

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ANALIZY FORM METALI CIĘŻKICH WYSTĘPUJĄCYCH W WODACH POWIERZCHNIOWYCH W MONITORINGU ŚRODOWISKA

Anna Rabajczyk

Rabajczyk A., 2007: Możliwości wykorzystania analizy form metali ciężkich występujących w wodach powierzchniowych w monitoringu środowiska (*The possibilities of using analysis of metal forms occurring in surface waters in environmental monitoring*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 8, s. 19-27, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: Krążenie wody w przyrodzie oraz fakt, iż jest ona bardzo dobrym rozpuszczalnikiem powodują, że woda w przyrodzie nie występuje jako czysty chemicznie związek tlenu i wodoru, tylko jest bardzo rozcieńczonym roztworem soli, kwasów, zasad i gazów. Poza substancjami rozpuszczonymi w wodzie obecne są związki koloidalne i zawiesiny. Woda zawiera prawie wszystkie substancje naturalne występujące w skorupie ziemskiej, czyli domieszki, oraz substancje wytwarzane przez człowieka, czyli zanieczyszczenia. Ilość i rodzaje substancji obecnych w wodach naturalnych mogą być różne i zależą od ich powszechności w danym środowisku, rozpuszczalności oraz od procesów fizyko-chemicznych kształtujących zachodzące przemiany. Skład chemiczny rzek, jezior oraz wód gruntowych zmienia się znacznie pod wpływem czynników naturalnych, takich jak chemia pierwiastków, warunki wietrzenia czy procesy biologiczne, jak również w wyniku działalności człowieka. Prowadząc monitoring środowiskowy, którego zadaniem jest zebranie pełnej informacji o badanym ekosystemie, należy poddać analizie chemicznej wszystkie jego elementy, zarówno występujące w postaci rozpuszczonej, stałej, jak i gazowej. Dlatego koniecznym wydaje się być wprowadzenie do procedury analizy metali w wodach etapu analizy metali zaadsorbowanych na zawieszinie oraz innych cząstkach stałych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie Cr, Zn, Fe, Cd, wody powierzchniowe, materia zawieszona, sączenie, monitoring
Key words: heavy metals, chromium, iron, zinc, cadmium, surface water, suspension matter, percolate, monitoring.

Anna Rabajczyk, Akademia Świętokrzyska, Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska, 25-406 Kielce, ul. Świętokrzyska 15

1. Wprowadzenie

Wody naturalne występujące w przyrodzie nie są czystym związkiem chemicznym składającym się wyłącznie z cząsteczek H₂O. Stanowią środowisko życia wielu organizmów roślinnych i zwierzęcych, a ich skład chemiczny charakteryzuje obecność i wzajemne stosunki ilościowe makro- i mikrośladników. Substancje mineralne i organiczne obecne w wodzie występują w niej zarówno w postaci roztworów, koloidów,

jak i zawiesin, a o ich występowaniu decydują właściwości fizyczno-chemiczne wody.

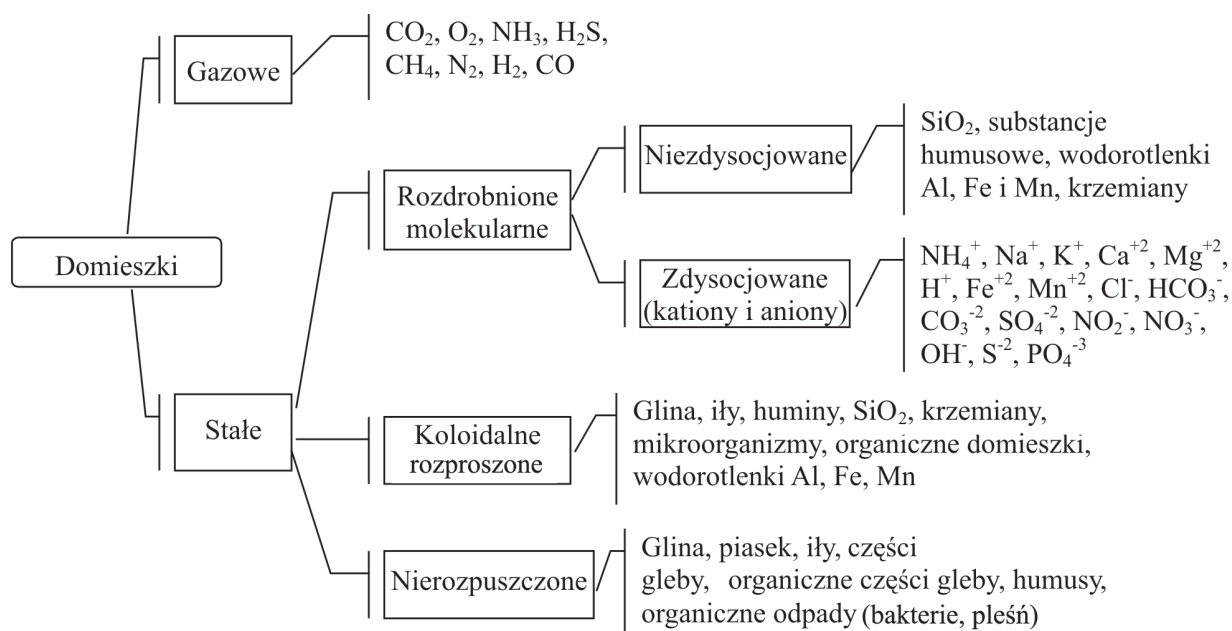
Do głównych czynników kształtujących skład wód powierzchniowych należą:

