

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

Oznaczanie zawartości metali ciężkich – Zn, Cd, Pb – w próbkach wody pobranych z Potoku Kluczwody ze względu na możliwą ich akumulację w tkankach Pstrąga Potokowego (*Salmo trutta m. fario*)

*Determination of heavy metals – Zn, Cd, Pb – in water samples collected from Kluczwoda Brook in respect to their possible accumulation in the tissues of Brown Trout (*Salmo trutta m. fario*)*

Agnieszka Wojciechowska, Karolina Mrowiec, Paulina Łaskawska, Robert Berger

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy zostało przeprowadzone oznaczenie zawartości metali ciężkich - Pb, Zn, Cd - w próbkach wody pobranych z Potoku Kluczwody w celu sprawdzenia czy Pstrąg Potokowy żyjący w badanych wodach będzie akumulować w swoich tkankach metale ciężkie. Oznaczano metale ciężkie ze względu na przemysł ciężki w okolicach Krakowa i Olkusza, co może powodować zwiększoną ich zawartość w tych wodach. Oznaczenie przeprowadzono techniką anodowej woltamperometrii strippingowej na dwóch próbkach wody, pobranych w różnych miejscach, przed i po mineralizacji. Wyniki oznaczenia przed mineralizacją były poniżej granicy oznaczalności dla wszystkich metali, natomiast po mineralizacji oznaczono niewielką zawartość ołowiu (około $2\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Metale ciężkie są akumulowane przez ryby nawet jeśli ich zawartość w wodach jest bardzo niewielka, jednak w badanym potoku zawartość tych metali jest dużo poniżej dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w wodach, można zatem wnioskować, że nie wpływa to znacząco na żyjące tam Pstrągi.

ABSTRACT: This study was conducted to determine the content of heavy metals - Pb, Zn, Cd - in water samples taken from Stream Kluczwoda to verify that the brown trout living in the tested waters could accumulate heavy metals in their tissues. Heavy metals were determined considering the heavy industry localized in the area of Krakow and Olkusz which can cause increased presence in these waters. The technique used to this designation was anodic stripping voltammetry. The tests were performed on two samples of water taken at different locations before and after mineralization. The result marks before mineralization were below the limit of quantification for all metals, and the result marks after mineralization indicates a small amount of lead (about $2\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Heavy metals are accumulated by fish, even if their content in water is very small, but in the tested stream the content of these metals is well below the permissible content of the heavy metals in water. It can therefore be concluded that it would not affect significantly the resident brown trout population.

Słowa kluczowe: metale, ciężkie, cynk, ołów, kadm, Potok, Kluczwoda, Pstrąg, Potokowy

1. Wstęp

Intensywny rozwój przemysłu ciężkiego w rejonie Olkusza i Krakowa w drugiej połowie XX wieku pozostawił po sobie spore lokalne zanieczyszczenie środowiska oraz hałdy odpadów poprodukcyjnych, co naraża środowisko na degradację. Duża część obszarów powiatów: olkuskiego i chrzanowskiego, wciąż zaliczana jest do obszarów silnie przekształconych i groźących degradacją środowiska, dlatego też utworzono parki i rezerваты mające na celu ochronę tych obszarów. Walory przyrodnicze Jury Krakowskiej są chronione m.in. przez najmniejszy park narodowy w Polsce – Ojcowski Park Narodowy, kilka parków krajobrazowych, kilkanaście rezerwatów przyrody oraz pomniki przyrody [1].

Na środowisko Wyżyny Krakowskiej w dużym stopniu wpływał człowiek przez stulecia. Już człowiek prowadzący koczowniczy tryb życia i gospodarkę zbieracko-łowiecką przyczyniał się do

kształtowania tego obszaru. Następnie ludzie neolitu zaczęli intensywnie wypalać lasy pod uprawę roli i hodowli. Ponadto zaczynały pojawiać się pierwsze grodziska oraz osady rolnicze. Czas najistotniejszych przemian przypadł na okres „wielkich lokacji”, kiedy wytyczono układy przestrzenne większości dziś istniejących miast i wsi. W dolinach rzek budowano zakłady przemysłowe, rozpoczął się również rozwój kopalnictwa kruszców, głównie rud ołowiu. Jednakże najbardziej radykalne zmiany w środowisku Jury przypadły na okres żywiolowego rozwoju przemysłu tj. ostatnich 200 lat. Szybkiemu rozwojowi gospodarstwu towarzyszył brak poszanowania dla środowiska naturalnego, co odbija się do dziś zanieczyszczeniem powietrza, gleb i wód [1].

