować się zarówno w organizmach wodnych jak i żyjących w glebie. Jest także dużym zagrożeniem dla człowieka, który jest pobierany do organizmu m.in. przez spożywanie zanieczyszczonego pokarmu roślinnego. Jego obecność w organizmie może być przyczyną odwapnienia organizmu, jest czynnikiem rakotwórczym, wpływa na deformację kości oraz zanik niektórych mięśni [8].

Ołów w próbkach środowiskowych występuje zarówno w formach organicznych jak i w formie nieorganicznych związków. Głównym źródłem ołowiu w środowisku jest działalność gospodarcza człowieka. Ołów pojawiający się w glebie i wodzie pochodzi przede wszystkim z przemysłu hutniczego, obecności w pobliżu ruchliwych dróg. Wysypiska śmieci, na których można znaleźć stare akumulatory, baterie bądź pojemniki po farbach także wiążą się z przenikaniem Pb do wody i gleby.

Ołów może być wchłaniany przez zwierzęta i ludzi z pokarmem, przez skórę a także wdychany przez drogi oddechowe. Jest pierwiastkiem toksycznym, który uszkadza przede wszystkim komórki nerwowe, wpływa na narastanie ilości chorób serca a także jest czynnikiem nowotworowym [8].

Tal jest pierwiastkiem równie toksycznym jak kadm i ołów. Występuje w próbkach wód i gleb w śladowych ilościach. Jako główne źródła zanieczyszczenia środowiska talem określa się odpady ze spalania żelaza i węgla oraz produkcji m.in. cementu. Jednymi z kluczowych przyczyn pojawienia się talu jest występowanie w środowisku rud cynku i ołowiu. Do organizmów żywych może trafić poprzez spożycie zatrutej wody i roślin. Związki talu (I) są bardzo łatwo wchłaniane przez skórę ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie. Osoby, obecne podczas topienia metalu powinny zadbać o dobrą wentylację pomieszczeń [9].

Zatrucie talem powoduje przede wszystkim wrzody żołądka i jelit, podrażnienie przewodu pokarmowego i dróg oddechowych. Jeśli stężenie tego pierwiastka osiągnie maksymalne wartości prowadzi do uszkodzenia narządów: wątroby, jelit, nerek.

1.3. Oznaczenie zawartości metali ciężkich

Stężenie zawartości metali ciężkich w próbkach środowiskowych (woda i gleba) oznaczono za pomocą anodowej woltamperometrii strippingowej (DP-ASV), która jest jedną z najczulszych, a jednocześnie najtańszych metod analitycznych wykorzystywanych w analizie śladowej. Umożliwia oznaczenie związków elektrodowo czynnych, zarówno kationów metali, jak i anionów oraz dużej grupy związków organicznych w zakresie stężeń 10⁻¹⁰-10⁻¹¹ mol/dm³. Obecnie znane są metody pozwalające na oznaczenie około 30 pierwiastków. Pomiar tą techniką jest realizowany w dwóch etapach:

I etap – proces katodowy – elektrolityczne wydzielanie (zateżanie) analizowanej substancji z roztworu na stałej mikroelektrodzie (np. wiszącej kropli rtęci (HMDE)). Proces ten jest nierejestrowany, zachodzi na drodze konwekcji tzn. podczas mieszania roztworu. Na powierzchni elektrody następuje reakcja redukcji kationów metali:



Na kropli rtęci tworzy się amalgamat M/Hg. Proces zatężania analitu na elektrodzie pracującej prowadzi się najczęściej poprzez katodową redukcję kationów metali i osadzanie ich w postaci amalgamatu na elektrodzie rtęciowej lub w postaci cienkiego filmu na elektrodzie z węgla szklanego (GCE).

II etap – proces anodowy – rozpuszczanie wydzielonego na elektrodzie analitu po odwróceniu kierunku zmian potencjału elektrody. Proces anodowego rozpuszczania to proces dyfuzyjny, który jest rejestrowany w postaci fali woltamperometrycznej stanowiącej podstawę oznaczeń analitycznych.

