

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

# Oznaczanie wybranych metali w wodzie z Zakładu Uzdatniania Wody Raba z uwzględnieniem etapów jej oczyszczania

*Determination of the selected metals in water from the Raba Water Treatment Plant, taking into account the stages of its purification*

Natalia Merchut, Marcelina Strzępek, Karolina Swaczyna, Szymon Wójcik

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

**ABSTRAKT:** Do środowiska codziennie uwalniane są związki, w tym metale, posiadające różny stopień rozpuszczalności i tym samym fitotoksyczności. Związki, które są łatwo rozpuszczalne w wodzie, przenikają w głąb gleby, co prowadzi do zanieczyszczenia wód gruntowych. Metale ciężkie obecne w środowisku mają negatywny wpływ na organizmy w nim żyjące, a także na organizm ludzki. W dzisiejszych czasach, zanieczyszczenie metalami ciężkimi stanowi poważny problem, a w szczególności w rejonach południowych Polski. Najbardziej niebezpieczne są ołów, kadm, miedź, rtęć i cynk. Do głównych źródeł zanieczyszczeń należy przemysł hutniczy, wydobywczy, energetyczny, a także transport. Coraz bardziej poważny staje się problem skażenia gleby, które spowodowane jest zjawiskiem migracji oraz kumulacji metali ciężkich m.in. w użytkach rolnych usytuowanych blisko źródła uwalniania zanieczyszczeń. Pierwiastki pobierane przez rośliny, a te zjadane przez zwierzęta oraz metale zawarte w organizmach wodnych przedostają się w konsekwencji do spożywczych produktów przeznaczonych dla ludzi. Oprócz metali ciężkich w wodzie występują też metale lekkie, mające pozytywny wpływ na środowisko i organizmy żywe. W dużym stopniu wpływają na żyzność gleb, na ich odczyn, a co za tym idzie na większą produktywność upraw.

**ABSTRACT:** Everyday, various chemical compounds including metals of different solubility and thus phytotoxicity are released to the environment. The compounds that are readily soluble in water penetrate deep into the soil, which leads to surface and groundwater contamination. Heavy metals present in the environment have a negative impact on the living organisms as well as humans. Nowadays, heavy metal pollution is a serious problem, in particular, in the southern regions of Poland. The most dangerous are lead, cadmium, copper, mercury and zinc. The main sources of contamination are metallurgical industry, extraction processes, energy production and transport. The problem of soil contamination, which is caused by the phenomenon of migration and the accumulation of heavy metals, is becoming increasingly serious, among others in agricultural land located near the source of exhaust gases. Elements taken by plants, and those consumed by animals and metals contained in aquatic organisms, are consequently passed into food products intended for human consumption. In addition to heavy metals in water, there are other metals that have a positive effect on the environment and living organisms. They greatly affect fertility and productivity of soil.

**Słowa kluczowe:** Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (ASA), metale ciężkie, metale lekkie, Zbiornik Uzdatniania Wody Raba, chrom, ołów, wapń, magnez, żelazo.

