

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

Badanie akumulacji wybranych metali w wodzie z różnych ujęć rzeki Wisły

Research of the chosen metals accumulation in water from various water intakes of Vistula River

Sabina Matysiak, Martyna Słowik

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

ABSTRAKT: Celem niniejszej pracy było zbadanie stężeń różnych ujęciach rzeki. Oznaczenie stężenia manganu i żelaza wykonano wykorzystując metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), a stężenie chromu oznaczono przy użyciu metody impulsowej woltamperometrii różnicowej adsorpcyjnej strippingowej (DP-AdSV) w układzie z elektrodą rtęciową jako elektrodą pracującą. Przeprowadzone badania nie wykazały przekroczenia dopuszczalnych stężeń oznaczanych pierwiastków w wodzie. Szczególną uwagę zwrócono na próbkę wody pobraną tuż za miejscem zrzutu nieoczyszczonych ścieków komunalnych do rzeki po awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w Warszawie, jednak nie wykazała ona odstępstw od normy. Uzyskane wyniki porównano z obowiązującymi normami.

ABSTRACT: The aim of this work was to determine the chosen metals concentration in water derived from Vistula River in Cracow and Warsaw. Three water samples were collected from different parts of the river. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) was used to determine the concentrations of manganese and iron, whereas measurements of chromium concentration were carried out using differential voltammetry in the system with the CGMDE electrode as a working electrode. The conducted research did not show that the permissible concentrations of the elements in water were exceeded. Particular attention was paid to the water sample collected just after the discharge site of untreated municipal sewage to the Vistula river after the failure of the “Czajka” sewage treatment plant in Warsaw, but it did not show any deviation from the norm. The obtained results were compared with the applicable standards.

Słowa kluczowe: atomowa spektrometria absorpcyjna, impulsowa woltamperometria różnicowa, metale, chrom, mangan, żelazo

1. Wstęp

Jeszcze do niedawna środowisko wodne, w tym rzeki, było traktowane jako zasoby niewyczerpywalne i samoodnawialne. Rozwój przemysłu oraz produkcji, a więc ekonomia państwa była priorytetem, z którym przegrywała ochrona wód. Sytuacja ta odwróciła się dopiero, gdy Polska stała się członkiem Unii Europejskiej, co wymusiło wprowadzenie praw dotyczących ochrony zasobów wodnych przed zanieczyszczeniami oraz pięcioklasowy system klasyfikacji czystości wód. Europejska Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW, 2000; Dyrektywa 2000/60/WE) nie określa kryteriów oceny wód przeznaczonych do spożycia czy kąpiele, a w jej zapisach przeważa drugie, ekologiczne podejście. Nakłada ona na państwa członkowskie Unii Europejskiej obowiązek monitorowania i klasyfikacji, a w razie potrzeby, poprawy jakości ekologicznej wód powierzchniowych [1].

Obowiązek badania i oceny jakości wód powierzchniowych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska wynika z art. 349 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne (Dz. U. z 2018 r. poz. 2268, z późn. zm.) zwanej dalej ustawą - Prawo wodne, przy czym zgodnie z ust. 3 tego artykułu badania jakości wód powierzchniowych w zakresie elementów fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych należą do kompetencji właściwego organu Inspektoratu Ochrony Środowiska. Głównym jego celem jest dostarczenie wiedzy o stanie ekologicznym (lub potencjale ekologicznym) i

stanie chemicznym wód przejściowych i przybrzeżnych Polski, niezbędną do gospodarowania wodami w dorzeczach, w tym do ich ochrony przed eutrofizacją i zanieczyszczeniami antropogenicznymi [2].

Do głównych źródeł zanieczyszczenia rzek w Polsce należą ścieki komunalne, ścieki przemysłowe i poprodukcyjne, czy ścieki pochodzące z rolnictwa. Szczególnie toksyczne i degradujące dla ekosystemów rzecznych są ścieki przemysłowe, niosące ładunek metali ciężkich, substancje ropopochodne, pestycydy, benzen, fenole, cyjanki i chlorki. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi z dnia 11 października 2019r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U z dnia 7 listopada 2019r. poz. 2149) określa m.in.: najwyższe dopuszczalne wartości substancji priorytetowych w wodach powierzchniowych [3].

Do substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, powodujących zanieczyszczenie wód, które powinno być ograniczane lub eliminowane zalicza się metale oraz ich związki, takie jak: chrom, kadm, tal, cynk, miedź, nikiel, ołów, srebro oraz inne. Ponadto, za istotne uznaje się także monitorowanie w wodach powierzchniowych innych pierwiastków i związków, które potencjalnie nie są uznawane za szkodliwe, natomiast w wysokich stężeniach mogą wykazywać działanie toksyczne, są to między innymi azotany czy azotyny oraz żelazo i mangan. Obecność w wodach powierzchniowych niepożądanych ilości metali ciężkich jak i innych substancji wynika przeważnie z odprowadzania ich ze ściekami komunalnymi czy przemysłowymi.

Pod koniec sierpnia br. doszło do awarii kolektorów doprowadzających nieczystości do Oczyszczalni Ścieków „Czajka”, w wyniku której nastąpił zrzut ścieków do rzeki. W związku z awarią rurociągu przesyłowego do Wisły tylko do dnia 25.09.2020 r. dostało się 5 079 022 m³ nieoczyszczonych ścieków (informacja podane przez WIOŚ w Warszawie).

