

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

Badanie zawartości wybranych metali ciężkich – ołowiu i kadmu w przekroju gleby

Determination of the selected heavy metals - lead and cadmium in the soil profile

Aleksandra Linnert, Joanna Musiał

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

ABSTRAKT: Praca dotyczy oznaczania zawartości metali ciężkich takich jak ołów i kadm w warstwie wierzchniej i spodniej gleby. Próbkę analizowanej gleby pochodzą z obszarów przemysłowych zlokalizowanych niedaleko Olkusza w województwie małopolskim. Jako metodę oznaczenia wspomnianych wyżej metali zastosowano woltamperometrię strippingową różnicową oraz atomową spektroskopię absorpcyjną. Dodatkowo zbadano zależność pomiędzy zawartością ołowiu, a pH gleby. Główny cel pracy to analiza zawartości ołowiu i kadmu w pionowym profilu przekroju gleby i skorelowanie uzyskanych wartości stężeń z pH gleby.

ABSTRACT: This work concerns the study of heavy metals such as lead and cadmium in the top and bottom layers of the soil. The samples come from industrial areas located near Olkusz in the Małopolska. Concentrations of the selected elements were determined with stripping voltammetry and atomic absorption spectroscopy. In addition, the relationship between the lead concentration and pH of the collected soil samples was examined. The main objective was to compare the concentration of heavy metals in the soil profile and to correlate it with the soil pH value.

Słowa kluczowe: woltamperometria strippingowa, atomowa spektroskopia absorpcyjna, metale ciężkie, zanieczyszczenie gleby, pH

1. Wstęp

Park krajobrazowy Dolinki Krakowskie istnieje od 1981 roku, w jego skład wchodzi ponad 2000 ha lasów, które należą do Nadleśnictwa Olkusz. Park rozciąga się od Michałowic po Bukowno, w sumie obejmuje 9 gmin i ma powierzchnie 20686.1 ha. Posiada najbardziej zróżnicowaną rzeźbę terenu wśród parków krajobrazowych na Jurze. Jego nazwa pochodzi od dolinek, które wchodzi w jego skład, są to doliny: Kluczwody, Bolechowicka, Kobylańska, Będkowska, Szklarki, Raclawki, Eliaszkówki. Dodatkowo w PK znajdują się pomniki przyrody nieożywionej: jaskinie (Nietoperzowa, Wierzchowska Góra), ostańce i źródła (Będkówki, Sztoły, Kobylanki), zabytki sztuki sakralnej- kościoły, klasztory i świeckiej – ruiny zamku, dwory [1]. Na tych terenach jeszcze 15 lat temu znajdowały się tereny eksploatacyjne kopalni cynku i ołowiu. Od 10 lat prowadzone są tam działania rekultywacyjne polegające na prowadzeniu upraw roślin przyczyniających się do powstawania próchnicy. Na tej podstawie można przypuszczać, że tereny te mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi.

Pierwiastki życia czyli: żelazo, miedź, cynk, nikiel, mangan i kobalt przyjmowane w dużych ilościach są szkodliwe dla zdrowia. Natomiast metale ciężkie takie jak kadm, ołów, platyna, rtęć nawet w śladowych ilościach wywierają negatywny wpływ na organizmy żywe. Główne źródła występowania tych pierwiastków w środowisku to gazy spalinowe i odpady przemysłowe [2,3].

Ołów jest pierwiastkiem naturalnie występującym w środowisku. W nadmiernych ilościach wpływa niekorzystnie na funkcje życiowe organizmów roślinnych. Skutkiem jego nadmiaru są: zaburzenia fotosyntezy, metabolizmu, podziału komórek, gospodarki wodnej. Zawartość tego pierwiastka w glebie powyżej 500 mg/kg uznawana jest za toksyczną dla roślin. Wpływ na biodostępność ołowiu dla roślin ma pH gleby, zawartość związków organicznych, fosforu i tlenków

żelaza. Obecność wapnia, siarki, fosforu działa antagonistycznie na przyswajanie ołowiu przez organizmy roślinne [3].

Pierwsza z metod wykorzystana do oznaczenia zawartości metali ciężkich w roztworzonych próbkach gleby to impulsowa woltamperometria różnicowa strippingowa (DP ASV). DP ASV jest jedną z najczulszych metod instrumentalnej analizy chemicznej i umożliwia osiąganie bardzo niskich granic oznaczalności kationów metali. W technice impulsowej różnicowej (DP) na liniowo zmieniające się napięcie nakładane są impulsy o stałej amplitudzie. Prąd faradajowski będący źródłem sygnału analitycznego próbkowany jest dwukrotnie, pierwszy raz przed impulsem, a drugi raz na impulsie. Przedmiotem interpretacji jest ich różnica [5].