Metoda woltamperometrii inwersyjnej ma zastosowanie w analizie śladów, w tym:

- analizie wód powierzchniowych i gruntowych,
- żywności i preparatów farmaceutycznych,
- materiałów biologicznych (analiza sądowa) [1, 2].

2. Warunki eksperymentalne

2.1. Aparatura pomiarowa

- analizator elektrochemiczny,
- statyw elektrodowy,
- mieszadło magnetyczne i mieszadło pokryte teflonem,
- naczynko pomiarowe o pojemności 10 ml,
- waga analityczna,
- wytrząsarka,
- pipety automatyczne,
- szkło laboratoryjne.

Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym;

- elektroda pracująca – elektroda rtęciowa,
- elektroda odniesienia – elektroda chlorosrebrowa z podwójnym kluczem elektroanalitycznym,
- elektroda pomocnicza – elektroda platynowa.

2.2. Odczynniki

- woda destylowana,
- KNO₃ 1M,
- HCl 3,7%,
- EDTA 0,1M,
- CH₃COOH 16M,
- argon – czystość 99,99%.

Wzorce metali ciężkich:

- Pb – 1 ppm oraz 10 ppm,
- Cd – 1 ppm,
- Tl – 1 ppm.

2.3. Pobór próbek

Wszystkie próbki pochodzą z terenu Doliny Kluczwoły. Z trzech oddalonych od siebie o kilka metrów miejsc pobrano po jednej próbce wody z potoku oraz po jednej próbce gleby z brzegu. Woda z potoku była pobierana z nurtu na głębokości ok. 20 cm poniżej zwierciadła wody, natomiast gleba z brzegu była pobierana na głębokości 20 cm przy pomocy metalowej łopatki. Próbki umieszczono w plastikowych pojemniczkach, opisano markerem i przechowano do dalszej analizy.

2.4. Przygotowanie próbek

Pobrane próbki gleby wysuszone. Z każdej z trzech próbek odważono około 1 g gleby i umieszczono w kolbach stożkowych. Do kolb dodano 37,5 ml wody destylowanej oraz 2,5 ml 16M CH₃COOH. Kolby umieszczono na wytrząsarce (1h). Następnie próbki przesączono na filtry celulozowym.

2.5. Przebieg oznaczenia

Oznaczenie wykonano metodą dodatku wzorca (wzorec metalu ciężkiego został dodany 3-krotnie), przy pomocy metody DP–ASV. W celu usunięcia zanieczyszczeń, które mogłyby spowodować błędy pomiarowe naczynie pomiarowe kilkakrotnie przemyto wodą destylowaną. Przed wykonaniem właściwych pomiarów wykonano oznaczenie tzw. ślepej próby; do naczynka pomiarowego o objętości 10 ml dodano: 5,5 ml wody destylowanej oraz 500 μ L 1M KNO₃. Przy oznaczaniu próbek wody dodatkowo zakwaszono układ 5 μ L 3,6% HCl. Do oznaczeń wykorzystano po 4 ml każdej z wcześniej przygotowanych próbek wody i gleby. Analizowane próbki przed pomiarem odtleniano przez około 5 min. Na wynik analizy duży wpływ mają parametry pomiaru, w związku z tym dokonano optymalizacji podstawowych parametrów pomiarowych, których wartości przedstawiono w tab.1.