Niniejszy artykuł ma na celu przedstawienie zawartości chromu, żelaza i manganu w wodzie pobranej z Wisły z trzech punktów znajdujących się w Krakowie i Warszawie. Oznaczenia zostały wykonane metodą impulsowej różnicowej woltamperometrii adsorpcyjnej strippingowej (DP-AdSV) oraz metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

Jedną z metod analitycznych, którą zastosowano do oznaczenia stężenia jonów chromu w badanych próbkach jest technika impulsowej woltamperometrii różnicowej w układzie z elektrodą rtęciową o kontrolowanym wzroście kropli jako elektrodą pracującą. W technice tej pomiar jest realizowany w dwóch etapach. W pierwszym, zwanym zateżaniem, na elektrodzie pracującej gromadzony jest oznaczany składnik. W drugim, nazywanym strippingiem, w wyniku zmiany potencjału elektrody nagromadzony depolaryzator ulega reakcji redoks, czemu towarzyszy rejestracja woltamperogramu. Impulsy o stałej wysokości nałożone są na liniowo (lub schodkowo w nowoczesnych cyfrowych lub skomputeryzowanych instrumentach) zmieniające się napięcie. Prąd próbkowany jest dwukrotnie - przed impulsem i na impulsie, a rejestrowana jest ich różnica. Dzięki dwuetapowej realizacji pomiaru technika ta charakteryzuje się największą czułością i pozwala na oznaczanie powszechnie występujących metali o stężeniu rzędu 10⁻⁹ mol/L [4,5].

Atomowa spektrometria absorpcyjna AAS (z ang. Atomic Absorption Spectrometry) to technika analityczna, która służy do oznaczenia stężenia pierwiastków chemicznych, w szczególności metali w próbkach stałych, ciekłych i gazowych. Zasada pomiaru jest oparta na zjawisku absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy pierwiastka [6]. Metoda opiera się o kilka podstawowych założeń: źródłem linii absorpcyjnych w widmie nie są związki, a swobodne atomy, które mogą absorbować promieniowanie o długościach fali, które same są w stanie emitować, a w wyniku absorpcji następuje wzrost energii [7].

2. Charakterystyka pierwiastków

2.1. Chrom

Chrom jest pierwiastkiem chemicznym pochodzenia naturalnego. Występuje w skorupie ziemskiej głównie w postaci minerałów chromitu i krokoitu, w glebie i organizmach żywych. Został odkryty w 1794 roku przez Nicolas-Louis Vauquelin'a w trakcie obróbki krokoitu. Chrom to kluczowy metal wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu. Znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, samochodowym, kosmicznym, w hutnictwie, technologiach elektrycznych urządzeń grzewczych oraz wielu innych. Jest jednym z elementów stosowanych do produkcji stopów nowoczesnych żeliw, stali i metali nieżelaznych, czy pigmentów. Chrom trójwartościowy spełnia ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu człowieka. Występuje w centrach aktywnych wielu enzymów oraz wspomaga aktywność insuliny. Niedobór tego mikroelementu może mieć wpływ na rozwój cukrzycy i chorób układu krążenia [8].

Niestety, związki chromu, a w szczególności chrom sześciowartościowy posiadają właściwości, które powodują zaburzenia w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu człowieka. Forma chromu na VI stopniu utlenienia bardzo dobrze rozpuszcza się w roztworach wodnych oraz ma wysoką zdolność utleniającą. Te cechy sprawiają, że chrom sześciowartościowy w kontakcie z organizmem ludzkim jest bardzo szkodliwy. Może prowadzić do wystąpienia reakcji uczuleniowych, problemów z oddychaniem, a większe stężenie ma działanie toksyczne i kancerogenne [9]. Zalecane dawki dla chromu trójwartościowego u zdrowego człowieka wynoszą 25 – 35 µg/dzień [10].

2.2. Żelazo

Żelazo pod względem masy jest jednym z najpowszechniej występujących pierwiastków na Ziemi. Występuje głównie w postaci tlenków, węglanów i siarczków, z których z łatwością przenika do wód podziemnych. Łatwo reaguje z tlenem i wodą, dając uwodnione tlenki żelaza, powszechnie znane jako rdza. W przeciwieństwie do tlenków innych metali, które tworzą warstwy pasywujące, rdza zajmuje większą objętość niż metal i dlatego odpada, narażając świeże powierzchnie na korozję [11]. Żelazo występuje w wodach powierzchniowych naturalnie, a jego ilości są zależne od budowy i składu mineralnego podłoża. Szczególnie duże stężenia żelaza, a także manganu spotyka się w wodach głębinowych. Jednym z najbardziej powszechnych źródeł żelaza w wodach są ścieki przemysłowe czy korozje rur, którymi są odprowadzane.

Żelazo to pierwiastek niezbędny w organizmie człowieka. Występuje głównie w hemoglobinie i mioglobinie. Te dwa białka odgrywają zasadniczą rolę odpowiednio w metabolizmie i transporcie tlenu przez krew, a także w magazynowaniu tlenu w mięśniach [12]. Dzielne zapotrzebowanie na żelazo jest ściśle zależne od wieku i płci. Dla zdrowej dorosłej kobiety zalecane dziennie spożycie to 10-20 mg, natomiast dla mężczyzny to około 9 mg [16]. Ponadto niedobór żelaza to jeden z najczęstszych niedoborów składników pokarmowych na świecie. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dotyczy około 30% populacji ludzkiej [17].

Żelazo występujące w wodzie przeznaczonej do spożycia, w przypadku podwyższonych wartości stężeń może stanowić zagrożenie dla zdrowia oraz wywierać negatywny wpływ na stan techniczny systemu dystrybucji wody. Obecne w wodzie w podwyższonym stężeniu powoduje zmianę barwy, mętność czy metaliczny smak wody [13].