Druga z zastosowanych metod analizy to atomowa spektroskopia absorpcyjna (ASA). Zasada tej metody jest oparta na wyznaczeniu zależności pomiędzy absorpcją promieniowania elektromagnetycznego dla konkretnej linii oznaczanego pierwiastka a jego stężeniem co ilościowo wyraża prawo Lamberta-Beera. ASA jest często używana do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków. Polega na pomiarze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez wolne atomy utworzone na drodze termicznej. Jako źródło promieniowania wykorzystuje się lampy: z wyładowaniem bezelektronowym, z katodą wnątkową lub HCL o podwyższonej jasności [6].

2. Metoda badawcza

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie zawartości wybranych metali ciężkich- ołowiu i kadmu w glebie. Próbki zostały pobrane z warstwy powierzchniowej gleby, ale także z głębokości około 25 cm poniżej jej powierzchni.



Rysunek 1. Miejsce i sposób pobrania próbek numer 1 i 2.

Próbki 1 i 2: miejsce pobrania: Żurada, data pobrania: 16 X 2018, godzina pobrania: 9:52

Osoba pobierająca: Joanna Musiał



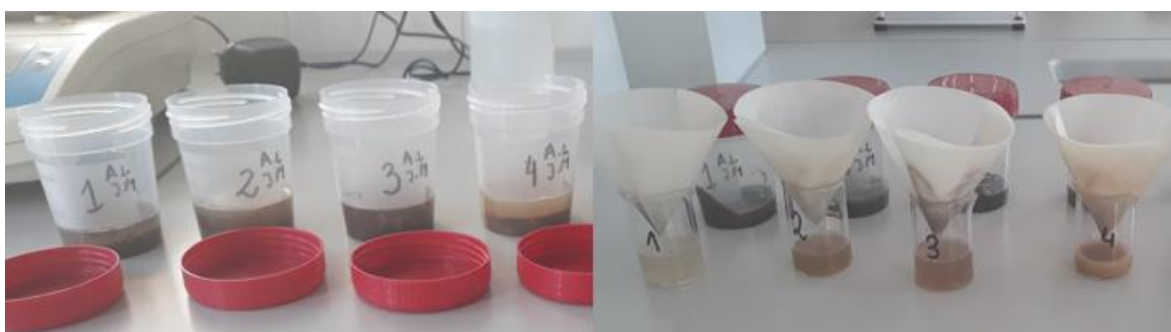
Rysunek 2. Miejsce i sposób pobrania próbek numer 3 i 4.

Próbki 3 i 4: miejsce pobrania: DB Cargo, data pobrania: 16 X 2018, godzina pobrania: 11:04

Osoba pobierająca: Joanna Musiał

Próbki pobrano do plastikowych pojemników i przechowywano w temperaturze pokojowej przez 7 dni. Próbki 1 i 3 to warstwy wierzchnie gleby, próbka 2 i 4 pochodzą z głębokości 25cm.

W celu oznaczenia pH odważono po 25 g każdej z próbek używając wagi analitycznej. Następnie dodano 20 ml wody destylowanej tak, aby powstała zawiesina. Kolejnym krokiem było sączenie powstałych roztworów do zlewek z użyciem papierowych sączków. Otrzymany przesącz wykorzystano do pomiarów pH. Użyty pH-metr w pierwszej kolejności został poddany kalibracji z wykorzystaniem roztworów wzorcowych o następujących wartościach pH: 4, 9, 12. Po kalibracji wykonano pomiary pH próbek i wyniki umieszczono w **Tabeli 3**.



Rysunek 3. Przygotowanie próbek do pomiarów pH – przygotowanie zawiesiny i przesączenie.

W celu przeprowadzenia oznaczenia metali ciężkich próbki poddano suszeniu w suszarce w temperaturze ok. 70°C, aż do momentu uzyskania stałej masy preparatów. Następnie odważono odpowiednią masę próbek stosując wagę analityczną. Wartości naważek zostały przedstawione w **Tabeli 1**. Próbki poddano rozdrobnieniu i homogenizacji w moździerzu agatowym. Aby usunąć matrycę organiczną próbki poddano procesowi mineralizacji. W tym celu do analizowanych próbek dodano po 2 ml 30-procentowego nadtlenu wodoru (suprapur, Merk) i 6 ml stężonego kwasu azotowego(V) (suprapur, Merk). Mineralizacja trwała 110 min w systemie mikrofalowym firmy Anton Paar Multiwave 3000). Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb szklanych o pojemności 50 ml.

Dodatkowo wykonano ślepą próbę dla mineralizacji oznaczonej, jako „0”. Dodatkowo dla próbki 1 wykonano mineralizację w dwóch powtórzeniach próbki 1A i 1B.

Tabela 1. Zastosowane naważki gleb.