Zanieczyszczenia wód powierzchniowych powodowane są przez zakłady przemysłowe (niewystarczająca sprawność zakładowych oczyszczalni) oraz ścieki komunalne. Największy wpływ na czystość wód powierzchniowych ma przemysł, a w szczególności składowiska odpadów z procesu wzbogacania rud cynku i ołowiu oraz hutniczej produkcji metali, składowiska odpadów komunalnych, zanieczyszczenia komunalne i rolnicze, ubojnie¹. To właśnie wody są szczególnie narażone na zanieczyszczenie ze względu na fakt, iż są niejednokrotnie bezpośrednim miejscem zrzutu ścieków czy zanieczyszczeń wynikających z działalności rolniczej. Istotne jest monitorowanie zawartości metali ciężkich w wodach, ponieważ nie podlegają one biodegradacji i procesom rozkładu. Dodatkowo są toksyczne, co warunkuje ich rozpuszczalność, pH wody, temperatura czy twardość [2].

Większość terenów powiatów olkuskiego i chrzanowskiego, zaliczana jest do obszarów silnie zanieczyszczonych, co stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia oraz równowagi w przyrodzie [1]. Z tego powodu koniecznym jest monitorowanie stanu środowiska.

W niniejszej pracy podjęto temat stanu wody Potoku Kluczwoda płynącego w Dolinie Kluczwody. Celem pracy było oznaczenie zawartości metali ciężkich – Zn, Cd, Pb – metodą impulsowej różnicowej anodowej woltamperometrii stripingowej (DPASV) w próbkach pobranych z Potoku Kluczwody ze względu na możliwą ich akumulację w tkankach popularnie występującego tam Pstrąga Potokowego.

2. Część teoretyczna

2.1. Dolina Kluczwody i Potok Kluczwoda

Dolina Kluczwody rozciąga się na długości około 6 km i zlokalizowana jest pomiędzy Bolechowicami a Wierzchowiem w województwie małopolskim. Dolina ta należy do Parku Krajobrazowego Dolinki Krakowskie i objęta jest programem NATURA 2000. Rozciąga się ona wzdłuż Potoku Kluczwody. Źródła potoku Kluczwoda znajdują się we wsi Wierzchowie, jego ujście stanowi rzeka Rudawa w miejscowości Zabierzów. Długość potoku wynosi około 8 km [3].

2.2. Pstrąg potokowy

Metale ciężkie, takie jak np. ołów, kadm i cynk obecne w wodach powierzchniowych mogą ulegać akumulacji w organizmach żywych. W potoku Kluczwoda organizmami powszechnie występującymi są Pstrągi Potokowe.

Pstrąg potokowy (*Salmo trutta m. fario*) w Polsce występuje w zimnych wodach potoków górskich, w szczególności w Beskidach, Tatrach, Sudetach oraz w potokach Jury Krakowsko-Częstochowskiej, rzekach: Rudawie i Przemszy. Osobniki te obserwuje się również na Dolnym Śląsku i północy kraju: na Pomorzu Zachodnim i Środkowym a także na Warmii i Mazurach. Żywi się głównie fauną denną oraz owadami i fauną nadwodną. Masa ciała waha się od 200g do 1000g, zdarzają się też osobniki o masie ciała dochodzącej do 5kg [4].

2.3. Wpływ kadmu, cynku i ołowiu na środowisko wodne oraz oddziaływanie tych metali na ryby

2.3.1. Kadm

Kadm jest to pierwiastek silnie toksyczny, w środowisku wodnym występuje w postaci jonów Cd^{2+} , a także jako kompleks chlorkowy, siarczanowy oraz węglanowy. Szkodliwość kadmu rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz obniżeniem się poziomu tlenu rozpuszczonego w wodzie. Toksyczność kadmu jest wyższa jeżeli w wodach obecna jest miedź. Już przy stężeniu tego pierwiastka w zakresie 0,1-0,5 mg/dm³ pojawiają się objawy zatrucia ryb. Obecność kadmu w środowisku wodnym powoduje między innymi:

- deformację szkieletu ryb oraz zaburzenia w procesach kostnienia,
- zaburzenia funkcji hormonalnych,
- zaburzenia funkcji rozrodczych [5].

2.3.2. Cynk

Cynk w niewielkich ilościach jest pierwiastkiem niezbędnym w procesie prawidłowego wzrostu organizmów, jednak jego nadmiar ma szkodliwy wpływ na organizmy roślinne i zwierzęce. Zawartość cynku powyżej 5mg/dm³ nadaje wodzie gorzki smak i powoduje jej mętnienie. Toksyczność związków cynku wzrasta wraz z temperaturą oraz ze spadkiem ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie. Podwyższona zawartość tego pierwiastka w środowisku wodnym może powodować:

- uszkodzenie układu nerwowego oraz kręgosłupa, zwiększona ruchliwość ryb,
- martwicę skrzelu u pstrągów,
- obniżenie płodności samic,
- zmiana koloru ubarwienia na ciemniejszy [5].