## 1. Wstęp

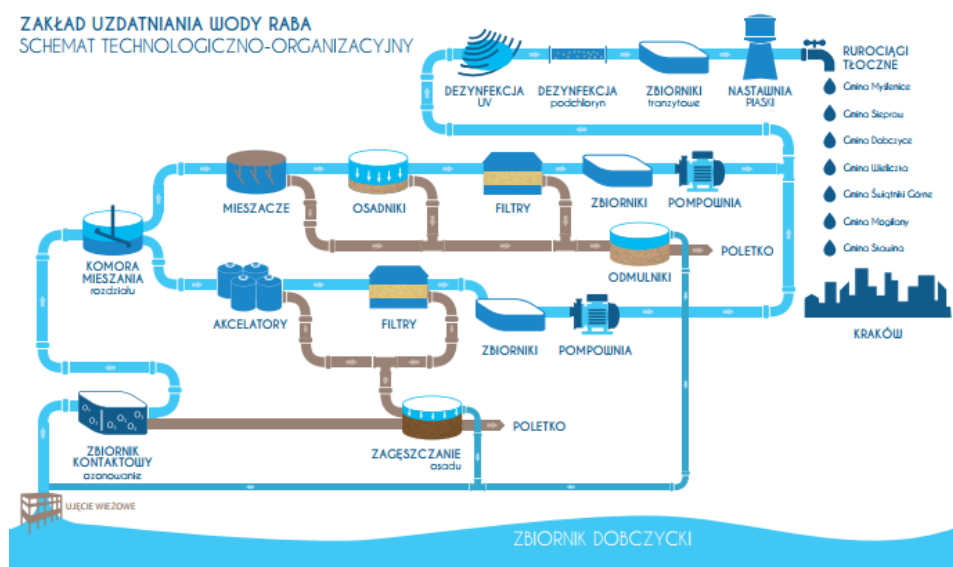
W Dobczycach, w województwie małopolskim znajduje się Jezioro Dobczyckie. Jest to sztuczny zbiornik wodny na rzece Raba, skąd dostarczana jest woda dla Krakowa i okolicznych miejscowości



Rys.1 Jezioro Dobczyckie i Zakład Uzdatniania Wody Raba [1].

Jezioro Dobczyckie (Rys. 1) leży pomiędzy Dobzycami, a Myślenicami. W 1986 roku została wybudowana zapora o wysokości 30 m i długości 617 m. Zbiornik ma powierzchnię 10,7 km<sup>2</sup> a jego całkowita pojemność wynosi 127 mln m<sup>3</sup>. Do Jeziora Dobczyckiego uchodzą takie rzeki jak: Trzemeśnianka, Bulinka, Ratanica, Brzezówka, San, Wolnica, Dębnik. W latach 2014 – 2020 władze powiatu myślenickiego planują zagospodarować tereny wokół zbiornika na budowę nowoczesnych kąpielisk, utworzenie ścieżek rowerowych na terenie powiatu oraz na rozwinięcie sportów wodnych. Dzięki temu chcą stworzyć turystyczno – rekreacyjną markę powiatu.

W Dobzycach znajduje się Zakład Uzdatniania Wody Raba (Rys. 2). Wodę pobiera się ze Zbiornika Dobczyckiego. Powierzchnia Zakładu zajmuje obszar 29 ha, a jego maksymalna wydajność wynosi 186 000 m<sup>3</sup>/dobę. Technologie dezynfekcji, jakie wykorzystuje się w Zakładzie to promienie UV oraz podchloryn sodu, który jest wytwarzany na terenie Zakładu przez elektrolizery z soli kuchennej [2].



Rys.2 Schemat technologiczny Zakładu Uzdatniania Wody Raba [1].

## 2. Charakterystyka metali

### 2.1. Chrom

Chrom jest naturalnie występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej, najczęściej w postaci minerałów chromitu oraz kroitu. Jest niezbędnym mikroelementem dla człowieka, ponieważ jest obecny w centrach aktywnych wielu enzymów. Chrom na III stopniu utlenienia ułatwia przenikanie glukozy do krwi, zmniejsza zapotrzebowanie na insulinę, bierze udział w syntezie białek. Obniża stężenie „złego cholesterolu”, a podwyższa ilość „dobrego cholesterolu”. Niedobór tego pierwiastka w organizmie może mieć wpływ na rozwój cukrzycy oraz chorób układu krążenia.

Należy jednak uważać na chrom na VI stopniu utlenienia. Ma on działanie mutagenne i kancerogenne. Chrom (VI) jest jednak ważnym metalem stosowanym w przemyśle, np. do produkcji stali nierdzewnej lub jako środek utleniający. Duże spożycie chromu trój- i sześciowartościowego może prowadzić do uszkodzenia wielu tkanek a nawet do śmierci. Dzienna dopuszczalna dawka chromu zawiera się w przedziale 50 – 200  $\mu\text{g}$  [3].