Numer próbki	Naważka [g]
1A	0.5477
1B	0.5175
2	0.5072
3	0.9914
4	0.7808

Do pomiarów woltamperometrycznych zastosowano układ pomiarowy wyposażony w: statyw elektrodowy typu M164, analizator elektrochemiczny typu M161, mieszadło automatyczne i naczynko pomiarowe. W skład układu trójelektrodowego wchodziły: elektroda rtęciowa CGMDE o kontrolowanych przyroście powierzchni kropli (elektroda pracująca), elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|3 M KCl z podwójnym kluczem elektrolitycznym (elektroda odniesienia) oraz elektroda platynowa (elektroda pomocnicza). **Rysunek 4** przedstawia zastosowaną aparaturę pomiarową.



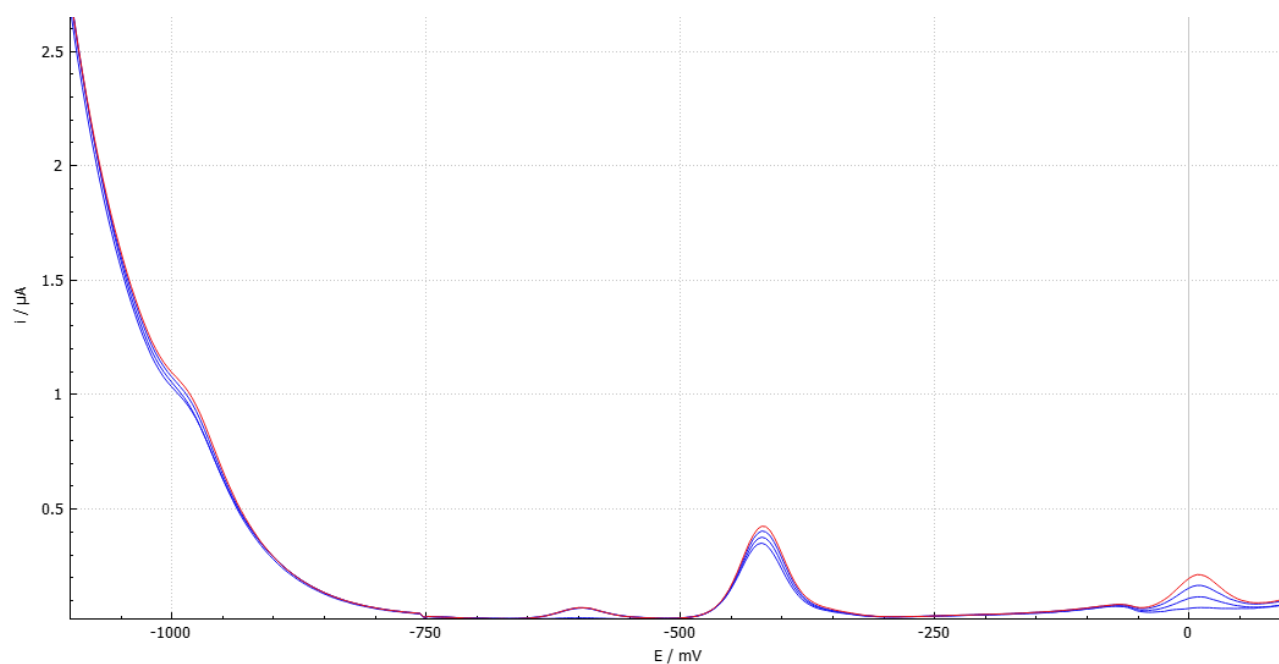
Rysunek 4. Stosowana aparatura pomiarowa.

W celu wykonania oznaczenia ołowiu w roztworzonych próbkach gleby metodą woltamperometrii różnicowej stripingowej ustalono i zoptymalizowano parametry metody. W **Tabeli 2** zestawiono parametry pomiaru.

Tabela 2. Parametry pomiarowe.

Potencjał początkowy E_p	-1100 mV
Potencjał końcowy E_k	100 mV
Potencjał schodka E_s	4 mV
Amplituda impulsu dE	30 mV
Czas wyczekiwania t_w	10 ms
Czas próbkowania t_p	10 ms
Zakres prądowy	10 μ A

Na wstępie wykonano pomiary dla ślepej próby stosując 3 dodatki wzorca. Elektrolit podstawowy wykorzystany w pomiarach zawierał: 3.5 ml wody destylowanej, 0.5 ml 3M KNO_3 , 5 μ l 1:10 HNO_3 . Przy każdym pomiarze do elektrolitu dodano 1 ml badanej próbki (1, 2, 3, 4). Następnie dodawano po 10 μ l wzorca ołowiu (Suprapur) o stężeniu 10 mg/l, w sumie wykonując po 3 dodatki wzorca dla każdej z próbek. Każdy pomiar był poprzedzony 3 minutowym odtlenianiem układu i powtórzony dwukrotnie. Przykładowy voltamogram przedstawiono na **Rysunku 5**. Dodatkowo między próbkami układ był płukany wodą destylowaną w celu oczyszczenia elektrody i układu pomiarowego.

