

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

Wpływ stopnia uprzemysłowienia wybranych obszarów województwa małopolskiego na całkowitą zawartość cynku i jonów ołowiu w igłach sosny zwyczajnej

Influence of the industrialization level of chosen areas of the Lesser Poland on concentrations of zinc and lead in Scots pine's needles

Karolina Jagiełło, Patrycja Janusz, Anna Konop

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

ABSTRAKT: Celem pracy było zbadanie całkowitej zawartości cynku przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej i jonów ołowiu przy użyciu anodowej woltamperometrii strippingowej w igłach sosny. Próbki pobrano z trzech różnych obszarów województwa małopolskiego: Krakowa, Ptaszkowej i Olkusza. W niniejszej pracy sprawdzono jak przemysł i zanieczyszczenia danego obszaru wpływają na akumulację metali ciężkich w szpilkach sosny zwyczajnej. Zawartość cynku we wszystkich próbkach była powyżej wartości minimalnej 20 ppm i jednocześnie nie przekroczyła ona wartości krytycznej 300 ppm. W przypadku ołowiu uzyskane wartości nie przekroczyły 30 ppm. Zarówno dla cynku, jak i ołowiu, najwyższe stężenie osiągnięto w próbkach pochodzących z obszaru Olkusza, a najniższe z obszaru Ptaszkowej. Zgodnie z przewidywaniami zawartość tych pierwiastków wzrastała wraz z poziomem uprzemysłowienia obszaru, z którego próbka została pobrana.

ABSTRACT: The purpose of this paper was to determine concentrations of zinc by the use of atomic absorption spectrometry and lead ions by anodic stripping voltammetry in Scots pine's needles. The samples were collected from three different areas placed in Lesser Poland: Kraków, Ptaszkowa and Olkusz. The influence of industry and pollution of the area on the accumulation of heavy metals in Scots pine's needles was tested in this paper. Concentration of zinc was above the minimum value of 20 ppm and below the critical value of 300 ppm in all the samples. Concentration of lead was below 30 ppm. For both, zinc and lead, the highest concentration was determined in the samples collected from Olkusz and the lowest was from Ptaszkowa. As expected, the concentration of both elements increased with the increase of the industrialization level of the area from which the sample was collected.

Słowa kluczowe: cynk, ołów, Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (ASA), woltamperometria (DP ASV), sosna

1. Wstęp

1.1. Sosna zwyczajna

Sosna zwyczajna (*Pinus Sylvestris* L.) jest gatunkiem drzewa iglastego należącym do rodziny sosnowatych. Występuje na terenach Europy i Azji m.in. Rosji, Serbii, Danii, Niemiec, Hiszpanii, Norwegii i Polski. W Polsce stanowi ok. 70% powierzchni drzewostanów. Do prawidłowego rozwoju sosna zwyczajna potrzebuje dużo światła. Jej wysokość sięga do 48 m. Ma postać krzewistą o poukładanej koronie. Żyje zwykle do 350, a czasem nawet 500 lat. Rośnie na różnych glebach: gliniastych, piaszczystych oraz podłożach zawierających łupki i granity. Jest odporna na mrozy i susze. Kora w starszych już sosnach zwyczajnych łuszczy się płatami i jest barwy brązowo-czerwonej. Jej igły osadzone są parami na krótkopędach i mają długość 4-10 cm. Zazwyczaj pojedyncze szpilki żyją średnio 3-6 lat. Igły sosny zwyczajnej należą do często wykorzystywanych bioindykatorów skażeń atmosferycznych. Popularność *Pinus Sylvestris* jako biowskaźnika wynika z jej szerokiego zasięgu

geograficznego, występowania w różnorodnych siedliskach, obecności rocznych przyrostów igieł umożliwiających rejestrację stężeń pierwiastków chemicznych

w różnych przedziałach wiekowych, a także łatwości przyswajania wielu składników, takich jak siarka czy metale ciężkie. Sosna zwyczajna znajduje zastosowanie jako materiał budulcowy w meblarstwie i stolarstwie. Jest rośliną leczniczą stosowaną w medycynie. *P. Sylvestris*, w szczególności pączki, zawierają olejki eteryczne, witaminę C i garbniki. Działa rozkurczowo, przeciwbiegunkowo, bakteriobójczo i moczopędnie. Stosuje się ją w formie naparu, syropów i różnych przetworów. Z igliwia sosny można uzyskać olejki sosnowe oraz napary [1].

1.2. Obszary poboru próbek

Próbki igieł sosny, które w niniejszej pracy zostały poddane analizie, pobrano z trzech różnych obszarów województwa małopolskiego: Parku Jordana w Krakowie, lasu w Ptaszkowej oraz terenów nadleśnictwa w Olkuszu.

Park Jordana w Krakowie

Park Jordana jest krakowskim parkiem znajdującym się przy Błoniach krakowskich pomiędzy ul. 3 maja a ul. Reymonta. Park ma obecnie powierzchnię ok. 21.5 ha i wpisany jest do rejestru zabytków. Na jego terenie znajdują się boiska do siatkówki, koszykówki, piłki nożnej, skate park, mały staw, place zabaw oraz obiekty gastronomiczne. Charakteryzuje się bardzo zróżnicowaną szatą roślinną. Rosną w nim wiązy, jesiony, olchy, topole, wierzby, stare lipy, graby i sosny. Park założono na zbiegu dwóch rzek: Wisły i Rudawy [2,3].