### 2.2. Ołów

Ołów jest metalem ciężkim, występującym przede wszystkim w benzynie, w mniejszym stopniu w farbach. Nie ma on zastosowania medycznego. Cechuje go neurotoksyczność, może powodować wady rozwojowe układu nerwowego, jest również toksyczny dla szpiku kostnego. Sole ołowiu są trujące [4].

### 2.3. Wapń i magnez

Zarówno wapń, jak i magnez decydują o strukturze gleby oraz o jej odczynie. Właściwy odczyn wpływa na wzrost systemu korzeniowego, a tym samym na przyswajalność składników przez rośliny - ogranicza aktywność metali ciężkich. Jony te są obecne praktycznie we wszystkich wodach naturalnych, a sole magnezu są składnikiem wód powierzchniowych i podziemnych. Zazwyczaj w wodach słabo zmineralizowanych dominują jony  $\text{Ca}^{2+}$ , a w silnie zmineralizowanych jony  $\text{Na}^+$ . Stężenie pierwiastków w wodzie zależy od otoczenia tzn. od gruntów rolnych lub obiektów inwentarskich [5].

#### Wapń

Odgrywa niezwykle istotną rolę w organizmie człowieka. Bierze udział w uwalnianiu neuroprzekaźnika z neuronów oraz kurczeniu się mięśni gładkich, szkieletowych, mięśnia sercowego. Jest niezbędny w procesie krzepnięcia krwi, działa jako kofaktor w wielu enzymach. Wapń pomaga utrzymać prawidłową różnicę potencjałów w błonie komórkowej oraz jest budulcem kości. Objawami niedoboru wapnia są: łamliwość kości, psujące się zęby, ból mięśni, zaburzenia krzepnięcia krwi, zaburzenia rytmu serca, osteoporoza, stany depresyjne i lękowe [5].

#### Magnez

Magnez należy do grupy pierwiastków (obok potasu), który odgrywa kluczową rolę w organizmie człowieka. Bierze udział w wielu reakcjach m.in. przemiany węglowodorowej, tłuszczowej czy białkowej, potrzebny jest też podczas syntezy wiązań ATP lub GTP oraz stabilizuje nić DNA i chromosomów. Niedobór magnezu może być jednak niekorzystny dla człowieka powodując zaburzenia w wydzieleniu insuliny- przez to prowadzi do ryzyka powstania cukrzycy. Maksymalne spożycie magnezu w ciągu doby mieści się w granicy 300-400 mg (dla umiarkowanej aktywności fizycznej). Im większa aktywność fizyczna lub gdy poziom stresu rośnie, a także podczas ciąży i w

okresie karmienia zapotrzebowanie to zwiększa się. Prawidłowa ilość tego pierwiastka we krwi wynosi więc 0,65 -1,25 mmol/l [6].

#### 2.4. Żelazo

Żelazo jest niezbędnym składnikiem w organizmie człowieka. Jest niezwykle istotnym elementem hemoglobiny oraz bierze udział w transporcie tlenu. Jest również składnikiem centrów aktywnych wielu enzymów, np. katalazy, peroksydazy czy cytochromów. Żelazo jest zawarte w wielu multiwitaminowych suplementach dostępnych bez recepty. W zwykłych zalecanych dawkach dziennego spożycia (1 mg/dobę dla mężczyzn oraz 2 mg/dobę dla kobiet) żelazo nie wykazuje niekorzystnego wpływu na wątrobę. W przypadku niedoboru żelaza może wystąpić niedokrwistość [7].

### 3. Atomowa spektrometria absorpcyjna

Metoda analityczna ASA pozwala na oznaczanie różnych pierwiastków chemicznych. Pomiar opiera się na wykorzystywaniu zjawiska absorpcji promieniowania przy określonej długości fali przez atomy oznaczanego pierwiastka.