2.3.3. Ołów

Ołów jest pierwiastkiem, który przeszkadza w procesie samooczyszczania się wód. W wodach czystych jego stężenie nie przekracza 3µg/dm³. Toksyczność związków ołowiu wzrasta w wodach o małej twardości i lekko kwaśnym odczynie. Bardziej szkodliwe są organiczne związki ołowiu aniżeli nieorganiczne, wywołują one mogą schorzenia takie jak:

- skrzywienie kręgosłupa,
- czernienie ogonów,
- przyspieszenie akcji serca,
- zaburzenia gospodarki jonowej organizmu oraz procesów fizjologicznych,
- uszkodzenie czerwonych krwinek [5].

2.4. Zawartość kadmu, ołowiu i cynku w wodach powierzchniowych płynących

Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w wodach klasy A1 zgodnie z rozporządzeniem z 2002 r. wynosi [6]:

- 3 mg/l dla cynku,
- 0,05 mg/l dla ołowiu,
- 0,005 mg/l dla kadmu.

2.5. Akumulacja metali ciężkich w organizmach ryb

Organizmy wodne są bezpośrednio narażone na działanie szkodliwych substancji obecnych w wodzie. Metale w postaci nieorganicznych kationów wykazują duże powinowactwo do wiązania się z białkami i tkankami biologicznymi, co zwiększa ich zdolność do bioakumulacji oraz zmniejsza ich

wydzielanie z organizmu. Zawartość metali w organizmach ryb zależy od dawki, drogi wchłaniania oraz tempa wydalania [2].

Współczynnik kumulacji metali ciężkich jest to miara intensywności gromadzenia się pierwiastka w narządach i jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia tych metali w wodzie. Z tego wynika, że metale ciężkie mogą kumulować się w narządach ryb w dużych ilościach nawet przy niewielkim stężeniu tych pierwiastków w wodzie. Metale te najczęściej gromadzą się w narządach odpowiedzialnych za podstawowe funkcjonowanie organizmu. Kadm u ryb kumulowany jest głównie w nerkach, skrzelach i wątrobie, nie posiada zdolności kumulowania się w mięśniach. W przypadku cynku kumulacja występuje w nerkach, wątrobie, skrzelach, kościach i łuskach. Ołów u ryb kumulowany jest w skrzelach, wątrobie, kościach, przewodzie pokarmowym oraz mięśniach, posiada jednak większą zdolność do gromadzenia się w skrzelach niż w mięśniach [5].

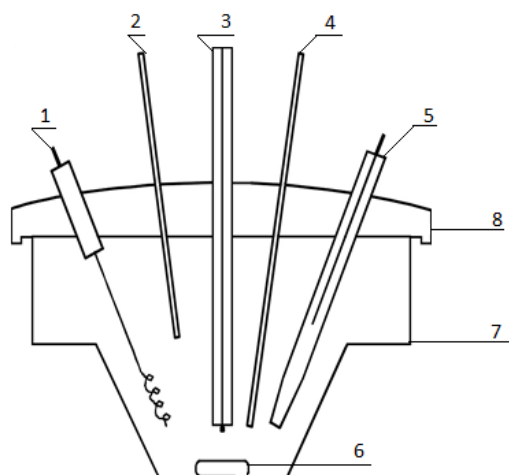
2.6. Metoda impulsowej różnicowej anodowej woltamperometrii stripingowej

Woltamperometria jest techniką elektrochemiczną, która służy do pomiaru prądu w zależności od przyłożonego potencjału. Wielkość ta jest rejestrowana na wykresie zwanym woltamogramem w postaci piku. Informacja o rodzaju substancji, która ulega reakcji elektrodowej wiąże się z położeniem piku na osi potencjałów. Ilość występującego oznaczanego składnika w analizowanej próbce na woltamogramie związana jest z charakterystycznym prądem, którym jest wysokość piku. Prawidłowa interpretacja polega na usunięciu szumów i odjęciu tła zarejestrowanego w postaci osobnej krzywej dla ślepej próby.

W technice anodowej woltamperometrii stripingowej pomiar realizuje się w dwóch etapach. Pierwszy etap nazywany jest zatężaniem, w wyniku którego oznaczany składnik gromadzony jest na elektrodzie w wyniku reakcji elektrolizy. Drugim etapem jest stripping, który wiąże się z reakcją utleniania metalu. Dla reakcji utleniania w przypadku anodowej woltamperometrii rejestruje się wykres.

W technice impulsowej różnicowej impulsy posiadające stałą wysokość nałożone są schodkowo zmieniające się napięcie. Prąd jest próbkowany dwukrotnie – przed impulsem oraz na impulsie, a rejestrowana jest ich różnica. Technika impulsowa różnicowa cechuje się wysoką czułością oraz pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności [7].