**Rysunek 5.** Uśrednione krzywe voltamperometryczne DPV zarejestrowane w odtlenionym roztworze elektrolitu podstawowego dla próbki 1A.

W celu ilościowego oznaczenia ołowiu i kadmu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej do naważki próbki 1 dodano 2 ml 30-procentowego nadtlenu wodoru (suprapur, Merk) i 6 ml stężonego kwasu azotowego(V) (suprapur, Merk). Następnie przeprowadzono mineralizację w systemie mikrofalowym firmy Anton Paar Multiwave 3000), która trwała 110 min. Otrzymane mineralizaty przenoszono ilościowo do kolb szklanych o pojemności 10 ml. Zastosowane naważki gleb znajdują się w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Zastosowane naważki gleb.

Próbka 1	Naważka [g]
I	0,6770
II	0,4566
III	0,5064

Pomiar spektrofotometryczny wykonano techniką elektrotermiczną przy zastosowaniu spektrometru absorpcji atomowej firmy Perkin Elmer, Model 3110, który wyposażony jest w kuetę grafitowa HGA-600.

W celu wykonania pomiarów skalibrowano spektrometr oraz ustawiono parametry charakterystyczne dla każdego z oznaczanych pierwiastków. Parametry pomiarowe przedstawione są w **Tabeli 4**. Dodatkowo zoptymalizowano parametry pracy kuwety grafitowej dla każdego z pierwiastków i zamieszczono je w **Tabeli 5**.

Tabela 4. Parametry pomiarowe metody ASA.

Warunki pomiarowe	Ołów	Kadm
Lampa	EDL	HCL
Długość fali [nm]	228,8	283,3
Szczelina monochromatora [nm]	0,7	0,7
Kuweta	Grafitowa	Grafitowa
Korekta tła	Lampa deuterowa	Lampa deuterowa

Tabela 5. Parametry pracy kuwety grafitowej.

Pierwiastek	Odparowanie rozpuszczalnika		Rozkład termiczny próbki		Atomizacja		Czyszczenie kuwety	
	T [C]	t [s]	T [C]	t [s]	T [C]	t [s]	T [C]	t [s]
Ołów	120	40	700	30	2200	2	2600	5
Kadm	120	60	600	40	1700	3	2600	5

Aby wykonać krzywą kalibracyjną zmierzono absorbancję serii roztworów wzorcowych dla każdego z oznaczanych pierwiastków. W **Tabeli 6** zestawiono stężenia roztworów wzorcowych dla ołowiu i kadmu, a także odpowiadające im wartości absorbancji.

Tabela 6. Stężenia roztworów wzorcowych i opowiadające im wartości absorbancji.

Nr roztworu wzorcowego	Ołów			Kadm	
	Stężenie roztworu wzorcowego [mg/L]	Absorbancja [-]	Absorbancja [-]	Stężenie roztworu wzorcowego [mg/L]	Absorbancja [-]
1	0.05	0.06	0.06	0.01	0.062
2	0.1	0.117	0.117	0.02	0.137
3	0.2	0.223	0.223		