Kraków jest miastem znajdującym się na południu Polski, w środkowo-zachodniej części województwa małopolskiego nad Wisłą o powierzchni 326.85 km². Zamieszkiwany jest przez 767348 osób. W 2016 r. wg Światowej Organizacji Zdrowia Kraków został sklasyfikowany jako jedenaste najbardziej zanieczyszczone miasto w Unii Europejskiej. Ze względu na położenie geograficzne wentylacja miasta jest utrudniona. Powietrze jest zanieczyszczone benzo(a)pirenem, pyłem PM10 i PM2.5. Źródłem tych zanieczyszczeń są piece na paliwa stałe, przemysł lokalny, samochodowy i pył spoza miasta. W Krakowie dominującym przemysłem jest przemysł hutniczy i elektromaszynowy. Do największych zakładów przemysłowych zalicza się: hutę żelaza ArcelorMittal Poland Oddział Kraków oraz zakłady metalurgiczne do produkcji aluminium w Skawinie [4].

Las w Ptaszkowej

Ptaszkowa jest wsią położoną w województwie małopolskim w gminie Grybów. Leży ona w dolinie na wysokości ok. 500 m n.p.m. przy linii kolejowej Grybów - Nowy Sącz, pośród wzniesień Beskidu Niskiego. Mieszka w niej ok. 3285 osób. Posiada różnorodną roślinność. Wśród drzew dominuje olcha i wierzba. Oprócz tego obecne są też brzozy, klony, dęby, topole, osiki, leszczyny, świerki, sosny i jodły. Ptaszkowa nie posiada żadnych dużych zakładów przemysłowych. Jedyne zanieczyszczenia mogą pochodzić z działalności człowieka, prowadzenia gospodarstwa, ogrzewania domostw czy korzystania z samochodów [5].

Lasy nadleśnictwa w Olkuszu

Olkusz jest miastem położonym w województwie małopolskim w gminie Olkusz. Usytuowany jest w zachodniej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Zajmuje powierzchnię 25.65 m² i liczy 36122 osób. Lasy nadleśnictwa w Olkuszu zajmują teren 17113.15 ha, na które składa się 66 kompleksów. 16846.37 ha jest powierzchnią leśną. Lasy te można podzielić na dwie grupy:

- lasy ochronne (13748.03 ha), do których zalicza się: lasy uszkodzone przez przemysł (48.7%), glebochronne (18.1%), lasy wokół miast oraz w miastach (16.5%) i pozostałe (1%);
- lasy gospodarcze (2601.42 ha).

Nadleśnictwo Olkusz można podzielić administracyjnie na 12 leśnictw, w tym Leśnictwo Szkółkarskie. Charakteryzuje się szerokim, zróżnicowanym składem gatunkowym drzewostanów. Do najważniejszych gatunków należą: sosna, buk, brzoza, dąb, modrzew, świerk i jodła. Przeciętne drzewostany żyją ok. 62 lata. Na terenie Olkusza znajduje się szereg szkodliwych dla rozwoju drzewostanów czynników. Lasy nadleśnictwa są usytuowane pomiędzy dużymi ośrodkami przemysłowymi (GOP, Kraków). Na terenie Olkusza znajduje się jedyna czynna polska kopalnia Pomorzany, w której wydobywany jest cynk i ołów. W wyniku jej działalności drzewa są narażone na ciągły niedobór wód i dochodzi do zniekształcenia powierzchni. Powstają zapadliska i wyrąbiska. Istnieje 66 zapadlisk o łącznej powierzchni 270 tys. m². Do stałych zagrożeń dla lasów nadleśnictwa należą zanieczyszczenia powietrza i gleby, których źródłem są Górnośląski Okręg Przemysłowy oraz zakłady z Trzebini, Jaworzna i Krakowa, jak również zakłady Górnictwo-Hutnicze „Bolesław” [6,7].

1.3. Metale ciężkie

Niemal każdy rodzaj działalności człowieka jest związany z emisją różnych substancji do atmosfery. Do najczęściej występujących zanieczyszczeń powietrza zalicza się pyły zawierające metale ciężkie. Metale ciężkie są to pierwiastki o gęstości większej niż 4.5 g/cm³. W zależności od rodzaju, stężenia i formy, w jakiej występują, mogą działać na organizmy żywe: stymulująco np. Fe, Mn, Cu, Zn (pierwiastki, które są konieczne dla prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych, w nadmiernej ilości są bardziej szkodliwe dla roślin niż ludzi czy zwierząt) oraz toksycznie np. As, Pb, Cd, Hg (pierwiastki, które już w niskich stężeniach wykazują dużą szkodliwość dla ludzi i zwierząt, lecz mniejszą dla wzrostu i rozwoju roślin). Rośliny pobierają metale ciężkie przez system korzeniowy oraz blaszki liściowe. Rośliny najłatwiej przyswajają z gleby metale w formie wolnych jonów. Ilość pobranych przez nie metali zależy od rodzaju metalu, formy występowania oraz ich zawartości w glebie, a także od gatunku rośliny. Zawartość metali ciężkich w różnych organach roślin zmniejsza się następująco: korzeń, liść, łodyga, kwiat, nasiona. Wysoka zawartość metali ciężkich w glebie może wpływać toksycznie na rozwój roślin [8].

Ołów

Ołów występuje naturalnie w roślinach, a w wysokich ilościach działa negatywnie na ich procesy życiowe. Może powodować zaburzenia fotosyntezy, gospodarki wodnej, podziału komórek czy metabolizmu azotowego. W wyniku toksycznego oddziaływania powstają mniejsze plony, skracają się korzenie oraz chorują liście. Ponad 90% tego pierwiastka kumuluje się w korzeniach. Całkowita zawartość Pb w glebie powyżej 500 ppm jest toksyczna dla roślin. Biodostępność ołowiu dla roślin ulega zmianom w zależności od zmian odczynu, zawartości tlenków żelaza, związków organicznych i fosforu [8].

Ołów przyswajany jest przez organizm ludzki głównie przez skórę i drogi oddechowe, w mniejszym stopniu przez układ pokarmowy. Każdy związek ołowiu jest trujący, a przewlekły kontakt z tym metalem może wywołać chorobę nazywaną ołowicą. Do głównych objawów zatrucia zalicza się: zmęczenie, znużenie, szarą obwódkę wokół zębów, porażenie i osłabienie mięśni oraz zaburzenia psychiczne i neurologiczne. Ponadto, ołów zaburza metabolizm wapnia, co może prowadzić do deformacji kości. Na zatruciu ołowiem narażone są głównie układy: nerwowy, krwionośny, oddechowy i rozrodczy, a także wątroba oraz nerki [8].