- budowa geologiczna zlewni i wielkość kompleksu sorpcyjnego gleb,
- topografia zlewni,
- procesy wietrzenia i rozpuszczania minerałów budujących zlewnię,
- procesy fizyczne, takie jak sedymentacja, sorpcja,

- procesy chemiczne zachodzące w środowisku wodnym, jak hydroliza i reakcje: redoks, strącania, kompleksowania,
- prędkość i natężenie przepływu wody,
- wielkość powierzchni kontaktu wody z powietrzem atmosferycznym,
- mieszanie się wód o różnym składzie,
- rodzaje organizmów wodnych i aktywność przemian biologicznych,
- warunki atmosferyczne, w tym temperatura i wysokość opadów atmosferycznych,
- sposób i stopień zagospodarowania zlewni oraz użytkowania wód,
- rodzaje obiektów hydrotechnicznych i stopień regulacji rzek,
- głębokość zbiorników wód i ich lokalizacja w stosunku do źródeł emisji zanieczyszczeń (Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Walker i wsp. 2002).

Stężenia substancji występujących w wodach przeciętnie wahają się od kilku $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ do kilkuset $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Obok siebie występują substancje trafiające do wód w wyniku działania uwarunkowań naturalnych, czyli tak zwane domieszki (ryc. 1), oraz związki pochodzenia nienaturalnego (antropogenicznego) stanowiące zanieczyszczenie wód (Kowal i Świdarska-Bróz 2007).

Właściwości fizyko-chemiczne cieków wodnych w dużej mierze uzależnione są również od pory roku. Największe stężenia soli mineralnych, a także innych zanieczyszczeń, odnotowywane są w okresach mroźnej zimy i suchego lata, podczas gdy substancji organicznych i amoniaku w okresach zakwitów glonów.



Ryc. 1. Substancje pochodzące ze źródeł naturalnych (domieszki) najczęściej występujące w wodach powierzchniowych (na podst. Dojlido 1995, Kowal i Świdarska-Bróz 2007).

Fig. 1. The substances most often occurring in surface waters from the natural sources (after Dojlido 1995, Kowal, Świdarska-Bróz 2007).

Najmniejsze zasolenie natomiast wykazują wody w okresach wiosennych roztopów i wysokich wód powodziowych (Chełmicki 2002).

Jakość wód naturalnych oceniana jest na podstawie parametrów fizycznych, chemicznych i biologicznych, jednakże wzajemne relacje między nimi są bardzo złożone, a interpretacja dynamiki i tendencji zmian jakości wody nie jest zadaniem łatwym. Ilość i rodzaj zanieczyszczeń warunkuje między innymi sposób i stopień zagospodarowania zlewni, podczas gdy o wielkości wymiany między substancjami występującymi w wodzie i zdeponowanymi na dnie rzek oraz zbiorników decyduje, w głównej mierze, prędkość i natężenie przepływu wody (Kowal i Świdarska-Bróz 2007).