Przez chmurę atomów wytworzonych za pomocą atomizera przechodzi promieniowanie, a następnie mierzona jest ilość światła, które absorbowane jest przy określonej dla danego pierwiastka długości fali. Dzięki temu możliwe jest ilościowe wyznaczenie w badanej próbce zawartości pierwiastka. Zjawisko przechodzenia promieniowania elektromagnetycznego przez atomy opisuje prawo Lamberta-Beera, które mówi, że promieniowanie przechodzące zmniejsza wykładniczo swoje natężenie. Zależy ono od stężenia oraz od długości tzw. drogi optycznej.

Logarytm ilorazu  $I_0/I$  jest nazywany absorbancją (A).

$$A = \log (I_0/I) = l c \epsilon \quad (1)$$

gdzie:

A – absorbancja

$I_0$  - natężenie światła padającego na ośrodek absorbujący,

I – natężenie światła przepuszczonego przez ośrodek absorbujący,

c – stężenie substancji w roztworze [mol/dm<sup>3</sup>]

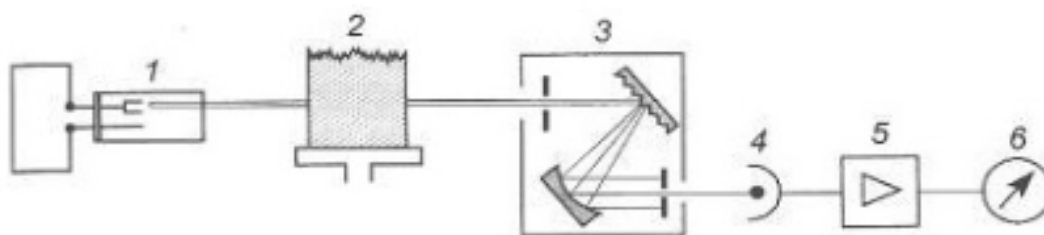
$\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji [dm<sup>3</sup>/(mol·cm)],

l – grubość warstwy absorbującej [cm].

Zalety stosowania techniki ASA:

- wysoki poziom selektywności
- możliwa analiza około 70 pierwiastków
- szybkie metody oznaczania
- automatyzacja

Układ pomiarowy atomowej spektrometrii absorpcyjnej (rys.3) składa się ze: źródła promieniowania (1), atomizera (2), monochromatora (3), detektora (4), wzmacniacza(5) i rejestratora(6) [8].



Rys.3 Układ pomiarowy ASA [1].

## 4. Wyniki

### 4.1. Aparatura pomiarowa

Oznaczenie metali zostało wykonane metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem techniki płomieniowej. Spektrofotometr, za pomocą którego wykonano oznaczenie to Perkin Elmer Model 3110 (prod. USA), a do wytworzenia płomienia została wykorzystana mieszanina powietrza i acetylenu.

### 4.2. Materiał do badań

Próbki pobrane do badań przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach w lodówce przez okres 7 dni. Próbki jakie zostały użyte do badania to:

- P01 – próbka pobrana na stacji po ozonowaniu,
- P02 – próbka przed procesem oczyszczania,
- P03 – próbka pobrana z akceleratora po koagulacji,
- P04 – próbka pobrana z pompowni, przed oczyszczaniem UV po filtracji,
- P05 – próbka pobrana z pompowni, po oczyszczaniu UV,
- P06 – próbka pobrana z pompowni, po dodatku podchlorynu.

### 4.3. Procedura pomiarowa

W każdej z próbek wykonano oznaczenie kolejnych metali: magnezu, wapnia, żelaza, ołowiu oraz chromu. Ze względu na specyfikę metody, pomiar poszczególnych stężeń mógł być wykonany bezpośrednio z naczyń w którym próbki były przechowywane. Przed każdorazowym wykonaniem oznaczenia została sporządzona krzywa kalibracyjna. Do jej wykreślenia wykorzystano serie wzorców danego metalu. Dzięki pomiarowi absorbancji i znanym stężeniu kolejnych wzorców było to możliwe do wykonania.