2.3. Mangan

Mangan jest pierwiastkiem występującym w dużych ilościach, stanowi około 0.1% skorupy ziemskiej. Nie występuje samodzielnie jako metal nieszlachetny, natomiast jest składnikiem ponad 100 minerałów, w tym siarczków, tlenków, węglanów, krzemianów, fosforanów czy boranów.

Większość manganu wydobywa się w postaci rud w odkrywkowych lub płytkich kopalniach podziemnych. Metaliczny mangan jest używany głównie w produkcji stali w celu poprawy twardości, sztywności i wytrzymałości. Jest stosowany w stali węglowej, stali nierdzewnej, stali wysokotemperaturowej czy stali narzędziowej, a także żeliwie.

Związki manganu mają różnorodne zastosowania. Dwutlenek manganu jest powszechnie stosowany do produkcji baterii z suchymi ogniwami, zapalek czy nawet porcelany, a także materiałów spajanych ze szkłem. Siła utleniająca nadmanganianu potasu pozwala na stosowanie go jako środka dezynfekującego i przeciwgrzybiczego.

Mangan powszechnie występuje w wodach podziemnych i powierzchniowych, zwykle naturalnie, natomiast do jego występowania mogą przyczyniać się zanieczyszczenia antropogenne. Wysokie stężenia obserwuje się szczególnie w wodach podziemnych, które ujmowane są w celu zaopatrywania ludności w wodę pitną, gdzie obok żelaza należy do najczęstszych zanieczyszczeń [14]. Nawet niewielka obecność manganu w wodzie może wpływać na powstawanie warunków sprzyjających rozwojowi bakterii manganowych, które nadają jej nieprzyjemny zapach. Podwyższone stężenia żelaza i manganu w wodzie przeznaczonej do spożycia stanowią niemały problem w przypadku przedsiębiorstw wodociągowych z uwagi na trudności technologiczne jak i finansowe w przeprowadzaniu działań naprawczych.

Mangan w organizmie człowieka występuje w ilościach śladowych, jednak spełnia istotną rolę w utrzymaniu dobrej kondycji kości, mięśni czy stawów, a także stanowi ważny czynnik w przemianach energetycznych. W zależności od wieku i płci dzienne zapotrzebowanie na mangan wynosi od 2 do 3 mg [15].

3. Część eksperymentalna

3.1. Pobieranie próbek

W celu określenia zawartości badanych metali w wodzie pobrano 3 próbki (data pobrania próbek: 20.10.2020 r.). Próbkę A pobrano z Wisły w Krakowie na wysokości kładki pieszo-rowerowej Kładka Ojca Bernatka (współrzędne miejsca poboru: 50°04'72"N, 19°94'77"E), natomiast próbki B i C zostały pobrane w Warszawie – próbka B w okolicy Mostu Poniatowskiego (współrzędne: 52°23'74"N, 21°04'17"E), a próbka C została pobrana tuż za miejscem zrzutu nieoczyszczonych ścieków komunalnych do rzeki po awarii oczyszczalni ścieków „Czajka” w Warszawie (współrzędne: 52°20'48"N, 20°55'19"E). Do pobranych próbek A, B i C dodano po 2 ml 65% HNO₃ w celu mineralizacji oraz ich utrwalenia.

3.2. Analiza ilościowa Cr metodą woltamperometryczną

3.2.1. Sprzęt i aparatura

Pomiary woltamperometryczne wykonywano przy użyciu niżej wymienionej aparatury.

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164D/M164D(FC) firmy mtm-anko;
- analizator elektrochemiczny typu M161E firmy mtm-anko;
- naczynko woltamperometryczne ze szkła borokrzemowego o pojemności 5 mL;
- mieszadło magnetyczne;
- przewody doprowadzające gaz obojętny.
- Układ trójelektrodowy składał się z następujących elementów:
- elektroda pracująca: CGMDE (mikroelektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli);
- elektroda odniesienia: chlorosrebrowa Ag | AgCl | 3M KCl;

- elektroda pomocnicza: platynowy drut.
- Dodatkowo podczas analizy użyte zostały:
- pipety automatyczne;
- waga analityczna model WLC 0.6.X2 firmy Radwag o dokładności 0.001 g.

3.2.2. Odczynniki

W trakcie analizy skorzystano z następujących odczynników:

- woda bidestylowana;
- argon 99.999%;
- $0.4 \cdot 10^{-3}$ M roztwór DTPA (roztwór uzyskany poprzez rozpuszczenie 0.1967g DTPA w buforze octanowym w kolbie 10 mL);
- 0.4M bufor octanowy o pH = 6;
- 0.4M roztwór NaNO_3 ;
- 1M roztwór NaOH;
- roztwór wzorcowy Cr(VI) o stężeniu 0.26 $\mu\text{g/L}$.

3.2.3. Parametry oznaczenia

Oznaczanie stężenia chromu całkowitego w próbkach przeprowadzono za pomocą techniki impulsowej woltamperometrii różnicowej z podwójnym próbkowaniem. Woltamogramy zarejestrowano przy zastosowaniu parametrów przedstawionych w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Parametry oznaczania dla próbek poddanych analizie.