Cynk

Cynk wpływa znacząco na metabolizm roślin. Może występować w roślinach w postaci jonowej, a także tworzyć związki kompleksowe. Zarówno jego nadmiar, jak i niedobór wpływają negatywnie na rozwój roślin. Przy zawartości Zn w roślinach poniżej 20 ppm stwierdza się jego niedobór, a w przypadku zawartości większej od 300-400 ppm - nadmiar. W przypadku niedoboru, roślina w wyniku dezorganizacji metabolizmu białek, węglowodanów, fosforanów bądź struktury RNA lub DNA doznaje

upośledzenia zdolności reprodukcji i wzrostu. W przypadku nadmiaru cynku również następuje ograniczenie rozwoju rośliny. Nadmierna jego zawartość objawia się zmianami chlorotycznymi i nekrotycznymi na igłach czy liściach oraz ograniczeniem fotosyntezy. Ilość pobranego przez rośliny Zn jest proporcjonalna do jego zawartości w glebie. Na jego akumulację wpływają właściwości gleby i gatunek rośliny [8].

Cynk pełni ważne funkcje w organizmie człowieka: reguluje prace układu krwionośnego, kostnego i rozrodczego, a także wpływa na tworzenie enzymów regulujących metabolizm węglowodorów i białek. Niedobór cynku jest przyczyną chorób skóry, łysienia i alergii. Z drugiej strony, nadmiar cynku również jest szkodliwy dla zdrowia. Może odkładać się w wątrobie i nerkach. Wywołuje także niedokrwistość, przez co obniża przyswajalność innych pierwiastków np.: fosforu, żelaza, miedzi i wapnia [8].

1.4. Metody analityczne

Przedmiotem przeprowadzonej analizy było oznaczenie zawartości cynku i ołowiu w igłach drzew sosny zwyczajnej, pobranych z trzech różnych obszarów na terenie województwa małopolskiego. Oznaczenie zawartości Zn wykonano przy pomocy atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Do wyznaczenia zawartości jonów Pb^{2+} zastosowano metodę woltamperometryczną.

1.4.1. Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (ASA)

Atomowa Spektrometria Absorpcyjna jest selektywną metodą analityczną pozwalającą na oznaczanie zawartości różnych pierwiastków. Metoda ta opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania przez atomy analitu. Długość fali absorbowanego promieniowania jest charakterystyczna dla danego pierwiastka, co decyduje o selektywności tej metody.

Atomizer wytwarza chmurę atomów, przez którą przechodzi promieniowanie elektromagnetyczne. Poprzez pomiar absorbancji, czyli osłabienia natężenia promieniowania spowodowanego absorpcją przez atomy pierwiastka, możliwe jest wyznaczenie stężenia tego pierwiastka w analizowanej próbce. Zjawisko to jest opisane prawem Lamberta-Beera, które mówi, że absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu i grubości warstwy absorbującej. Prawo to jest przedstawione równaniem:

$$A = \log(I_0/I) = abc \quad (1)$$

Gdzie:

A – absorbancja [-]

I - natężenie strumienia światła przechodzącego przez roztwór badany [-]

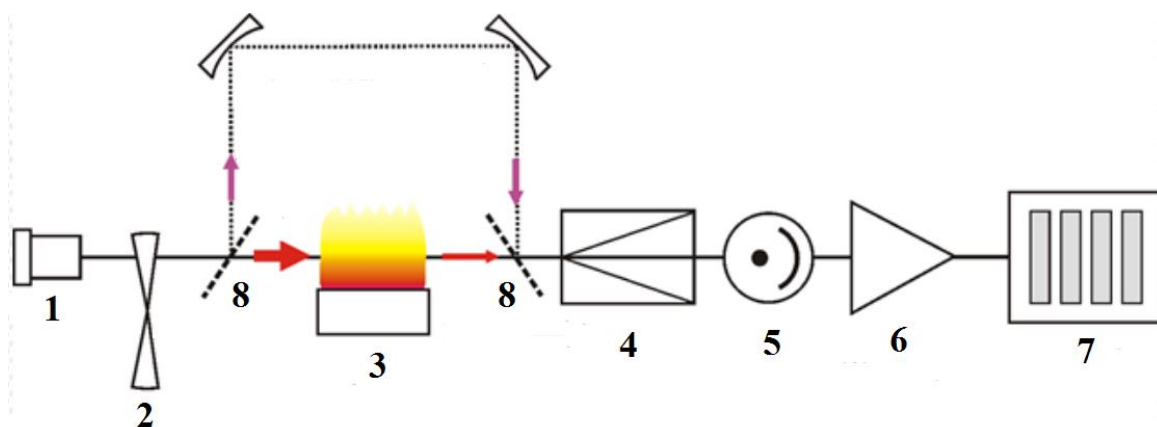
I_0 - natężenie światła pochodzącego z lampy [-]

a - współczynnik proporcjonalności charakterystyczny dla danej substancji [$dm^3/(mol \cdot cm)$]

b - grubość warstwy [cm]

c - stężenie roztworu [mol/dm^3]

Układ pomiarowy ASA składa się ze źródła promieniowania, modulatora, atomizera, monochromatora, detektora, wzmacniacza oraz rejestratora. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Układ pomiarowy ASA [9]: 1 - źródło promieniowania, 2 - modulator, 3 - atomizer, 4 - monochromator, 5 - detektor, 6 - wzmacniacz sygnału, 7 - rejestrator, 8 - lustro półprzepuszczalne.