Na rysunku 1 przedstawiono układ wykorzystany do pomiarów woltamperometrycznych z zastosowaniem którego wykonano oznaczenie.



Rys.1 Typowe naczynie służące do pomiarów woltamperometrycznych: 1- elektroda pomocnicza, 2- dorowadzenie gazu obojętnego, 3- elektroda pracująca, 4- dorowadzenie gazu obojętnego, 5- elektroda odniesienia, 6- mieszadło magnetyczne, 7- naczynie, 8- pokrywa naczynia [8].

3. Część doświadczalna

3.1. Aparatura i odczynniki

3.1.1. Aparatura

W trakcie wykonywania całości oznaczenia korzystano z niżej wymienionej aparatury:

- Elementy układu woltamperometrycznego:
 - analizator elektrochemiczny typu M161;
 - statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
 - elektroda pracująca: μ CGMDE (mikroelektroda o kontrolowanym przyroście powierzchni kropli);
 - elektroda odniesienia: chlorosrebrowa $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}$ z podwójnym kluczem elektrolitycznym;
 - elektroda pomocnicza: drucik platynowy;
 - element mieszający pokryty teflonem;
 - naczynie kwarcowe o objętości 5ml.
- Elementy mineralizatora:
 - mineralizator UV;
 - probówka kwarcowa;
 - lampa rtęciowa o mocy 400 W.

3.1.2. Odczynniki

W trakcie wykonywania całości oznaczenia korzystano z niżej wymienionych odczynników:

- wzorce metali (Zn, Cd i Pb) o stężeniu 1000 mg/l odpowiednio rozcieńczone firmy MERK, Niemcy, czystość CertiPur;
- KCl (CZDA POCH POLSKA);
- KNO_3 (CZDA POCH POLSKA);
- argon o czystości 99,999%;
- woda czterokrotnie destylowana;
- 30% roztwór H_2O_2 (CZDA POCH POLSKA);
- 37% roztwór HCl firmy Fluka, Francja, czystość For Trace Analysis.

3.1.3. Przygotowanie roztworów

- 3M KCl (przy użyciu odczynników: KCl (CZDA POCH POLSKA), woda czterokrotnie destylowana),
- 2,5M KNO_3 (przy użyciu odczynników: KNO_3 (CZDA POCH POLSKA), woda czterokrotnie destylowana),
- 1M KNO_3 (przy użyciu odczynników: KNO_3 (CZDA POCH POLSKA), woda czterokrotnie destylowana).

3.2. Pobór i przechowywanie próbek

Pobrano dwie próbki wody z Potoku Kluczwydy. Miejsca poboru próbki zostały oznaczone na mapie – Rys. 2.



Rys.2 Mapa przedstawiająca lokalizację miejsc poboru próbek [9].

Ponadto na rysunku 3 umieszczono zdjęcia dokładnego miejsca poboru próbek.

Próbki wody pobrano dnia 18.10.2016r. - pierwszą o godzinie 11:48, drugą o 12:30 przy użyciu sterylnych pojemników polietylenowych o objętości 10 ml. W celu pobrania próbki pojemnik zanurzono w Potoku Kluczwoły w centrum jego strumienia płynięcia. Zakończono pobieranie w momencie napełnienia pojemnika do ponad 75% objętości. Po napełnieniu pojemnik szczelnie zakręcono, jednoznacznie opisano i zapakowano do woreczka strunowego. Po przewiezieniu materiału do laboratorium próbek nie utrwalano, przechowywano w lodówce w temperaturze około 4°C. Próbki oznaczono w przeciągu tygodnia od daty poboru.



Rys.3 Zdjęcia dokładnego miejsca poboru próbek (po prawej: miejsce poboru próbki 1, po lewej- próbki 2).

3.3. Procedura pomiarowa

Do wykonania oznaczenia zastosowano metodę impulsowej różnicowej anodowej woltamperometrii stripingowej (DPASV).

3.3.1. Przygotowanie aparatury do pomiaru

Złożono zestaw do wykonania pomiarów. W tym celu w pokrywie naczynia pomiarowego umieszczono trzy elektrody: pracującą, odniesienia i pomocniczą. W naczyniu umieszczono element mieszający oraz doprowadzono gaz obojętny.

Uruchomiono oprogramowanie i ustawiono parametry instrumentalne, których wartości zestawiono w tabeli 1.