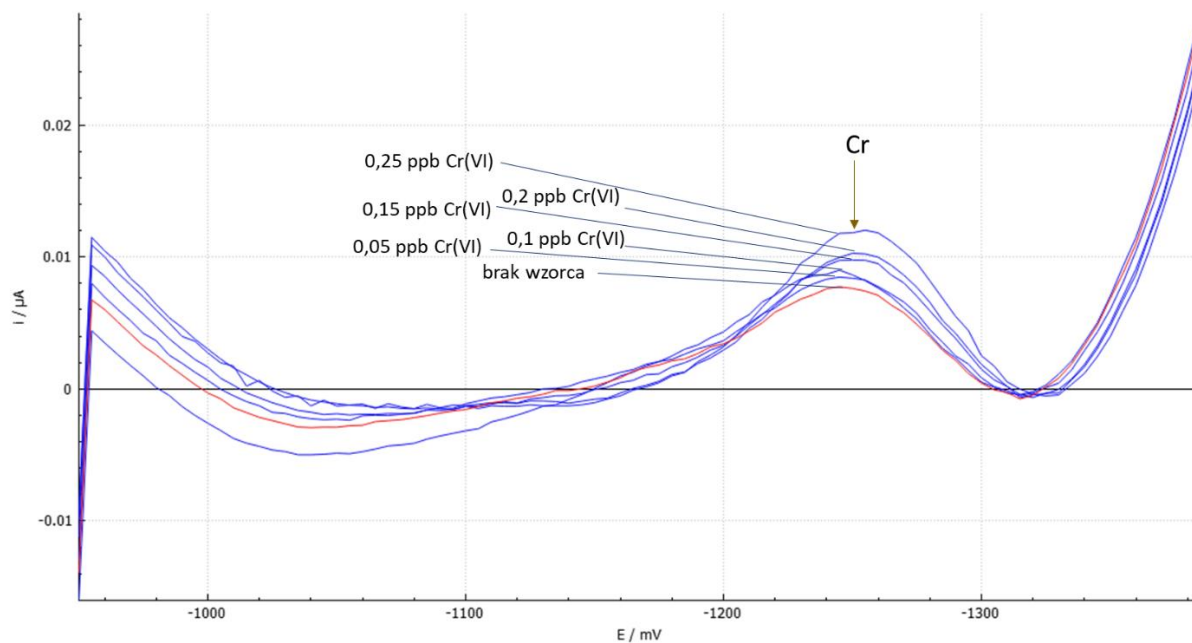
Parametr PV	Wartość
Potencjał początkowy (E_p)	-950 mV
Potencjał końcowy (E_k)	-1390 mV
Wysokość schodka (E_{step})	-5 mV
Amplituda impulsu (dE)	40 mV
Zakres prądowy	1 μA
Czas wyczekiwania (t_w)	5 ms
Czas próbkowania (t_p)	5 ms
Przerwa (E)	-950 mV
Czas zatężania (t)	60 s

3.2.4. Przebieg oznaczenia

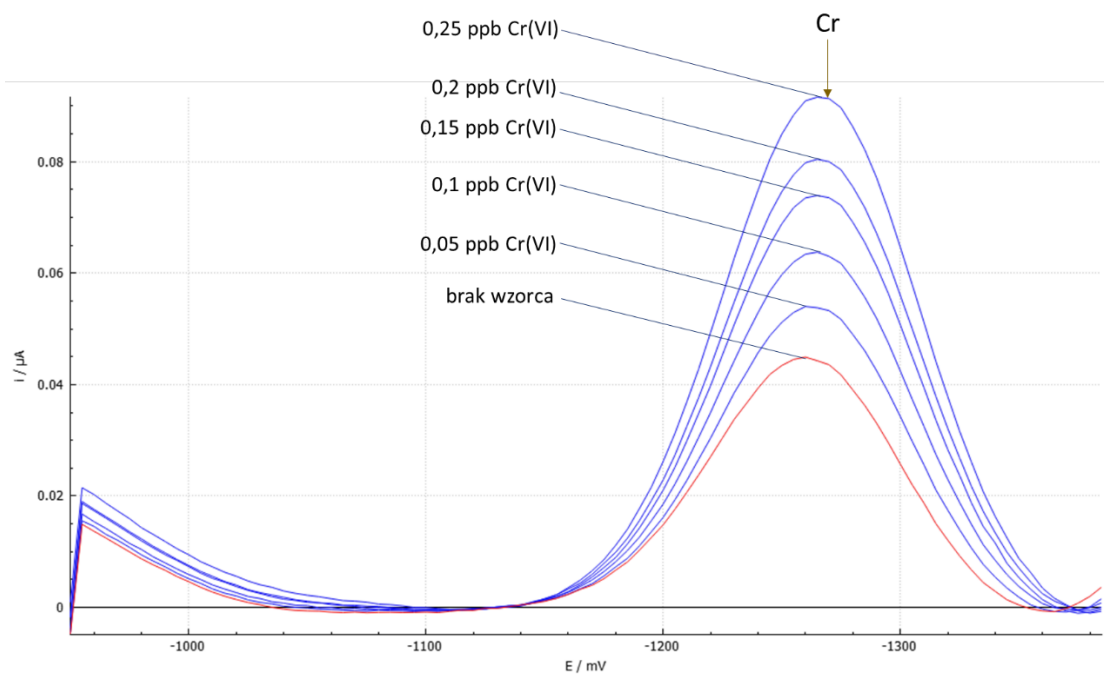
Do naczynia woltamperometrycznego wprowadzono za pomocą pipety automatycznej odpowiednie ilości 0.4M buforu octanowego, 0.4M roztworu NaNO_3 , 1M roztworu NaOH, $0.4 \cdot 10^{-3}$ M roztworu DTPA oraz 0.5 mL badanej próbki. Naczynie umieszczono w statywie elektrodowym i za pomocą przewodów doprowadzających argon odtleniano roztwór przez około 3 minuty. Zarejestrowano woltamogram. Jako metodę kalibracyjną zastosowano metodę dodatku wzorca, a więc 5-krotnie dodawano do naczynka po 1 μL wzorca Cr(VI) o stężeniu 0.26 $\mu\text{g/L}$. Każdy pomiar został powtórzony trzy razy. Pomiedzy zmianą badanej próbki układ przepłukano kilkakrotnie wodą bidestylowaną.