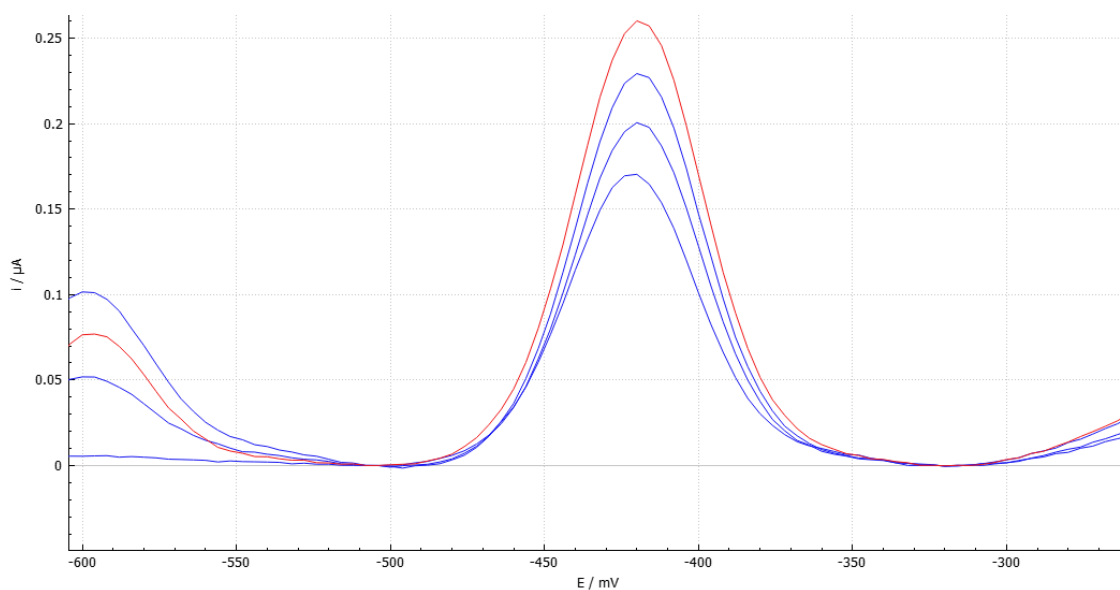
3. Wyniki i ich opracowanie

Wyniki pomiaru pH w badanych próbkach przedstawiono w **Tabeli 7**. Uzyskano bardzo zbliżone wartości pH ok. 7. Zatem w takich warunkach ołów nie będzie ulegał sorpcji oraz powinien występować w śladowych ilościach w roślinach.

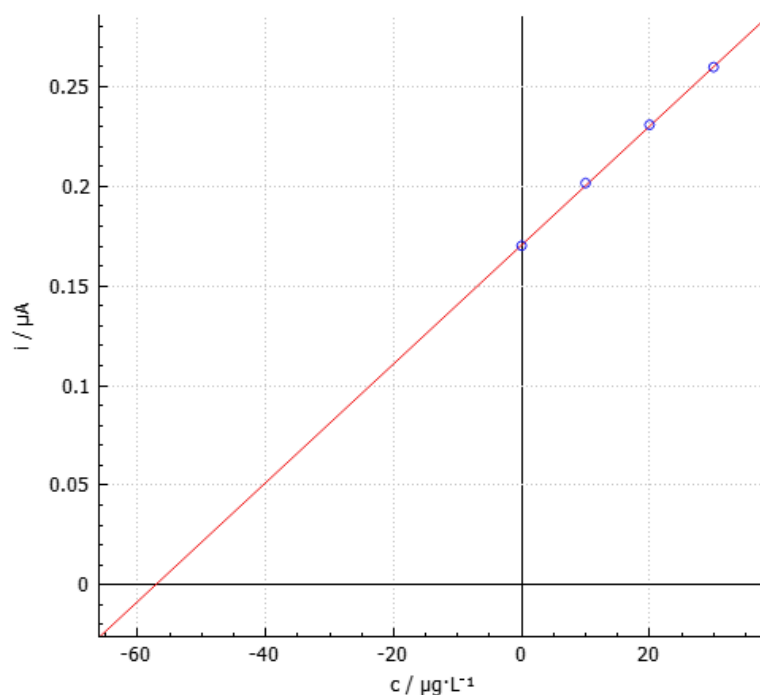
Tabela 7. Wyniki pomiarów pH próbek gleby.

Numer próbki	pH
1	6.72
2	6.76
3	6.62
4	8.15

Rysunek 6 ilustruje woltamogramy DP uzyskane dla ołowiu, który oznaczano w próbce 1A po uśrednieniu, usunięciu punktów przypadkowych, wygładzeniu i korekcie linii bazowej, wyznaczonej wg wielomianu III. **Rysunek 7** ilustruje krzywą kalibracji ołowiu wyznaczoną na podstawie woltamogramów z **Rysunku 6** wraz z jej parametrami, a także wyznaczoną wartością stężenia metalu w roztworze próbki 1A. Dla każdej z próbek (1B, 2, 3, 4) sposób oznaczenia ołowiu był identyczny.



Rysunek 6. Krzywe woltamperometryczne DP ASV dla zawartości ołowiu w próbce 1A.



Rysunek 7. Krzywa kalibracji ołowiu.

Parametry krzywej kalibracji z **Rysunku 7**:

$$r = 0.9998$$

$$i [\mu\text{A}] = 0.003 (\pm 0.000) c + 0.171 (\pm 0.001)$$

wynik oznaczenia 57.33 ± 0.38 $\mu\text{g/L}$

Oznaczone stężenie ołowiu w roztworze ślepej próby:

$$c_{\text{śl}} = 8 \cdot 10^{-2} [\mu\text{g/l}] \quad (1)$$

Stężenie ołowiu w próbkach rzeczywistych obliczono na podstawie zależności:

$$C_{\text{Pb}} (\text{próbki}) = \frac{c \cdot v_n - c_{\text{śl}} \cdot v_w}{v_n} \quad (2)$$

gdzie: $C_{\text{Pb}}(\text{próbki})$ - stężenie rzeczywiste jonów w próbce [$\mu\text{g/l}$], $c_{\text{śl}}$ - stężenie ślepej próby dla Pb [$\mu\text{g/l}$], v_w - objętość roztworu [ml], v_n - objętość naczynka [ml], c - oznaczone stężenie ołowiu w naczynku.

Wartości c i $C_{\text{Pb}}(\text{próbki})$ zestawiono w **Tabeli 8**.