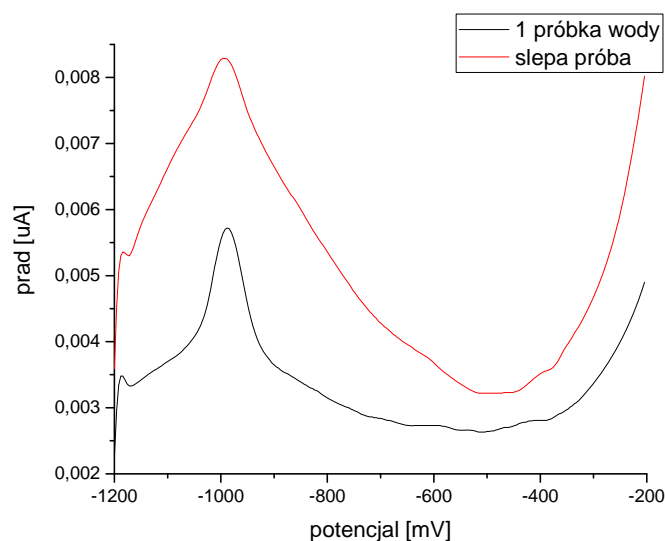
Tabela.1 Wartości parametrów instrumentalnych.

Parametr instrumentalny	Wartość
Potencjał początkowy	$E_p = -1200 \text{ mV}$
Potencjał końcowy	$E_k = -200 \text{ mV}$
Potencjał schodka	$E_s = 4 \text{ mV}$
Amplituda impulsu	$dE = 50 \text{ mV}$
Czas spróbkowania prądu	$t_e = 20 \text{ ms}$
Czas wyczekiwania	$t_w = 20 \text{ ms}$
Potencjał zatężania	$E_{zat} = -1200 \text{ mV}$
Czas zatężania	$t_{zat} = 30 \text{ s}$

3.3.2. Oznaczanie zawartości metali ciężkich – Zn, Cd i Pb w próbkach wody Potoku Kluczwoły

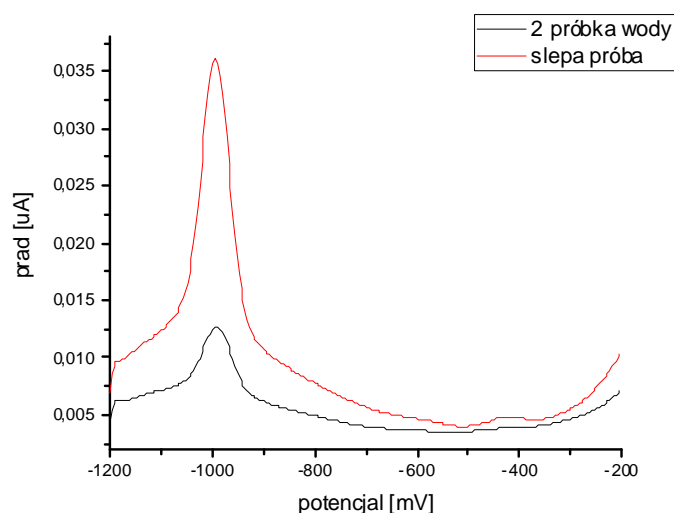
Do naczynia pomiarowego dodano 2,5 ml wody czterokrotnie destylowanej oraz 0,5 ml 1-molowego roztworu azotanu (V) potasu (jako elektrolit podstawowy). Następnie roztwór odtleniono poprzez przepuszczenie gazu obojętnego tj. argonu. Po upływie 5 minut dokonano dwukrotnego pomiaru ślepej próby. Po otrzymaniu wyniku w postaci wykresu dodano 2 ml pierwszej próbki wody z Potoku Kluczwoły. Roztwór ponownie odtleniono przez 5 minut i wykonano pomiar w kilku powtórzeniach. Analogiczną procedurę przeprowadzono dla drugiej próbki.

Uśredniony woltamperogram dla 1 próbki wody przedstawiono na rysunku 4. W pierwszej kolejności zarejestrowano woltamogram dla ślepej próby (czerwona linia), na którym pojawił się wyraźny sygnał przy potencjale około -992 mV odpowiadający obecności cynku w roztworze. Po dodaniu do naczynka próbki wody nie pojawiły się sygnały, które wskazywałyby na obecność kadmu bądź ołowiu. Ponadto sygnał dla cynku uległ znacznemu obniżeniu. Fakt ten wskazuje na złożoną matrycę organiczną próbki, która maskuje jony obecne w Potoku Kluczwoły w bardzo niskich stężeniach.



Rys.4 Woltamperogram zarejestrowany dla ślepej próby (linia czerwona) oraz 1 próbki wody (linia czarna) pobranej z Potoku Kluczwoły.