3.2.5. Wyniki pomiarów

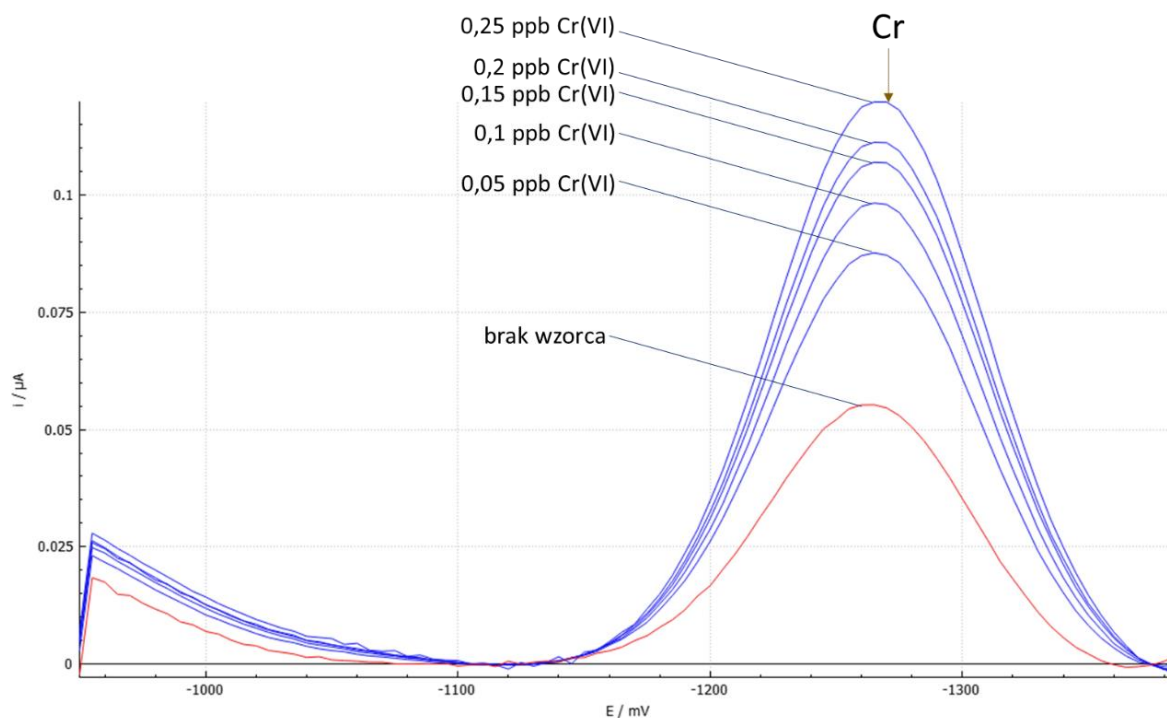
Podczas analizy otrzymano woltamogramy dla każdej z trzech próbek. Krzywe otrzymane w wyniku przeprowadzonych pomiarów uśredniono, wygładzono oraz odjęto tło za pomocą oprogramowania EAQt analizatora elektrochemicznego.



Rysunek 1. Woltamogram dla próbki wodnej A bez dodatku wzorca oraz z dodatkami wzorca.

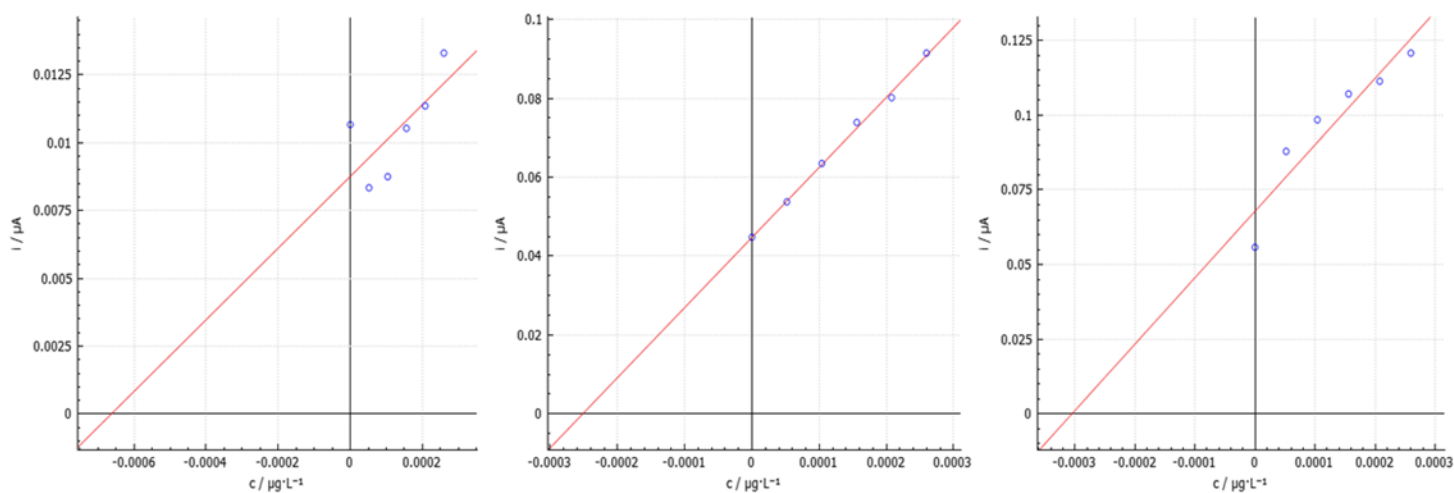


Rysunek 2. Woltamogram dla próbki wodnej B bez dodatku wzorca oraz z dodatkami wzorca.