Istotnym komponentem ekosystemów wodnych jest między innymi faza rozproszona. Większość reakcji zachodzących w środowisku wodnym zachodzi właśnie na granicy międzyfazowej ciała stałe – roztwór. Ponadto materia zawieszona (ang. *Suspended Particulate Matter*, *SPM*) odgrywa istotną rolę w transporcie zanieczyszczeń metali, gdyż faza stałej zawiesiny składa się głównie z koloidów nieorganicznych, takich jak glinki, tlenki, wodorotlenki i węglany metali. W fazie SPM w systemach wodnych można wyróżnić dwie frakcje: o średnicy cząstek $> 1 \mu\text{m}$, która dość szybko podlega sedymentacji oraz o średnicy cząstek $< 1 \mu\text{m}$, która pozostaje w stanie zawieszonym i sprzyja transportowi substancji zaadsorbowanych na duże odległości. Choć cząstki koloidalne nie osadzają się w systemach rzecznych bezpośrednio, to w odpowiednich warunkach (rozmiar aglomeratów

i szybkość przepływu) mogą ulegać agregacji, a następnie podlegać procesowi sedymentacji. Dlatego też istotne jest rozróżnienie indywidualów chemicznych w stanie rozpuszczonym oraz zanieczyszczeń związanych z fazą cząstek i fazą koloidalną SPM (Blo i wsp. 2003).

2. Metale ciężkie w środowisku wodnym

Wiele jest źródeł pochodzenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych. Mogą przedostawać się do środowiska wodnego między innymi z atmosfery w wyniku intensywnego opadu deszczu lub śniegu. Często także pierwiastki te są wymywane z podłoża skalnego bądź gleby. Jednak najczęściej przekroczenie dopuszczalnych stężeń spowodowane jest ich emisją z terenów przemysłowych (Elbanowska i wsp. 1999, Dojlido i Zerbe 1998).

Kationy metali ciężkich obecne w środowisku wodnym mogą występować w kilku postaciach, w tym:

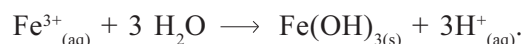
- w postaci jonowej – formie najbardziej toksycznej dla organizmów żywych,
- jonu związanego z różnymi ligandami – powstają związki kompleksowe,
- wytrąconej cząsteczki związku chemicznego, zawieszona w fazie ciekłej, zaadsorbowana na zawiesinach i koloidach.

Jednakże forma występowania danego pierwiastka jest ściśle uzależniona od warunków fizyko-chemicznych wody, których zmiana wpływa na specjację

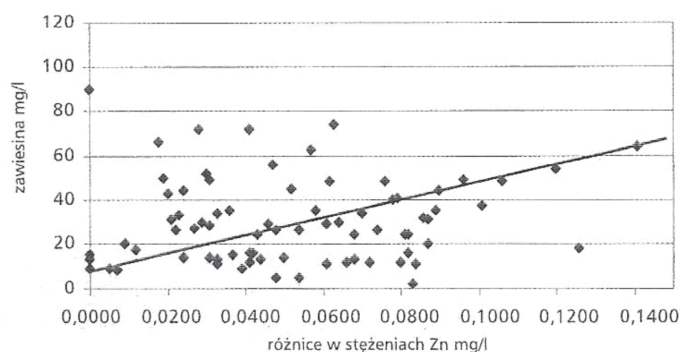
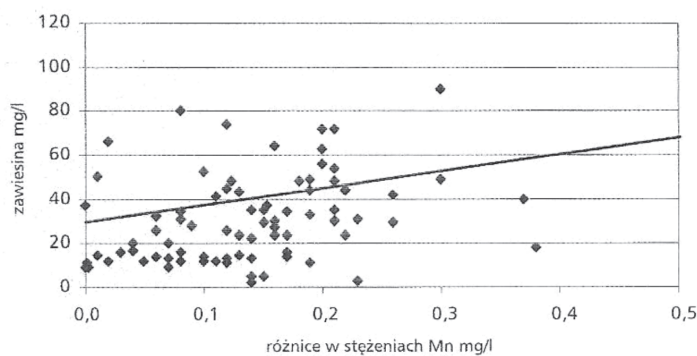
występujących w niej związków (Elbanowska i wsp. 1999). Formy wybranych metali, jakie mogą występować w wodach naturalnych, prezentuje tabela 1.