1.4.2. Anodowa woltamperometria stripingowa różnicowa (DP ASV)

Oznaczenie jonów ołowiu wykonano za pomocą woltamperometrii stripingowej techniką impulsową różnicową, ponieważ metoda ASA wykazywała zbyt małą czułość do oznaczenia ołowiu. Woltamperometria opiera się na zjawiskach związanych z przebiegiem reakcji elektrodowej. Jest to metoda elektrochemiczna, w której mierzona jest zależność prądu od napięcia polaryzującego elektrodę. Przy pomiarach woltamperometrycznych stosuje się elektrody o stałej powierzchni np. stacjonarna elektroda rtęciowa. Ważne jest, aby warunki pomiaru dostosować tak by mierzony prąd przedstawiał przebieg procesu, który chcemy zbadać, a nie procesu przeszkadzającego. We współczesnych przyrządach najczęściej stosuje się układ trójelektrodowy z elektrodą pracującą, odniesienia i pomocniczą.

Woltamperometria stripingowa to jedna z najczulszych, a przy tym również najtańszych metod oznaczania zarówno śladowych ilości kationów metali, anionów nieorganicznych oraz licznych związków organicznych. W tej technice pomiar podzielony jest na dwa etapy. Pierwszy etap to tzw. załężanie, podczas którego oznaczany składnik jest gromadzony na elektrodzie. W drugim nazywanym stripingiem nagromadzony depolaryzator ulega reakcji redoks w wyniku zmiany potencjału elektrody. Podczas tego etapu rejestrowany jest woltamogram. W zależności od sposobu roztwarzania osadzonego materiału rozróżniamy: anodową woltamperometrię stripingową oraz katodową woltamperometrię stripingową.

W technice impulsowej różnicowej impulsy o stałej wysokości nałożone są na liniowo (lub schodkowo) zmieniające się napięcie. Prąd próbkowany jest dwukrotnie - przed impulsem i na impulsie a rejestrowana jest ich różnica. Technika impulsowa różnicowa jest najczulszą z omawianych technik woltamperometrycznych i pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności [10-12].

2. Część doświadczalna

2.1. Próbkki

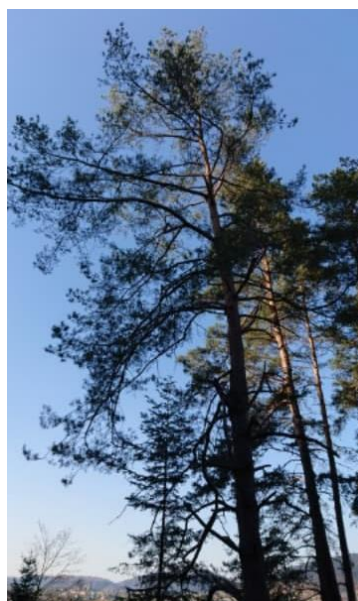
Próbki igieł sosny pobrano z trzech różnych obszarów województwa małopolskiego: Krakowa, Ptaszkowej i Olkusza. Próbkki zostały pobrane przez inż. Patrycję Janusz i umieszczone w foliowych woreczkach z zamkiem zatrzaskowym. W **Tabeli 1** przedstawiono opis próbek wraz z miejscem, datą i godziną pobrania.

Tabela 1. Pobrane próbki.

Lp.	Symbol	Próbka	Miejsce pobrania	Data i godz. pobrania
1	I (Rys. 2)		Park Jordana Kraków	16.10.2018 r. godz. 16.30
2	II (Rys. 3)	Igły sosny	Las Ptaszkowa	16.10.2018 r. godz. 15.20
3	III (Rys. 4)		Las nadleśnictwa Olkusz	16.10.2018 r. godz. 11.15



Rysunek 2. Próbka I - sosna z Parku Jordana.



Rysunek 3. Próbka II - sosna z Ptazkowej.



Rysunek 4. Próbka III - sosna z Olkusza.

2.2. Przygotowanie próbek do pomiarów

Sprzęt i aparatura

- Moździerz agatowy
- Suszarka SML 32/250 ZALMED
- Mineralizator MULTIWAVE 3000 ANTON PAAR
- Kolby miarowe 50 ml
- Podstawowe szkło laboratoryjne

Odczynniki

- Kwas azotowy (V) 65% SUPRAPUR Merck
- Perhydrol 30% SUPRAPUR Merck
- Woda redestylowana

Pobrane próbki igieł sosny przepłukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej przez 5 dni, pomiędzy arkuszami bibuły filtracyjnej. Następnie dosuszano je w suszarce w temperaturze 66°C przez 24 h. Po wyjęciu, próbki kolejno rozdrobniono i zhomogenizowano w moździerzu agatowym (**Rysunek 5**). Odważono 7 próbek (po dwie próbki z Krakowa i Ptaszkowej oraz 3 próbki z Olkusza) i umieszczono je w probówkach do mineralizacji (**Rysunek 6**). Do każdego pojemnika dodano po 2 cm³ 30 % perhydrolu i 6 cm³ 65 % HNO³. Przygotowano także ślepą próbę. Tak przygotowane mieszaniny umieszczono w mineralizatorze (**Rysunek 7**) na ok. 110 min. Po mineralizacji mieszaniny przelano do kolb miarowych o objętości 50 ml, dopełniono wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszano. W **Tabeli 2** przedstawiono naważki poszczególnych próbek.

Tabela 2. Naważki poszczególnych próbek.

Próbka	Obszar	Naważka [g]
Ia	Park Jordana Kraków	0.1849
Ib		0.3628
IIa	Las w Ptaszkowej	0.3038
IIb		0.3944
IIIa	Nadleśnictwo w Olkuszu	0.4493
IIIb		0.3380
IIIc		0.5054



Rysunek 5. Homogenizacja próbek.



Rysunek 6. Przygotowanie do mineralizacji.



Rysunek 7. Mineralizator.