Rysunek 3. Woltamogram dla próbki wodnej C bez dodatku wzorca oraz z dodatkami wzorca.

Następnie za pomocą programu EAQt wyznaczono krzywe kalibracyjne dla każdej próbki. Otrzymane krzywe przedstawiają zależność rejestrowanych prądów związanych z zachodzącą reakcją elektrodową od stężenia analitu w naczyniu.



Rysunek 4. Krzywe kalibracyjne dla każdej z próbek (w kolejności próbek A, B i C od lewej do prawej).

W celu uzyskania stężenia rzeczywistego analitu w próbkach stężenie oraz błąd pomiaru otrzymany z krzywej kalibracji pomnożono o krotność rozcieńczenia chromu w naczynku woltamperometrycznym.

Stężenia otrzymane w naczyniu oraz w analizowanych próbkach zostały ujęte w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Wyniki pomiarów stężenia chromu w próbkach.

Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym [$\mu\text{g/L}$]	Stężenie analitu w próbce [$\mu\text{g/L}$]
A	0.000578 ± 0.000097	0.00578 ± 0.00097
B	0.000254 ± 0.000006	0.00254 ± 0.00006
C	0.000304 ± 0.000054	0.00304 ± 0.00054

3.3. Analiza ilościowa Mn i Fe metodą AAS

3.3.1. Sprzęt i aparatura

W celu określenia zawartości Mn i Fe w badanych próbkach użyto spektrometru absorpcji atomowej producenta Perkin Elmer, model 3110. Przebieg analizy prowadzono metodą fotometrii płomieniowej (F-AAS). Spektrometr jest wyposażony w palnik z płomieniem acetylen-powietrze i lampę jednopierwiastkową.

3.3.2. Parametry oznaczenia i przebieg analizy

Wykonano pomiary dla 3 próbek, pomiędzy każdym z pomiarów kapilarę umieszczano w wodzie redestylowanej. Zmierzono absorbancję dla roztworów wzorcowych dla poszczególnych pierwiastków, następnie dla każdej badanej próbki. Parametry pracy spektrometru odnoszące się do analizowanych pierwiastków przedstawiono w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Parametry pracy spektrometru przy oznaczaniu Mn i Fe.

Oznaczany pierwiastek	Długość fali [nm]	Szerokość szczeliny [nm]
Mn	279.5	0.2
Fe	248.3	0.2

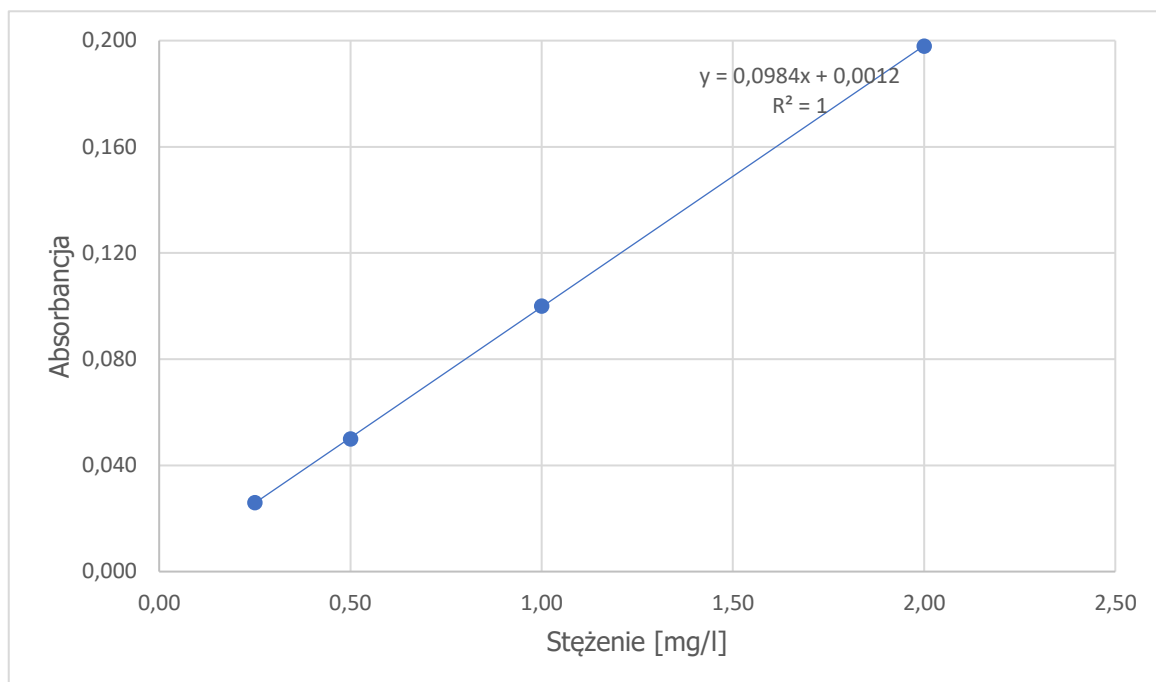
Atomizacja w płomieniu (F-AAS) przebiega w następujący sposób: próbka w postaci ciekłej jest zasysana do palnika, w którym zostaje rozpylona do postaci aerozolu o drobnych kroplach, do palnika doprowadzany jest gaz – acetylen i powietrze. Sole metalu zawarte w ciekłej próbce w wysokiej temperaturze płomienia ulegają rozpadowi i uwalniają wolne atomy metalu.