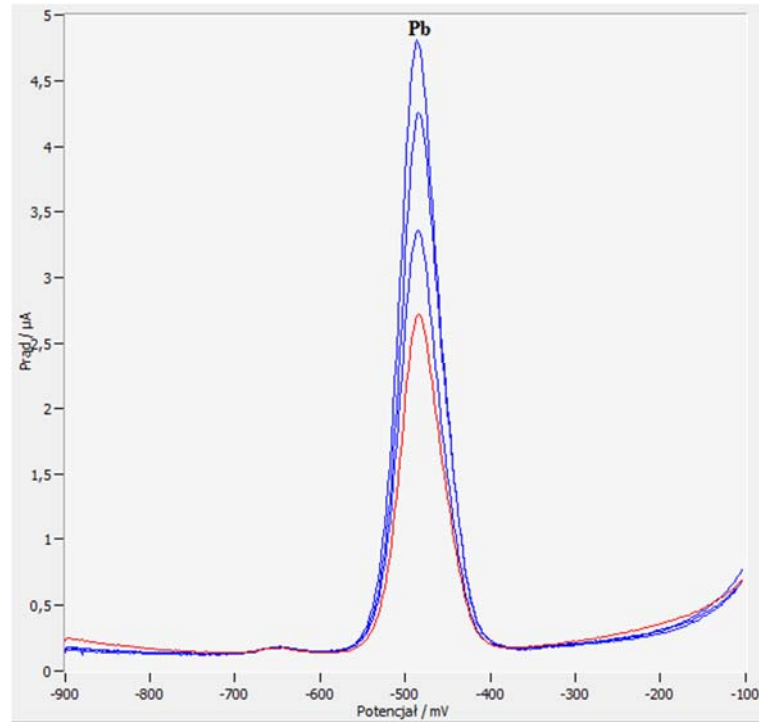
Tab.1 Parametry pomiarów

Lp.	Parametr pomiaru	Wartość
1.	potencjał początkowy E_p	- 900 mV
2.	potencjał końcowy E_k	- 100 mV
3.	potencjał schodka E_s	2 mV
4.	amplituda impulsu dE	50 mV
5.	czas próbkowania t_p	10 ms
6.	czas oczekiwania t_w	10 ms
7.	czas opóźnienia t_d	500 ms
8.	czas zatężania t_z	30 s

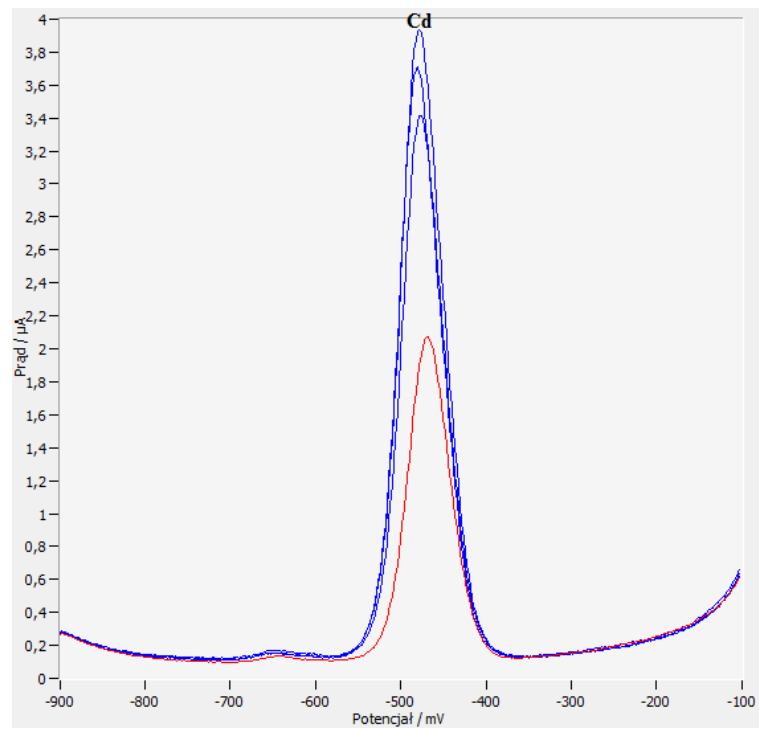
2.6. Wyniki pomiarów

Metodą DP – ASV oznaczano w próbkach gleby trzy metale ciężkie: Pb, Cd i Tl, natomiast w próbkach wody oznaczano zawartość Pb i Cd. Wszystkie krzywe woltamperometryczne zarejestrowano w programie EAlab.