Tabela 8. Stężenia jonów ołowiu w badanych próbkach

Nr próbki	Stężenie Pb w naczynku $\mu\text{g/l}$	Stężenie Pb w próbce $\mu\text{g/l}$
1A	57.33 ± 0.38	286.33 ± 1.58
1B	139.30 ± 1.8	696.18 ± 8.68
2	30.43 ± 0.42	151.83 ± 1.78
3	227.10 ± 1.8	1135.18 ± 8.68
4	105.90 ± 6.9	529.18 ± 34.18

Celem wyznaczenia zawartości ołowiu w 1 kg gleby. Uwzględniono masę naważek gleb użytych do przygotowania próbek. Zawartość ołowiu w badanych próbkach gleb obliczono korzystając z zależności:

$$C_{Pb} (rzecz.) = \frac{C_{Pb} (próbki) \cdot V}{m} \quad (3)$$

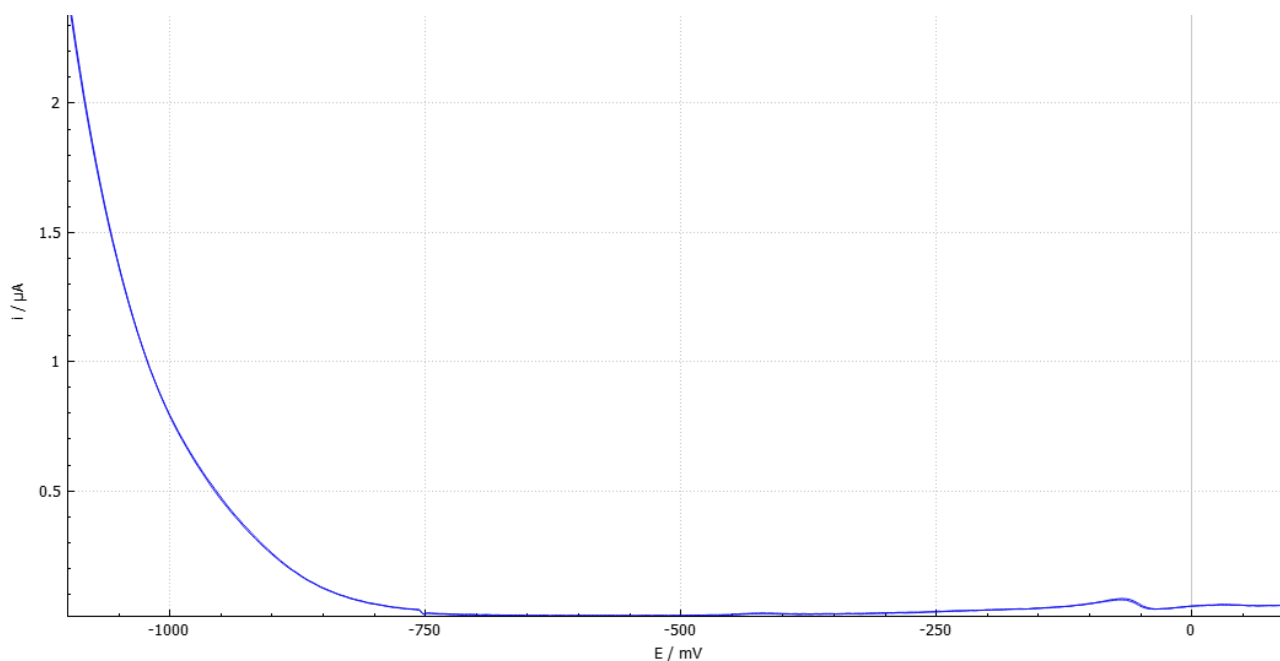
Gdzie: m - masa naważki gleby [kg], V -objętość kolby [l], $C_{Pb}(rzecz.)$ - zawartość ołowiu w glebie [mg/kg], $C_{Pb}(próbki)$ -stężenie ołowiu w próbce.

W **Tabeli 9** zestawiono zawartości ołowiu w 1 kg gleby.

Tabela 9. Stężenia ołowiu w badanych próbkach.