3.3.3. Wyniki pomiarów

W **Tabeli 4** przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji wykonane dla roztworów wzorcowych Mn. Sporządzono krzywą kalibracji.

Tabela 4. Wyniki absorpcji roztworów wzorcowych Mn.

Stężenie roztworu Mn [mg/L]	Absorbancja
0.25	0.026
0.5	0.05
1.0	0.100
2.0	0.198



Rysunek 5. Wykres krzywej kalibracji dla manganu.

Dla uzyskanego wykresu krzywej kalibracji dopasowano linię trendu przedstawioną równaniem:

$$y = 0,0984x - 0,0012 \text{ mg/L} \quad (1)$$

Współczynnik determinacji: $R^2 = 1$.

Wyniki pomiarów stężenia manganu przedstawiono w **Tabeli 5**. Dla każdej z próbek obliczono odchylenie standardowe.

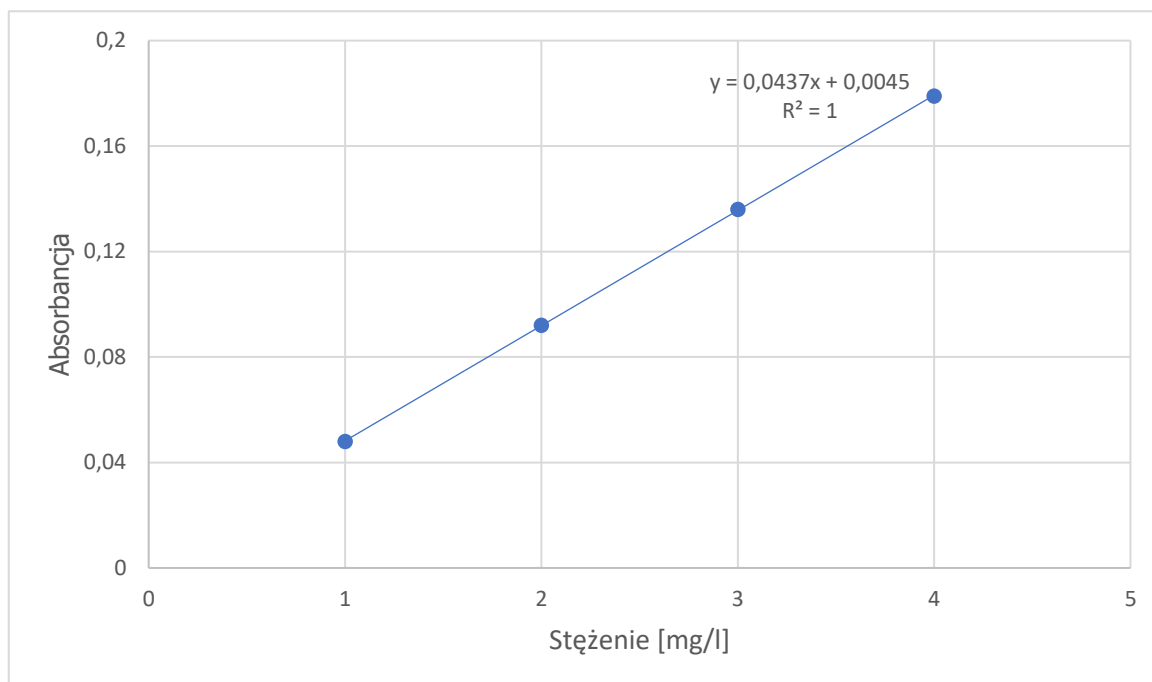
Tabela 5. Wyniki pomiarów stężenia manganu w próbkach.

Próbka	Stężenie [mg/L]
A	0,0498 ± 0,008
B	0,0280 ± 0,0057
C	0,0359 ± 0,0056

W **Tabeli 6** przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji wykonane dla roztworów wzorcowych Fe. Sporządzono krzywą kalibracji.

Tabela 6. Wyniki absorpcji roztworów wzorcowych Fe.

Stężenie roztworu Fe [mg/L]	Absorbancja
1	0,048
2	0,092
3	0,136
4	0,179



Rysunek 6. Wykres krzywej kalibracji dla żelaza.

Dla uzyskanego wykresu krzywej kalibracji dopasowano linię trendu przedstawioną równaniem:

$$y = 0,0437x - 0,0045 \text{ mg/L} \quad (2)$$

Współczynnik determinacji: $R^2 = 1$

Tabela 7. Wyniki pomiarów stężenia żelaza w próbkach.

Próbka	Stężenie [mg/L]
A	0.8603 ± 0.0074
B	0.9387 ± 0.0165
C	1.388 ± 0.0208

4. Dyskusja wyników

Żelazo i mangan w niskich stężeniach nie są klasyfikowane jako metale toksyczne i z tego powodu wartości referencyjne dla tych pierwiastków w wodach powierzchniowych nie są ściśle określone. Jako źródło wody pitnej wykorzystuje się słodką wodę pochodzącą z wód powierzchniowych i podziemnych, zatem określenie jakości cieków ma kluczowy wpływ na jej zastosowanie do tego celu. Wyniki stężeń manganu i żelaza w badanych próbkach wody nieznacznie różnią się od siebie. Największe stężenie manganu występuje w próbce A pochodzącej z ujęcia w Krakowie. Próbkę była pobierana w punkcie znajdującym się za krakowską Elektrociepłownią, co może być przyczyną dosyć dużej zawartości manganu w niej. Natomiast największe stężenie żelaza występuje w próbce C pochodzącej z ujęcia w Warszawie. Może być to spowodowane zrzutem nieoczyszczonych ścieków do rzeki, co nastąpiło w wyniku awarii kolektorów doprowadzających nieczystości do Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie. Ponadto otrzymane zawartości żelaza i manganu w rzece porównano z wartościami jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi według Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294) [18].