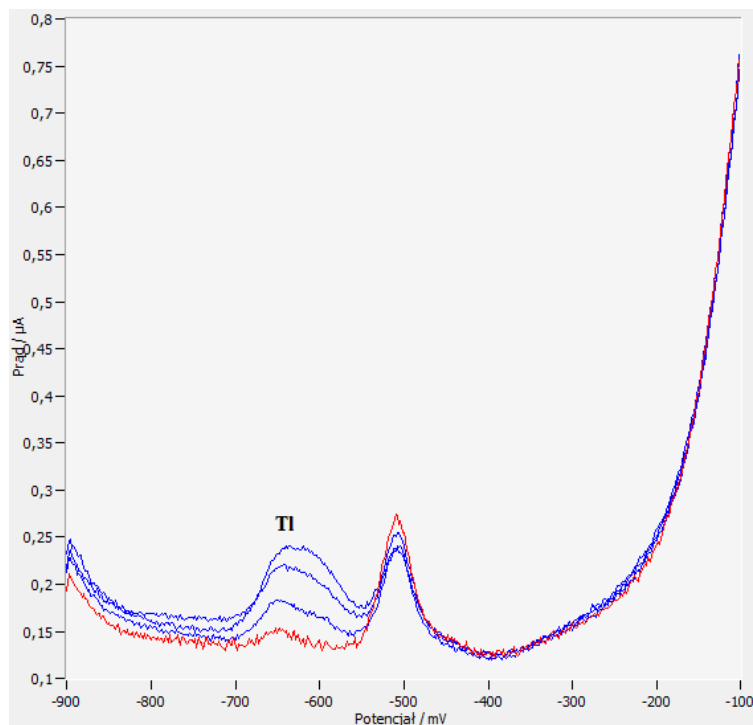
Rysunki 1, 2 i 3 przedstawiają odpowiednio woltamperogramy dla pomiaru Pb, Cd i Tl w uśrednionej próbce gleby z terenu Doliny Kluczwoły. Kolorem czerwonym zaznaczono woltamperogramy oznaczanych pierwiastków uzyskane bez dodatku wzorca.



Rys.1 Woltamperogram uzyskany podczas pomiaru Pb w uśrednionej próbce gleby.

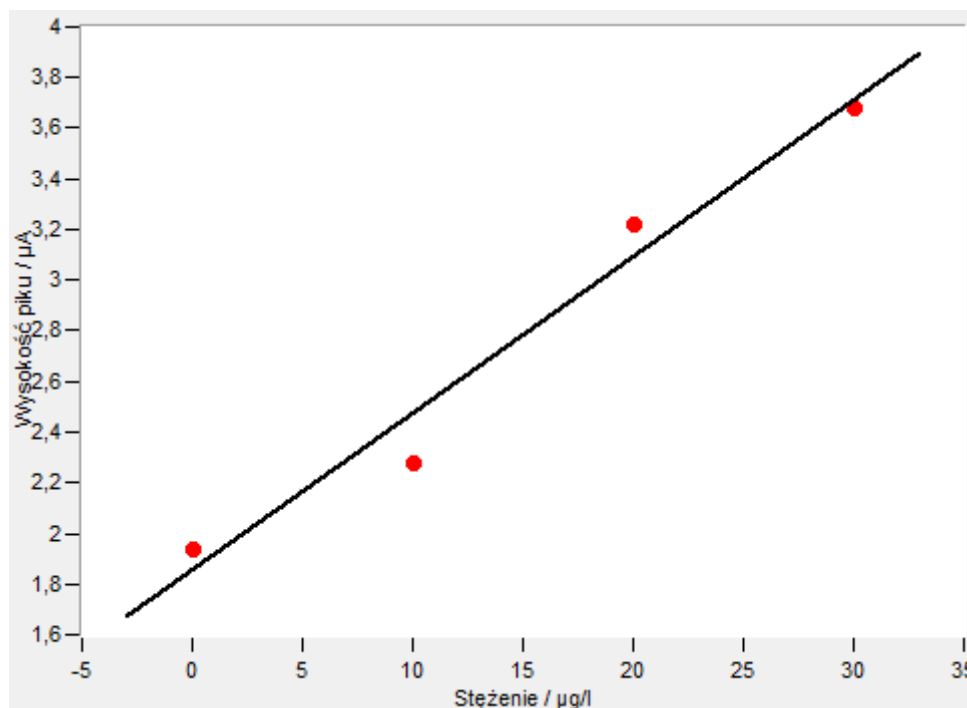


Rys.2 Woltamperogram uzyskany podczas pomiaru Cd w uśrednionej próbce gleby.