### 4.4. Wyniki pomiaru

#### 4.4.1. Magnez

Do pomiaru stężenia magnezu ustawiono odpowiednie parametry urządzenia: długość fali 285,2 nm, oraz szerokość szczeliny 0,70 nm. W tabeli 1 zostały przedstawione wyniki pomiarów absorbancji dla kolejnych stężeń roztworów wzorcowych magnezu. Rysunek 4 przedstawia krzywą kalibracji wykonaną dla danych zebranych w tabeli 1.











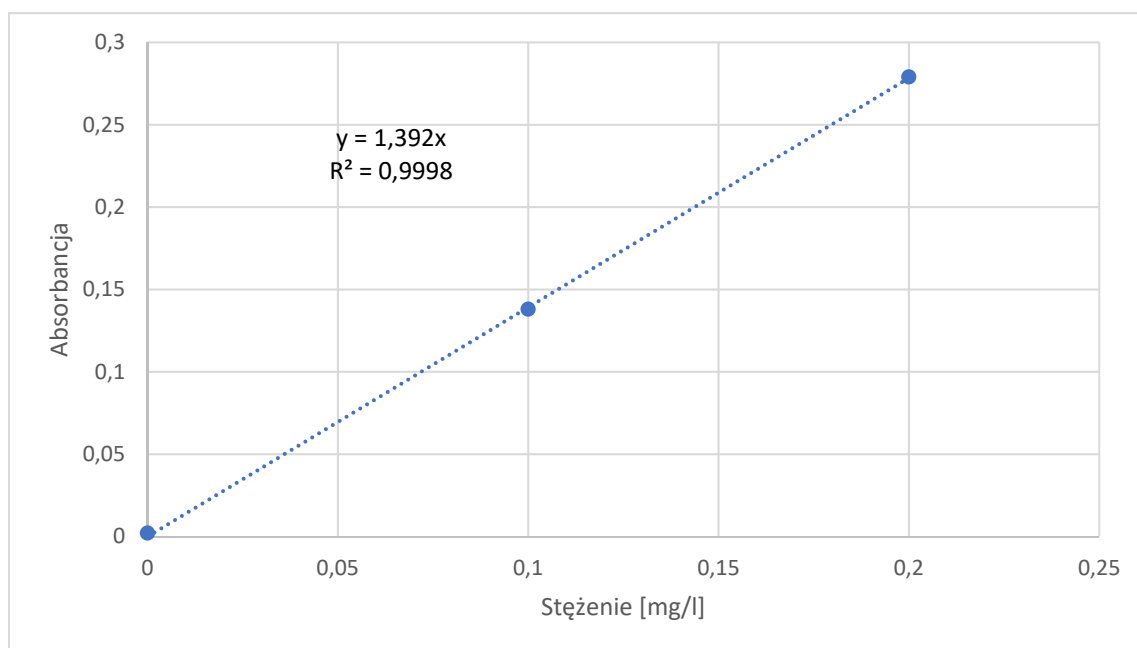
Następnie przystąpiono do wykonania pomiarów absorbancji dla pobranych próbek. Uzyskane wyniki oznaczeń stężenia ołowiu były poniżej granicy oznaczalności dla tej metody.

#### 4.4.5. Chrom

Do pomiaru stężenia chromu ustawiono odpowiednie parametry urządzenia: długość fali 357,9 nm, oraz szerokość szczeliny 0,70 nm. W tabeli 8 zostały przedstawione wyniki pomiarów absorbancji dla kolejnych stężeń roztworów wzorcowych chromu. Rysunek 8 przedstawia krzywą kalibracji wykonaną dla danych zebranych w tabeli 8.