Dla 2 próbki wody sytuacja podczas pomiarów wyglądała podobnie – dla ślepej próby zarejestrowano wysoki sygnał dla cynku (przy potencjale ok. -990 mV) oraz niewielki sygnał dla ołowiu (przy potencjale ok. -450 mV). Po wykonaniu pomiaru dla 2 próbki wody, sygnał dla ołowiu nie pojawił się na woltamperogramie, natomiast sygnał dla cynku uległ znacznemu osłabieniu. Woltamperogram dla 2 próbki wody zamieszczono na rysunku 5.



Rys.5 Woltamogram zarejestrowany dla ślepej próby (linia czerwona) oraz 2 próbki wody (linia czarna) pobranej z Potoku Klucz wody.

Po uzyskaniu wyników w postaci wykresów stwierdzono, że matryca organiczna obecna w próbkach uniemożliwia otrzymanie wiarygodnych wyników oznaczenia. Postanowiono przeprowadzić procedurę mineralizacji próbek i powtórzyć doświadczenie stosując próbki zmineralizowane.

3.3.3. Mineralizacja próbek wody

W celu mineralizacji próbek wody do probówki kwarcowej odmierzone 10 ml pierwszej próbki wody, 10 µl 37% roztworu HCl oraz 10 µl 30% roztworu H₂O₂. Takie same ilości roztworów HCl, H₂O₂ dodano do drugiej probówki kwarcowej zawierającej 10 ml drugiej próbki wody. Obie probówki umieszczono w mineralizatorze UV wyposażonym w lampę rtęciową o mocy 400W. Mineralizację prowadzono dwie godziny w temperaturze 90°C. Po tym czasie probówki ostudzone i przeprowadzono ponowne oznaczenie przy zastosowaniu metody woltamperometrycznej.

3.3.4. Oznaczanie zawartości metali ciężkich – Zn, Cd i Pb w próbkach wody po mineralizacji

Do naczynia pomiarowego dodano 2,5 ml wody czterokrotnie destylowanej oraz 0,5 ml 1-molowego roztworu azotanu(V) potasu. Następnie roztwór odtleniono poprzez przepuszczenie argonu. Po upływie 5 minut dokonano dwukrotnego pomiaru ślepej próby. Po otrzymaniu wyniku w postaci wykresu dodano 1 ml pierwszej próbki wody. Roztwór ponownie odtleniono przez 5 minut i wykonano pomiar w trzech powtórzeniach. Stwierdzono obecność w próbce ołowiu. Zatem zastosowano metodę trzykrotnego dodatku wzorca w celu analizy ilościowej. Dodano trzy razy po 5 µl wzorca ołowiu o stężeniu 1 mg/L. Każdorazowo próbkę odtleniono i wykonano dwukrotnie pomiar.

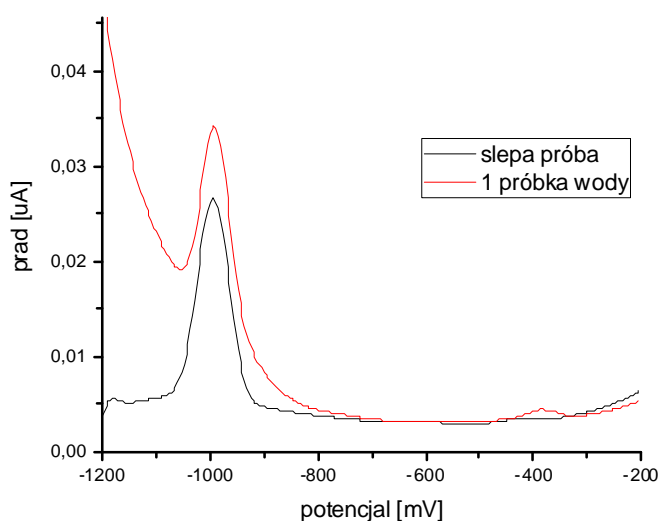
Do czystego naczynia pomiarowego dodano 2,5 ml wody czterokrotnie destylowanej oraz 0,5 ml 1-molowego roztworu azotanu(V) potasu. Po odtlenieniu i dwukrotnym pomiarze ślepej próby dodano 1 ml drugiej próbki wody oraz 1ml wody czterokrotnie destylowanej. Po odtlenieniu roztworu i

dwukrotnym pomiarze również stwierdzono obecność ołowiu. Analogicznie jak w przypadku próbki 1 przeprowadzono analizę ilościową.

4. Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie przeprowadzonego oznaczenia wykonano pomiary dla pobranych próbek wody bez ich wcześniejszego przygotowania. Uzyskane wyniki wskazały na konieczność przeprowadzenia mineralizacji próbek wody i powtórzenie wykonywanych oznaczeń.