2.3. Pomiar metodą ASA

2.3.1. Sprzęt i aparatura

Podczas wykonywania pomiarów korzystano ze spektrometru absorpcji atomowej 3110 firmy Perkin Elmer, produkcji USA. Spektrometr wyposażony był w palnik acetylenowo-powietrzny i lampę jednopierwiastkową HCL (cynkową). Długość fali podczas pomiarów wynosiła 213.9 nm, a szerokość szczeliny 0.70 nm.

2.3.2. Wykonanie pomiaru

Zawartość cynku w przygotowanych próbkach została określona za pomocą techniki płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Wykonano pomiary dla wszystkich próbek, umieszczając kapilarę w wodzie redestylowanej pomiędzy każdym z pomiarów. Początkowo zmierzono absorbancję dla trzech roztworów wzorcowych o stężeniach 0.25 mg/l, 0.50 mg/l i 0.75 mg/l i ślepej próby, a następnie dla każdej ze sporządzonych próbek.

2.4. Pomiar metodą DP ASV

2.4.1. Sprzęt i aparatura

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska
- analizator elektrochemiczny typu M161
- mieszadło magnetyczne pokryte teflonem
- naczynko pomiarowe ze szkła typu PYREX z pokrywką teflonową
- pipety automatyczne

Elektrody:

- pracująca - μ CGMDE (mikro elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli)
- odniesienia – chlorosrebrowa z podwójnym płaszczem Ag/AgCl | 3M KCl | 3M KNO₃
- pomocnicza - platynowa

2.4.2. Odczynniki

- woda redestylowana
- argon 99.999%
- 3M KNO₃
- 1:10 HNO₃
- roztwór wzorcowy ołowiu o stężeniu (1000±2) [mg/l] SUPRAPUR, POCH

2.4.3. Parametry pomiaru

- technika DP ASV
- potencjał początkowy $E_p = -700$ [mV]
- potencjał końcowy $E_k = -200$ [mV]
- potencjał schodka $E_s = 4$ [mV]
- amplituda impulsu $\Delta E = 30$ [mV]
- czas wyczekiwania $t_w = 10$ [s]
- czas próbkowania $t_p = 10$ [s]

2.4.4. Wykonanie pomiaru

Do naczynka pomiarowego, przy pomocy pipety, wprowadzono 3.5 ml wody redestylowanej, 0.5 ml 3M KNO₃ oraz 5μl HNO₃ - stanowiło to elektrolit podstawowy. Następnie do naczynka dodano 1 ml próbki, którą stanowił roztwór otrzymany po mineralizacji. Próbkę odtleniano argonem przez 3 minuty. Uruchomiono pomiar i zarejestrowano woltamogramy dla próbki oraz 3 kolejnych dodatków wzorca. W sposób analogiczny postępowano dla dwóch pozostałych próbek. Zmianie ulegała jedynie objętość dodatku wzorca: dla próbki pierwszej 20 μl, dla drugiej 5μl, a dla trzeciej 50 μl.

3. Wyniki pomiarów i dyskusja

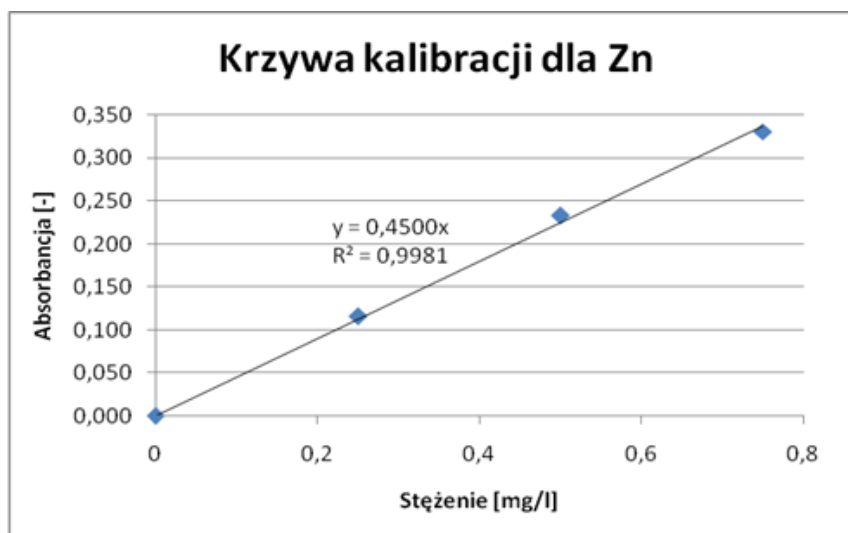
3.1. Metoda ASA

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów sporządzono krzywą kalibracji oraz przeliczono uzyskane wartości, z uwzględnieniem wartości otrzymanej dla ślepej próby (stężenie ślepej próby: 0.0303 mg/l), otrzymując stężenie cynku w każdej z próbek.

W **Tabeli 3** przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji wykonane dla kolejnych roztworów wzorcowych, na podstawie których sporządzono krzywą kalibracji przedstawioną na **Rysunku 8**.

Tabela 3. Zestawienie wyników pomiarów absorbancji dla kolejnych roztworów wzorcowych.

Lp	Absorbancja [-]	Stężenie [mg/l]
1	0.000	0.00
2	0.116	0.25
3	0.233	0.50
4	0.331	0.75



Rysunek 8. Wykres krzywej kalibracji dla cynku.

Dla uzyskanego wykresu krzywej kalibracji dopasowano linię trendu przedstawioną równaniem:
 $y = 0.4500x$

Dopasowanie wyniosło: $R^2 = 0.9981$

Z wyników uzyskanych dla każdej z próbek obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe, a otrzymane wartości przedstawiono w **Tabeli 4**.