Tabela 8. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r.

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [mg/L]	Wartość dopuszczalna [mg/L]
Fe	A	0.8603 ± 0.0074	0.2
	B	0.9387 ± 0.0165	
	C	1.388 ± 0.0208	
Mn	A	0.0498 ± 0.008	0.05
	B	0.0280 ± 0.0057	
	C	0.0359 ± 0.0056	

W przypadku badanych próbek B i C wyniki oznaczenia manganu są mniejsze od dopuszczalnej zawartości metalu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Próbka pochodząca z Krakowa jest niemal równa wartości dopuszczalnej. Natomiast wyniki uzyskane dla żelaza nie pozwoliłyby na wykorzystanie wody jako pitnej, a podwyższone wartości stężenia wynikają z zanieczyszczenia. Ponadto podwyższona zawartość żelaza w wodach powierzchniowych może wpływać na deficyt tlenu w wodzie, a także zwiększać ilość zawiesin w wodzie w wyniku wytrącania się związków żelaza Fe³⁺ o niskiej rozpuszczalności.

Otrzymane zawartości chromu w próbkach porównano z wartościami dopuszczalnymi dla substancji priorytetowych według Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi z dnia 11 października 2019r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U z dnia 7 listopada 2019r. poz. 2149) [3]. Porównanie otrzymanych wyników zestawiono w **Tabeli 9**.

Tabela 9. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi z dnia 11 października 2019 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [3].

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [µg/L]	Wartość dopuszczalna [µg/L]
Cr	A	0.00578 ± 0.00097	<50
	B	0.00254 ± 0.00006	
	C	0.00304 ± 0.00054	

W przypadku wszystkich trzech badanych próbek wyniki oznaczenia chromu są dużo mniejsze od dopuszczalnej zawartości tego metalu w wodach powierzchniowych.

Różnice stężeń oznaczanych metali pomiędzy poszczególnymi miejscami poboru mogą być spowodowane wieloma przyczynami. Częstotliwość opadów atmosferycznych, fabryki oraz zakłady produkcyjne znajdujące się na drodze przepływu Wisły między Krakowem, a Warszawą, prędkość sedimentacji cząstek metali oraz innych zanieczyszczeń z powierzchni na dno rzeki – to tylko kilka z czynników mających wpływ na otrzymane w niniejszej pracy różnice w stężeniach badanych substancji.

5. Podsumowanie

Przy pomocy techniki woltamperometrycznej oraz atomowej spektroskopii absorpcyjnej oznaczono stężenia chromu, żelaza oraz manganu w badanych próbkach wodnych pochodzących z Wisły. W żadnej z próbek nie została przekroczona dopuszczalna zawartość analizowanych metali. Możemy więc stwierdzić, że awaria oczyszczalni ścieków „Czajka” w Warszawie i zrzut ścieków do rzeki miały nieznaczny wpływ na jakość stanu chemicznego oraz potencjału ekologicznego cieku.

Literatura

- [1] Inspekcja Ochrony Środowiska, Podręcznik do monitoringu elementów biologicznych i klasyfikacji stanu ekologicznego wód powierzchniowych, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2020.
- [2] Źródło internetowe: <https://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/monitoring-wod>, dostęp z dnia 21.11.2020.
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.
- [4] W.W. Kubiak, R. Piech, Wstęp do polarografii i woltamperometrii, AGH.
- [5] I. Ufnalska, Woltamperometria, Politechnika Warszawska, Warszawa 2015.
- [6] Miśkowiec P. (2017). Oznaczanie metali ciężkich w glebie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). ZCHŚ UJ.
- [7] Szczepaniak W. (2002). Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: WN PWN. ISBN: 83-01-13-728-2.
- [8] Rozprawa doktorska mgr inż. Jarosława Chwastowskiego pt. Procesy bioremediacji toksycznych związków chromu z użyciem mikroorganizmów oraz materii organicznej, Kraków 2017.
- [9] Z. Stępniewska, K. Bucior, Rozpoznanie stopnia skażenia chromem gleb i wód w okolicy składowiska odpadów garbarskich k. Lubartowa, Acta Agrophysica, 1999, 22, 187 – 197.
- [10] J. Błoniarz, S. Zaręba, Badanie zawartości niklu i chromu w suplementach diety wspomagających odchudzanie, ROCZN. PZH 2011, 62, Nr 2, 153 – 158.
- [11] Źródło internetowe: <https://en.wikipedia.org/wiki/Iron>, dostęp z dnia 21.11.2020.
- [12] Iron, Micronutrient Information Center, Linus Pauling Institute, Oregon State University, Corvallis, Oregon. April 2016. Retrieved 6 March 2018.
- [13] Główny Inspektorat Sanitarny. Żelazo w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. (2018).
- [14] Williams, Malcolm, et al. Toxicological Profile for Manganese. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), September 2012.
- [15] Trumbo P, Schlicker S, Yates AA, Poos M; Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine, The National Academies. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. J Am Diet Assoc. 2002 Nov;102(11):1621-30. doi: 10.1016/s0002-8223(02)90346-9.
- [16] World Health Organization and Food and Agriculture Organization. Vitamin and mineral requirements in human nutrition. 2nd ed. Geneva, Switzerland: WHO, 2004.
- [17] WHO: Micronutrient deficiencies. Available at <http://www.who.int/nutrition/topics/ida/en>
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).