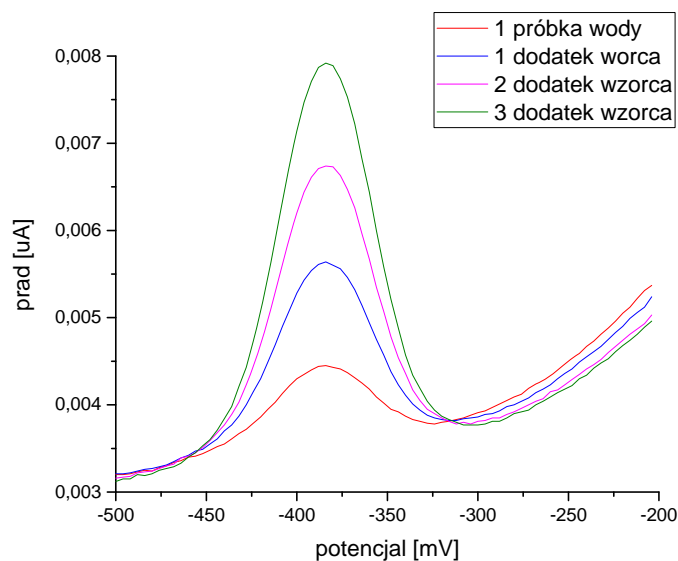
Na rysunku 6 zamieszczono wykres uzyskany dla ślepej próby oraz 1 zmineralizowanej próbki wody z Potoku Klucz wody.



Rys.6 Woltamperogram uzyskany dla ślepej próby (linia czarna) oraz 1 próbki wody (linia czerwona) po mineralizacji.

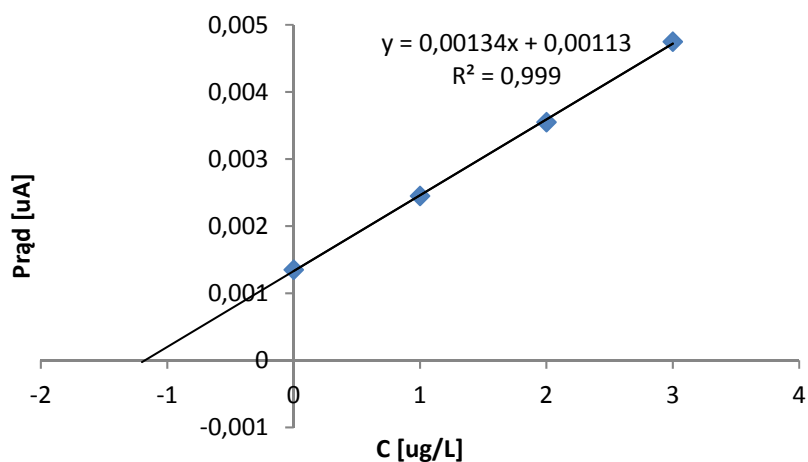
Podobnie jak w pierwszym etapie dla ślepej próby zarejestrowano sygnał pochodzący od obecnego w roztworze cynku. Sygnał ten nie zwiększył się po dodaniu 1 próbki wody. Zmiana jego kształtu wyniknęła

jedynie z podniesienia tła, które zostało spowodowane niskim pH przy którym prowadzona była mineralizacja. Na woltamogramie zarejestrowano dodatkowo sygnał pochodzący od ołowiu. Przeprowadzono zatem oznaczenie ilościowe poprzez trzykrotny dodatek wzorca ołowiu. Na rysunku 7 pokazano zmianę sygnału pochodzącego od ołowiu obecnego w 1 próbce w zakresie potencjałów -600 - -200 mV.



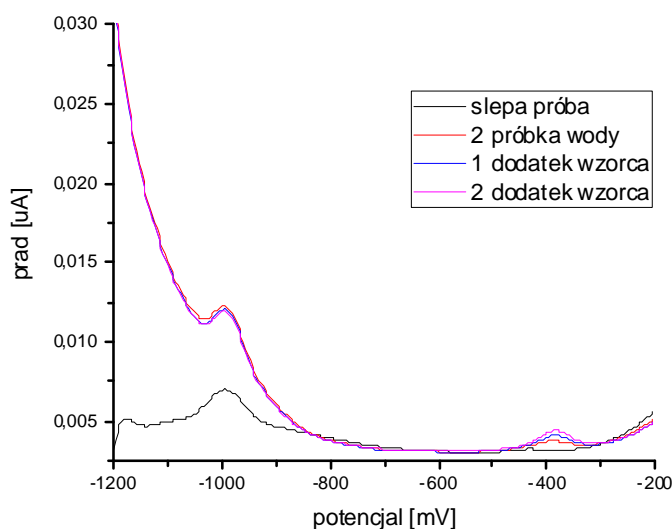
Rys.7 Woltamogram uzyskany podczas pomiaru Pb w 1 próbce wody pobranej z Potoku Kluczwody.