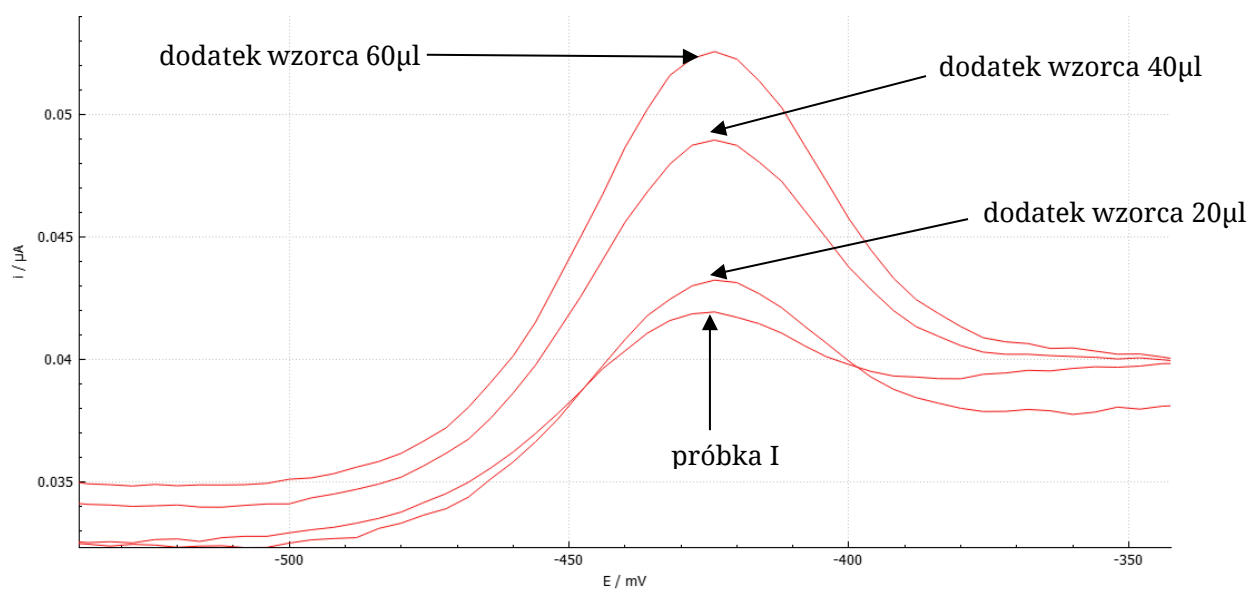
Tabela 4. Wyniki pomiaru stężenia cynku dla każdej z próbek.

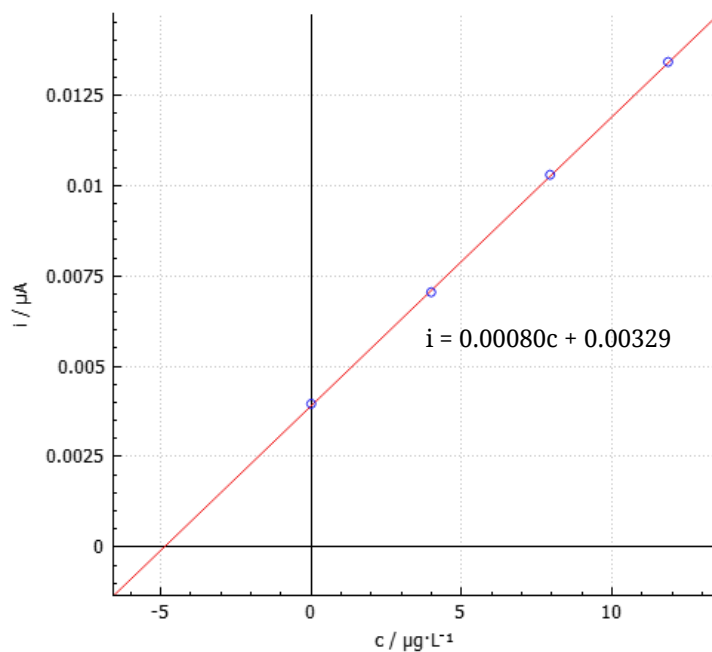
Lp.	Próbka	Stężenie [ppm]
1	I	35.0035 ± 1.7374
2	II	22.7858 ± 0.6874
3	III	104.9092 ± 1.6500

3.2. Metoda DP ASV

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykonano kalibrację metodą dodatku wzorca w programie EAQt. Poniżej przedstawiono uzyskane woltamogramy wraz z krzywymi dodatku wzorca.

Próbka I

**Rysunek 9.** Woltamogram dla próbki I.



Rysunek 10. Krzywa dodatku wzorca dla próbki I.

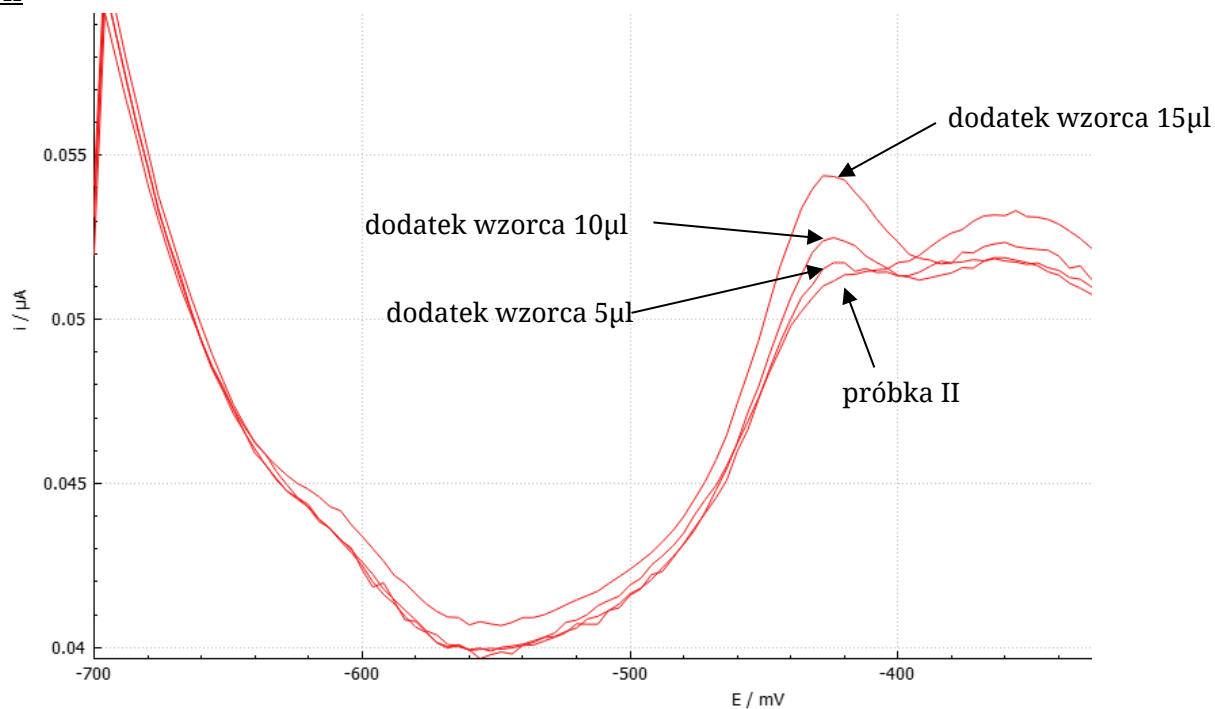
Parametry krzywej dla próbki I:

$r = 0.9999$

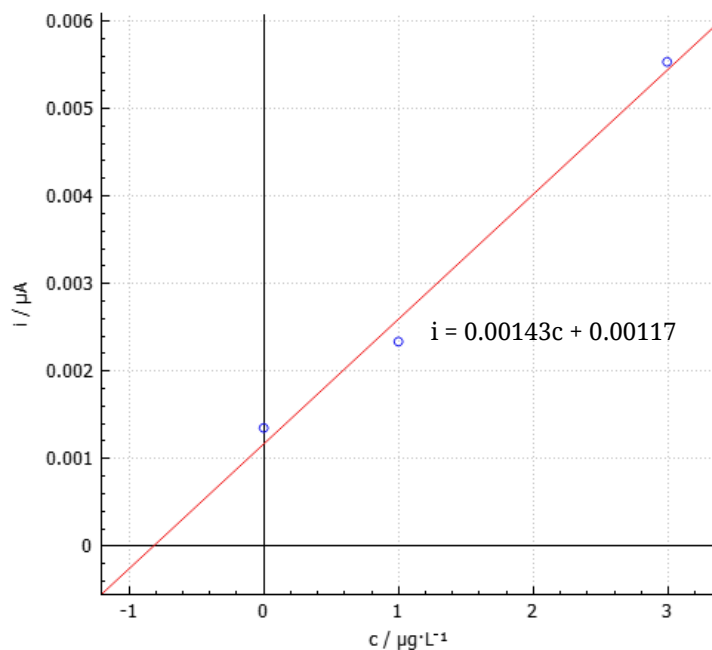
$i = 0.0008000c + 0.0032925$

wynik: $(4.906 \pm 0.082) \mu\text{g/l}$

Próbka II



Rysunek 11. Voltamogram dla próbki II.



Rysunek 12. Krzywa dodatku wzorca dla próbki II.

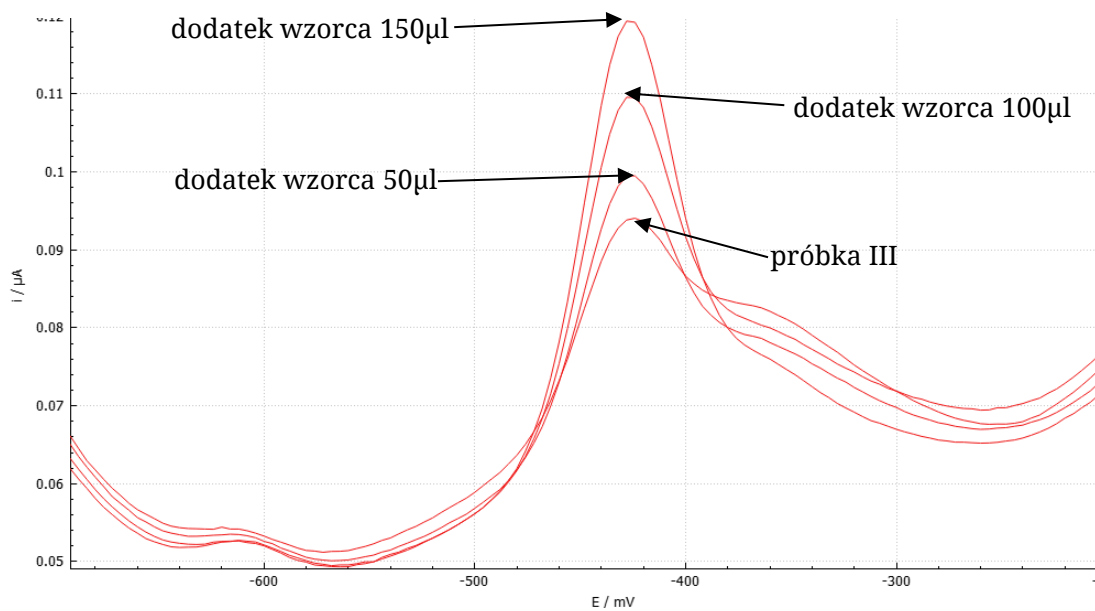
Parametry krzywej dla próbki II:

$r=0.9943$

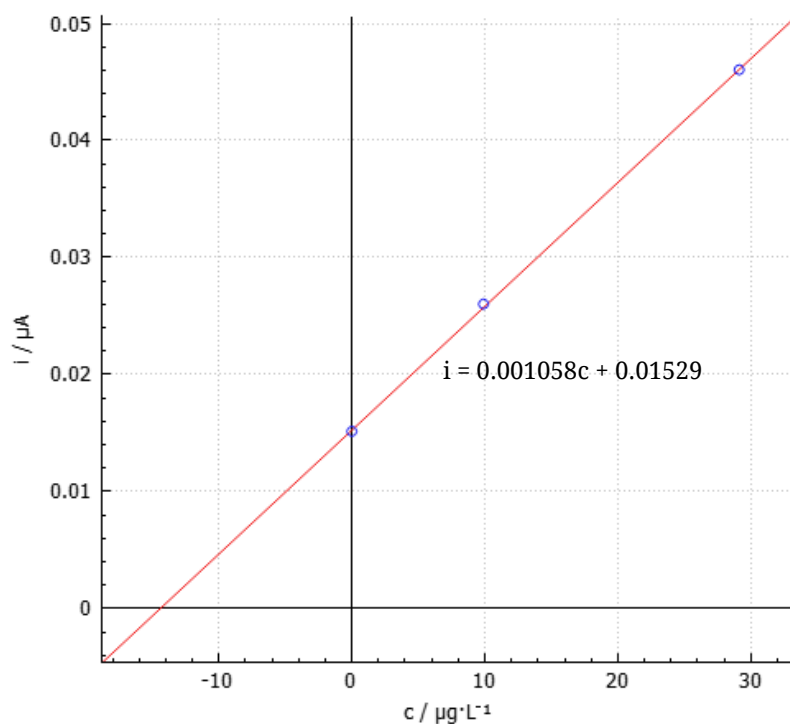
$i=0.00143C+0.00117$

wynik: $(0.82 \pm 0.26) \mu\text{g/l}$

Próbka III



Rysunek 13. Woltamogram dla próbki III.



Rysunek 14. Krzywa dodatku wzorca dla próbki III.

Parametry krzywej dla próbki III:

$$r=0.9999$$

$$i=0.001058C+0.01529$$

wynik: $(14.45 \pm 0.34) \mu\text{g/l}$

Otrzymane wyniki podane są jako stężenia w naczynku, które należało przeliczyć tak, aby otrzymać stężenie jonów ołowiu w próbce. W tym celu wyznaczono stężenie jonów ołowiu w ślepej próbce, które wyniosło: $80 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/l}$. Należało również uwzględnić masę naważek użytych do przygotowania próbek.

$$C_{\text{próbki}} = \frac{C_{\text{programu}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{śp}}}{10^{-3}} \quad (2)$$

$$C_{\text{rzeczywiste}} = \frac{C_{\text{próbki}} \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{m \cdot 10^6} \quad (3)$$

Tabela 5. Stężenia jonów ołowiu w badanych próbkach.

Lp.	Próbka	Stężenie próbki [$\mu\text{g/l}$]	Stężenie rzeczywiste [ppm]
1	I	24.21 ± 0.09	6.547 ± 0.022
2	II	3.78 ± 0.98	0.622 ± 0.043
3	III	71.93 ± 1.38	8.005 ± 0.038

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników wyraźnie widoczna jest różnica w zawartościach cynku i ołowiu w próbkach pobranych z trzech obszarów. Zgodnie z przewidywaniami stężenia tych pierwiastków wzrastały wraz z poziomem uprzemysłowienia obszaru, z którego próbka została pobrana. Największe wartości osiągnięto dla obszaru, na terenie którego znajduje się kopalnia cynku i ołowiu. Świadczy to o tym, że metale ciężkie przenikają ze złóż do gleby, a następnie są akumulowane w roślinach. Wpływ na zawartość Zn i Pb²⁺ mają również zanieczyszczenia powietrza będące wynikiem działalności człowieka i rozwiniętego przemysłu, co można zauważyć na podstawie pomiarów próbek pochodzących z Krakowa. Prawidłowość ta znajduje także odzwierciedlenie w wartościach uzyskanych dla Ptaszkowej. Uzyskane wyniki są niższe, co wiąże się z mniejszą produkcją zanieczyszczeń.

Otrzymane w wyniku przeprowadzonej analizy całkowite zawartości cynku i jonów ołowiu są zgodne z wartościami literaturowymi [8,13]. Stężenie cynku (**Tabela 4**) mieści się w zakresie 20 – 300 ppm, natomiast ołowiu (**Tabela 5**) jest mniejsze niż 30 ppm. Pomimo istotnych różnic zawartości badanych metali ciężkich na poszczególnych obszarach, nie przekraczają one dozwolonych wartości i tym samym nie wpływają negatywnie na rozwój i wzrost sosny zwyczajnej.

Literatura

- [1] Z.M. Migaszewski, A. Gałuszka, *Wykorzystanie sosny do badań bioindykacyjnych*, Przegląd Geologiczny, 45, 4, 1997
- [2] <https://zsm.krakow.pl/zsm/parki/209-park-im-henryka-jordana.html>
- [3] https://pl.wikipedia.org/wiki/Park_im._Henryka_Jordana_w_Krakowie
- [4] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Krak%C3%B3w>
- [5] K. Kuras, D. Zdziech, *Ptaszkowa wieś królewska*, Urząd Gminy Grybów, Ptaszkowa 2009
- [6] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl/>
- [7] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Olkusz>
- [8] A. Ociepa-Kubicka, E. Ociepa, *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 15, 2, 169-180, 2012
- [9] Wykłady prof. dr hab. inż. B.Baś z przedmiotu *Metody badań składu chemicznego*, AGH
- [10] Pod red. W.W.Kubiaka, J.Gołasia, *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, AKAPIT, Kraków 2005
- [11] W.Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997
- [12] A.Cygański, *Podstawy metod elektroanalitycznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999
- [13] M.Pająk, M.Gąsiorek, A.Cygan, T.Wanic, *Concentrations of Cd, Pb and Zn in the top layer of soil and needles of Scots pine (Pinus Sylverstris L.); A case study of two extremely different conditions of the forest environment in Poland*, Fresenius Environmental Bulletin, 24, 1, 2015