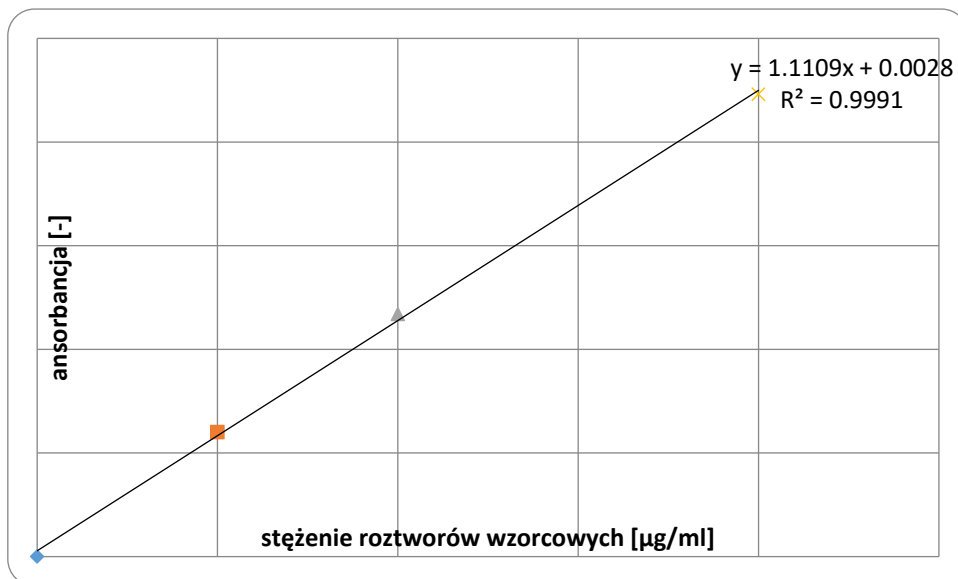
Nr próbki	Zawartość ołowiu w badanych próbkach gleb [mg/kg]
1A	26.14 ± 0.14
1B	67.26 ± 0.84
2	14.97 ± 0.18
3	57.25 ± 0.84
4	33.89 ± 2.19

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że zastosowany sposób mineralizacji nie spowodował kontaminacji próbek. Na **Rysunku 8** przedstawiono woltamogram DPV zarejestrowany dla ślepej próby. Porównując **Rysunki 5** i **8** można zauważyć brak pików utleniania ołowiu, przy potencjale -500 mV, co świadczy, że ołów w ślepej próbce nie jest obecny.

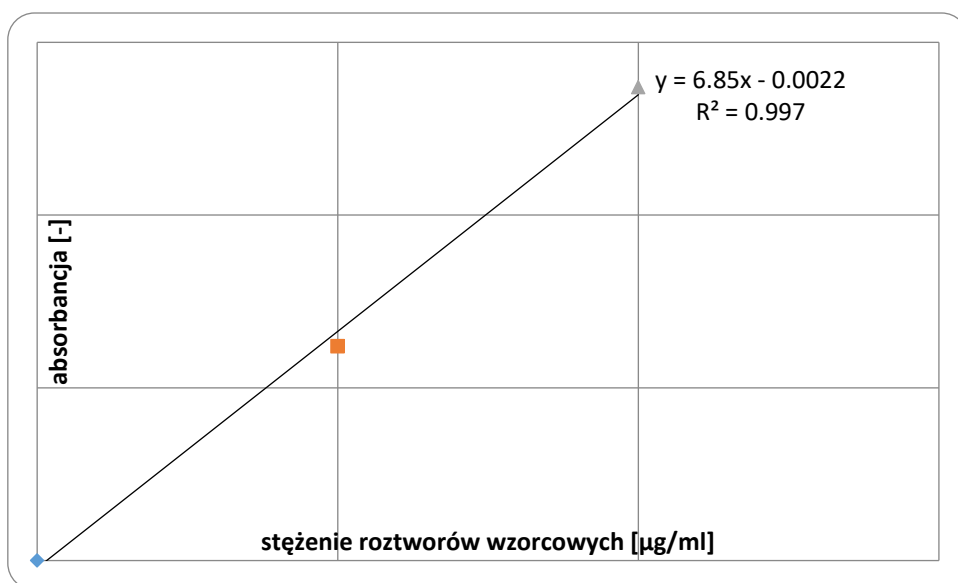


Rysunek 8. Uśrednione krzywe woltamperometryczne DPV zarejestrowane w odtlenionym roztworze elektrolitu podstawowego dla ślepej próby.

Rysunki 9 i 10 ilustrują krzywe kalibracji uzyskane dla ołowiu i kadmu na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodą ASA, które wykreślono na podstawie pomiarów absorbancji dla roztworów wzorcowych (**Tabela 6**).



Rysunek 9. Krzywa kalibracji ołowiu wraz z równaniem regresji i parametrem R^2 .



Rysunek 10. Krzywa kalibracji kadmu wraz z równaniem regresji i parametrem R^2 .

Wyznaczoną średnią zawartość ołowiu i kadmu w próbce 1, w oparciu o krzywe kalibracji z **Rysunków 9 i 10** przedstawiono w **Tabeli 10**.

Tabela 10. Oznaczona zawartość ołowiu i kadmu metodą ASA dla próbki 1.