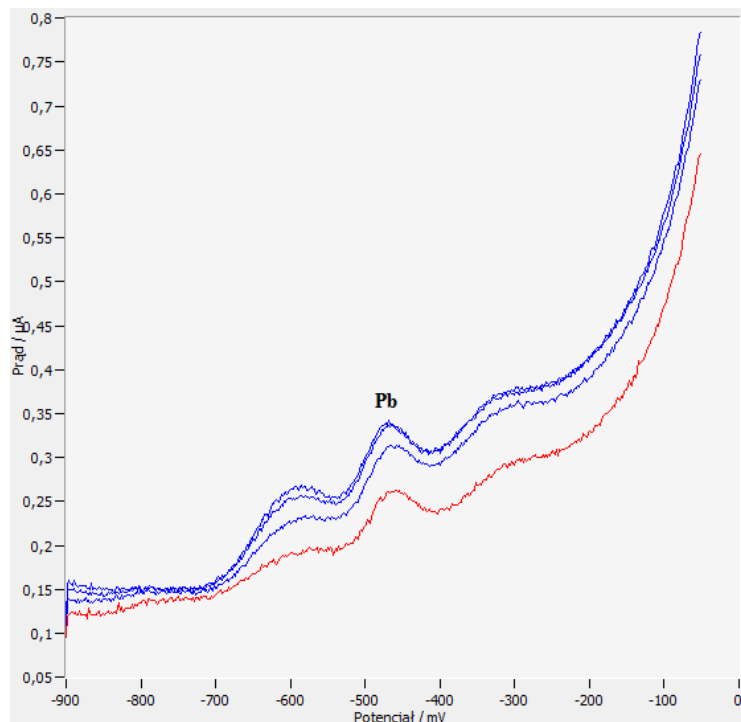
Rys.3 Voltamperogram uzyskany podczas pomiaru Tl w uśrednionej próbce gleby.

Na podstawie powyższych voltamperogramów skonstruowano krzywe kalibracyjne z których uzyskano równania pozwalające na obliczenie stężeń analizowanych metali ciężkich zawartych w próbkach środowiskowych. Na rys. 4 przedstawiono krzywą kalibracyjną dla pomiaru stężenia Pb w próbce gleby.

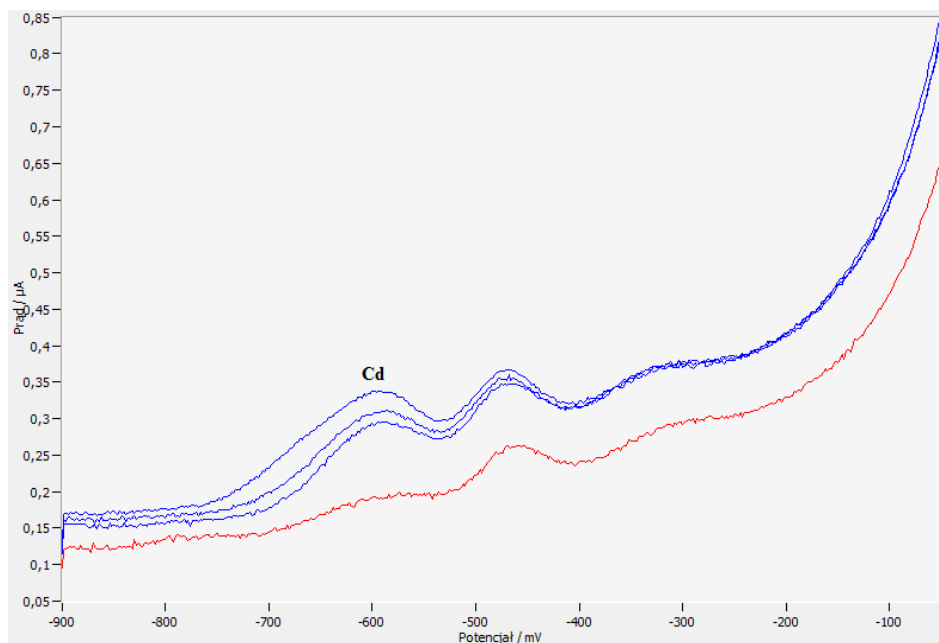


Rys.4 Krzywa kalibracyjna dla pomiaru stężenie Pb w uśrednionej próbce gleby z terenu Doliny Kluczwody.