**Tabela 8.** Zestawienie wyników pomiarów absorbancji dla kolejnych stężeń wzorców chromu.

Numer roztworu	1	2	3
Stężenie [mg/l]	0,00	0,010	0,020
Absorbancja	0,000	0,138	0,279



**Rys.8** Wykres przedstawiający krzywą kalibracji dla chromu.

Na podstawie danych uzyskanych z pomiarów absorbancji jonów chromu sporządzono wykres krzywej kalibracyjnej. Do uzyskanych wyników dopasowano linie trendu o wzorze  $y = 1,392x$  o dopasowaniu  $R^2 = 0,9998$ .

Następnie przystąpiono do wykonania pomiarów absorbancji dla pobranych próbek. Także w tym przypadku mierzone stężenia chromu były poniżej granicy oznaczalności metody.

## 5. Podsumowanie

Zastosowanie Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej (ASA) umożliwiło określenie istotnych różnic i stężeń wybranych pierwiastków na poszczególnych etapach oczyszczania wody. W badanych próbkach stężenie wapnia było największe, a najmniej znajdowało się ołowiu i chromu. Zarówno

stężenia ołowiu, jak i chromu były poniżej granicy oznaczalności dla wykorzystanej metody co bardzo dobrze świadczy o jakości uzdatnianej wody. Stężenie magnezu zmniejszało się z każdym etapem oczyszczania, podobnie jak stężenie żelaza. Natomiast stosowany proces technologiczny oczyszczania wody nie wpływa na zmiany stężenia wapnia. Ponadto, na etapie koagulacji stężenie żelaza wzrosło, najprawdopodobniej w wyniku zanieczyszczenia koagulantu. W wyniku zastosowania dalszych procesów, zwłaszcza filtracji, wyraźnie spada ilość żelaza w wodzie; w dalszych procesach - dezynfekcji z wykorzystaniem promieni UV oraz po dodaniu podchlorynu sodu stężenie żelaza nie zmienia się znacząco. Duże błędy podczas oznaczania żelaza spowodowane są jego niskim stężeniem w badanych próbkach na poziomie granicy oznaczalności.

Wszystkie oznaczone pierwiastki mieszczą się w normie ustanowionej przez Ministerstwo Środowiska (Tabela 9.).

**Tabela 9.** Porównanie otrzymanych stężeń oznaczanych pierwiastków z ich dopuszczalnymi stężeniami w wodzie.

Pierwiastki	Dopuszczalne stężenie [mg/l]	Stężenie oznaczone [mg/l]
Mg	30–125	4,99
Ca	90 - 110	37,08
Fe	0,2	0,05

## Literatura

- [1] <http://chemiarm.friko.pl/e.html>, 08.11.2017
- [2] A. BIEDRZYCKA, Nowa technologia dezynfekcji wody w MPWiK SA w Krakowie, październik 2014
- [3] Ontañón OM, González PS, Barros GG, Agostini E, Improvement of simultaneous Cr(VI) and phenol removal by an immobilised bacterial consortium and characterisation of biodegradation products, *New biotechnology*, 2017
- [4] M. H. Rahbar, M. Samms-Vaughan, A. S. Dickerson, K. A. Loveland, M. Ardjomand-Hesssbi, J. Bressler, S. Shakespeare-Pellington, M. L. Grove, E. Boerwinkle, Factors associated with blood lead concentrations of children in Jamaica, 2015
- [5] P. Burczyk, K. Rawicki, M. Gałczyńska, A. Brysiewicz, A. Marciniak, Ocena stężenia Mg i Ca w wodach gruntowych na terenach rolnych pomorza zachodniego
- [6] M. Iskra, B. Krasińska, A. Tykarski, Magnez – rola fizjologiczna, znaczenie niedoboru w nadciśnieniu tętniczym i jego powikłania oraz możliwości uzupełnienia w organizmie człowieka, 2013
- [7] S. Levicorresponding, C. Taveggia, Iron Homeostasis in Peripheral Nervous System, Still a Black Box?, *Antioxid Redox Signal*, 2014
- [8] Richard D. Beaty, Jack D. Kerber, Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin-Elmer corporation, 1993