Próbka 1	Stężenie ołowiu [µg/g]	Stężenie kadm [µg/g]
Pomiar I	53.27 ± 0.53	1.79 ± 0.01
Pomiar II	53.47 ± 0.63	2.49 ± 0.22
Pomiar III	38.85 ± 1.77	1.70 ± 0.08
Wartość średnia [µg/g]	48.53 ± 8.38	1.99 ± 0.43

Metodą ASA oznaczono całkowitą zawartość kadmu w próbce 1 jej średnia wartość wynosi 1.99 µg/g. Jest to bardzo niskie stężenie, dlatego w metodzie woltamperometrycznej oznaczenie kadmu nie było możliwe ze względu na złożoną matrycę próbki. Zgodnie z rozporządzeniem właściwego Ministra stężenie kadmu w próbce 1 spełnia normę dotyczącą dopuszczalnych stężeń tego pierwiastka dla terenów zalesionych i użytków kopalnianych.

Dla próbki 1 przeprowadzono oznaczenie ołowiu metodą: ASA i DP ASV. Metodą ASA oznaczono całkowitą zawartość ołowiu w próbce 1, natomiast metodą woltamperometrii DP stężenie jonów ołowiu. Wiedząc, że dla próbki 1B wynik oznaczenia znacznie przekraczał całkowitą zawartość ołowiu w próbce (oznaczoną metodą ASA) odrzucono ten wynik i do dalszych rozważań uwzględniono tylko wynik 1A.

Na podstawie wyników oznaczeń ołowiu zestawionych w **Tabeli 11.** dokonano oceny uzyskanych wartości stężenia Pb z wartościami dopuszczalnymi w glebach. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra środowiska uzyskane stężenia ołowiu w glebie spełniają normę odnośnie dopuszczalnych stężeń tego pierwiastka dla terenów zalesionych i użytków kopalnianych. Stąd wniosek, że monitorowane tereny kopalniane poddawane rekultywacji nie stanowią zagrożenia dla ludzi, roślin oraz zwierząt. Otrzymano bardzo zróżnicowane zawartości ołowiu w glebie. Warstwy wierzchnie charakteryzują się większą zawartością w porównaniu do warstw głębszych.

Tabela 11. Zestawienie otrzymanych stężeń Pb z wartościami dopuszczalnymi w glebach na podstawie rozporządzenia Ministra środowiska.

Metoda analizy	Nr próbki	Stężenie Pb w badanych próbkach gleb [mg/kg]	Dopuszczalne stężenie Pb w glebie [mg/kg]
ASA	1	48.53 ± 8.38	100 [7]
	1A	26.14 ± 0.14	
DP ASV	2	14.97 ± 0.18	
	3	57.25 ± 0.84	
	4	33.89 ± 2.19	

4. Wnioski

Oznaczone wartości pH gleb były bliskie 7, stąd ołów nie powinien ulegać sorpcji, ponieważ w takich warunkach nie wykazuje tendencji do tworzenia trudno rozpuszczalnych połączeń mineralnych i organicznych. Środowisko kwaśne i zasadowe sprzyja migracji tych związków stąd ich dostępność dla roślin jest większa i w konsekwencji poziom zanieczyszczenia również jest większy [8].

Oznaczone zawartości ołowiu w próbkach nie przekraczają wartości dopuszczalnych, które określa rozporządzenie Ministra środowiska dotyczące, jakości gleb i standardów jakości ziem. Wykazano, że

stężenie ołowiu zależy od głębokości z jakiej pobierano próbki gleby. W przypadku analizy gleb metodą ASA otrzymano wyższe stężenia ołowiu w próbce 1 niż miało to miejsce dla metody woltamperometrycznej. Tłumaczy to fakt, że metodą ASA oznacza się całkowitą zawartość ołowiu, natomiast w metodzie woltamperometrycznej jedynie stężenie jonów ołowiu, które mogą być adsorbowane lub maskowane przez matrycę.

Oznaczona zawartość kadmu w próbce 1 nie przekracza wartości dopuszczalnej określonej rozporządzeniem Ministra środowiska w sprawie jakości gleb i standardów jakości ziem.

Literatura

- [1] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl/parki-krajobrazowe>
- [2] M.Hofman, L. Wachowski, Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania, *Ochrona Środowiska* 2010, Vol.32, No. 3, pp.43-47
- [3] A. Ociepa-Kubicka, E.Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*,2012, t.15, nr 2, 2. 169-180
- [4] B.Walczak, T.Chutko, Zawartość miedzi w glebie w różnych odległościach od krawędzi jezdni drogi krajowej nr 3 w okolicach Nowego Miasteczka, *Uniwersytet Zielonogórski*,2014, *Zeszyty Naukowe*, nr 155
- [5] W.Kubiak, R.Piech, Wstęp do Polarografii i Woltamperometrii, wolumen 16.2006
- [6] ATOMOWA SPEKTROSKOPIA ABSORPCYJNA (ASA), 2011
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn.09.09.2002 r. (Dz. U. z dn. 04.10.2002) w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziem
- [8] A. Szatanik-Kloc, Wpływ pH i stężenie wybranych metali ciężkich w glebie na ich zawartość w roślinach, *Acta Agrophysica*, 2004,4, 177-183