Poprzez wyznaczenie krzywej kalibracyjnej (Rys. 8) na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono stężenie ołowiu w próbce wody.



Rys.8 Krzywa kalibracyjna dla Pb dla 1 próbki wody.

Analogiczne postępowanie przeprowadzono w przypadku 2 zmineralizowanej próbki wody. Na rysunku 8 zestawiono krzywe zarejestrowane dla ślepej próby, 2 próbki wody oraz dwóch dodatków wzorca Pb.



Rys.9 Woltamogram uzyskany dla ślepej próby, 2 próbki wody z Potoku Kluczwoły oraz krzywe zarejestrowane po dwóch dodatkach wzorca Pb.

W tabeli 2 zestawiono wyniki stężeń oznaczanych metali uzyskane podczas wykonywania oznaczenia po uwzględnieniu rozcieńczenia.

Wszystkie pomiary wykonywano w kilku powtórzeniach, co pozwoliło na obliczenie błędu jako odchylenia standardowego.

Tabela.2 Wyniki stężeń metali zawartych w wodach Potoku Kluczwoły uzyskane podczas wykonywanego oznaczenia.

Oznaczany jon metalu	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
1 próbka wody	Poniżej granicy oznaczalności dla wybranych warunków pomiarowych	Poniżej granicy oznaczalności dla wybranych warunków pomiarowych	4,76±0,08ug/L
2 próbka wody	Poniżej granicy oznaczalności dla wybranych warunków pomiarowych	Poniżej granicy oznaczalności dla wybranych warunków pomiarowych	11,55±0,29ug/L

5. Podsumowanie

Celem pracy było oznaczenie metali ciężkich tj. cynku, ołowiu i kadmu w wodzie pochodzącej z Potoku Kluczwoły. Oznaczeniu poddano dwie próbki. Pierwsza z nich została pobrana bliżej źródła potoku, natomiast druga około 2 km dalej. Wiarygodne oznaczenie obecności tych metali w wodzie przeprowadzono dopiero po mineralizacji próbek. Bowiem przed mineralizacją obecna w próbkach materia organiczna maskowała obecne w nich metale. Ostatecznie badanie wykazało niewielką obecność ołowiu w wodzie. W pierwszej próbce zawartość była ponad dwukrotnie niższa niżeli w drugiej. Fakt ten oznacza, że w środowisku Doliny Kluczwoły obecne są związki ołowiu, w które woda Potoku zostaje wzbogacona w miarę płynięcia. Jednakże, warto podkreślić, że uzyskane wyniki są ponad 20-krotnie niższe niżeli dopuszczalna zawartość metali ciężkich w wodach klasy A1 zgodnie z

rozporządzeniem z 2002 r. Przy wybranych parametrach nie oznaczono cynku i kadmu – ich zawartość w próbkach była poniżej granicy oznaczalności.

Oznaczenie woltamperometryczne pozwala na określenie jonowej zawartości pierwiastków w próbkach. Jednakże z punktu możliwej akumulacji metali ciężkich w organizmach żywych właśnie taka postać metali jest znacząca. Warto dodatkowo podkreślić, że metale ciężkie mogą kumulować się w narządach ryb w dużych ilościach nawet przy niewielkim stężeniu tych pierwiastków w wodzie.

W kolejnym etapie przeprowadzonego badania warto byłoby przeprowadzić analizę próbek wody pobranych z całej długości Potoku Kluczwoły oraz materiał biologiczny, czyli tkanki Pstrąga Potokowego.

Literatura

- [1] <http://pracownia.org.pl/dzikiel-zycie-numery-archiwalne,2126,article,2619>
- [2] „Koncentracja metali ciężkich w tkankach i organach pstrągaTęczowego w zależności od wieku i sezonu“ E.Drąg-Kozak, E.Łuszczek-Trojnar, W.Popek – dostęp 30.10.2016 http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr48/nr_48_163.pdf
- [3] http://www.jurajskiraj.pl/Dolina_Kluczwoły,33.html
- [4] <http://www.salmon.pl/lososiołate/pstrag-potokowy>
- [5] Praca Doktorska: „Zawartość metali ciężkich i składników mineralnych w narządach ryb z JezioraŻninDuże“ Magdalena Stanek – dostęp 30.10.2016 <http://dlibra.utp.edu.pl/dlibra/plain-content?id=115>
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27.11.2002 r. w sprawie wymagań jakipowinnyodpowiadaćwodypowierzchniowewykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
- [7] Instrumentalne metody analizychemicznej, pod red. Władysława W. Kubiaka i Janusza Gołasia, Kraków 2005
- [8] W. Kubiak, R. Piech. Wstęp do Polarografii i Woltamperometrii, wolumen 16.2006
- [9] <http://kasai.eu/2014/dolina-kluczwoły/>