Rysunki 5 i 6 przedstawiają odpowiednio woltamperogramy dla pomiaru Pb i Cd w uśrednionej próbce wody pochodzącej z Doliny Kluczwody (Potok Kluczwoda).



Rys.5 Woltamperogram uzyskany podczas pomiaru Pb w uśrednionej próbce wody.



Rys.6 Woltamperogram uzyskany podczas pomiaru Cd w uśrednionej próbce wody.

Tabela.2 Stężenie oznaczanych metali ciężkich w próbkach środowiskowych z terenu Doliny Kluczwoły.

Oznaczany metal	Gleba	Woda
Pb [$\mu\text{g/L}$]	$1,367 \pm 0,067$	$0,332 \pm 0,021$
Cd [$\mu\text{g/L}$]	$0,219 \pm 0,011$	$0,031 \pm 0,003$
Tl [$\mu\text{g/L}$]	poniżej granicy oznaczalności	poniżej granicy oznaczalności

3. Dyskusja wyników i wnioski

Dopuszczalne stężenie Pb dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia wynosi 0,05 mg/L. Wg obowiązującego Rozporządzenia Ministra Środowiska dopuszczalna zawartość ołowiu w glebach w warstwie 0-30 cm dla gleb lekkich wynosi 20 mg/kg. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stężenie ołowiu zarówno w próbkach wody, jak i w próbkach gleby pobranych z terenu Doliny Kluczwoły jest znacznie mniejsze od dopuszczalnego stężenia. Zawartość kadmu w glebach w warstwie 0-30 cm dla gleb lekkich nie może przekraczać 0,5 mg/kg, natomiast dopuszczalna zawartość kadmu dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia wynosi 0,001 mg/L. Zawartość kadmu w analizowanych próbkach środowiskowych jest znacznie mniejsze od dopuszczalnych stężeń. Metodą DP – ASV nie udało się oznaczyć zawartości Tl w próbkach środowiskowych. Dopuszczalne stężenie Tl w wodzie pitnej wynosi 0,002 mg/L [3, 4]. Wyniki jednoznacznie wskazują na znacznie większą akumulację metali ciężkich w próbkach gleby. Zawartość analizowanych pierwiastków nie przekracza jednak dopuszczalnych norm; ich stężenia są na niskim poziomie. Wynika to z tego, że teren Doliny Kluczwoły jest obszarem Parku Krajobrazowego Dolinki Krakowskie - obszaru, który nie jest zanieczyszczany przez różne gałęzie przemysłu. Wszystkie analizowane metale ciężkie spełniają restrykcyjne normy dotyczące zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że woda z potoku Kluczwoła po wcześniejszych procesach oczyszczania mogłaby zostać wykorzystana jako woda zdatna do spożycia.

Literatura:

- [1] W. Kubiak, J. Gołaś, *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, AKAPIT, Kraków 2015
- [2] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, 2004.
- [3] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [4] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.
- [5] <http://www.polskieszlaki.pl/dolina-kluczwoły.htm>
- [6] http://www.jurajskiraj.pl/Dolina_Kluczwoły,str,33.html
- [7] Świetlik R., Trojanowska M., 2008: Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych (Chemical fractionation methods used in environmental studies), *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* nr 9, s. 29-36, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.
- [8] HENRYK MACIOLEK, ANETTA ZIELIŃSKA, TADEUSZ DOMARECKI, Oddziaływanie geobiologiczno-chemiczne kadmu i ołowiu na środowisko przyrodnicze.
- [9] Tomasz Wojtkowiak, ROZPRAWA DOKTORSKA Badania źródeł zanieczyszczenia środowiska talem, Poznań 2014.