Formy metali występujące w wodzie uzależnione są m.in. od temperatury, ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie, aktywności biologicznej organizmów (Elbanowska i wsp. 1999, Barańkiewicz 2001) czy podłoża geologicznego. W wielu przypadkach, w tym dla oznaczeń cynku, istotny jest również odczyn badanej wody. W roztworach lekko alkalicznych, o dużej zawartości tlenu, jony analitów przechodzą w formy słabo rozpuszczalne, mające jednocześnie tendencję do adsorpcji na zawiesinach obecnych w wodzie (ryc. 2) (Dojlido i wsp. 2004).

Różnica między składem koryta rzeczno a zawartością substancji rozpuszczonych w wodzie zaznacza się szczególnie, gdy uwzględniony zostanie przebieg reakcji poszczególnych metali z wodą. W rozpuszczalnikach polarnych, takich jak woda, łatwo rozpuszczają się związki jonowe. Jednakże w roztworze rozmaite jony mogą reagować w odmienny sposób. Jony o małych ładunkach (1^+ , 2^+ , 1^- , 2^-) rozpuszczają się zwykle jako proste jony, kationy i aniony, otoczone przez cząsteczki wody, czyli zhydratowane, i w niewielkim stopniu reagują z wodą, natomiast mniejsze jony mające większy ładunek reagują z wodą, powodując oderwanie od niej jonów OH^- i uwalniając przy tym jony wodorowe. Powstają wówczas obojętne elektrycznie wodorotlenki, zgodnie z reakcją (Andrews i wsp. 2000):



Jony mniejsze i niosące znacznie większy ładunek reagują z wodą, w wyniku czego następuje oderwanie tlenu od wody i ponowne uwolnienie jonu wodorowego. Powstają stosunkowo duże i trwałe jony, tzw. oksyaniony, takie jak siarczany, azotany, węglany. Końcowym efektem tych procesów jest utworzenie dużego anionu, który łatwo ulega rozpuszczeniu, gdyż ładunek rozkłada się na dużej powierzchni jonu (Andrews i wsp. 2000, Walker i wsp. 2002).



Ryc. 2. Zależność między zawartością metali w próbkach sączonych i niesączonych a zawartością zawiesin w wodzie na przykładzie Zn i Mn (wg Dojlido i wsp. 2004)

Fig. 2. Relationship between zinc and manganese content in filtered and non filtered samples and suspension content in water (after Dojlido et al. 2004)

Tab. 1. Formy występowania Cd, Fe, Zn i Cr w wodach powierzchniowych (wg Kabata-Pendias i Pendias 1993, Elbanowska i wsp. 1999, Baralkiewicz 2001, Helios-Rybacka i wsp. 2005)

Tab. 1. *Cd, Fe, Zn and Cr forms in surface waters (after Kabata-Pendias, Pendias 1993, Elbanowska et al. 1999, Baralkiewicz 2001, Helios-Rybacka et al. 2005)*

Pierwiastek <i>Element</i>	Formy występowania <i>Form of occurrence</i>
Cd	Cd(II) występuje w postaci jonowej Cd^{2+} oraz związanej z substancją humusową; tworzy kompleksy typu: $[Cd(OH)]^+$, $[Cd(OH)_4]^{2-}$, $[Cd(HCO_3)]^+$, $[CdCl]^-$ oraz chelaty organiczne; podlega szybko wiązaniu w osadach rzek – w obecności bakterii wytrąca się w postaci siarczku, w środowisku alkalicznym w postaci węglanów i fosforanów, które są słabo rozpuszczalne; w procesach wietrzenia jest łatwo uruchamiany, a następnie wiązany przez minerały ilaste wodorotlenku żelaza oraz substancje organiczne.
Fe	Fe(II) występuje w postaci rozpuszczalnego wodorowęglanu, związanej z substancją humusową; związki łatwo rozpuszczalne w wodzie o $pH < 7$; w powierzchniowych warstwach szybko ulegają utlenieniu i wytrącają się w postaci różnych tlenków; tlenki w formie koloidalnej odgrywają ogromną rolę w procesach sorpcji i koagulacji innych substancji koloidalnych oraz jonów (głównie metali śladowych); Fe(III) występuje w postaci nierozpuszczalnych tlenków oraz wodorotlenku $Fe(OH)_3$; drobnoziarniste i koloidalne wodorotlenki żelaza podlegają w dużym stopniu sorpcji na powierzchniach mineralnych i organicznych cząstek; mogą występować cząstki koloidalnej formy żelaza o wymiarze $< 0.5 \mu m$, którą trudno oddzielić od formy rozpuszczonej; w wodach rzecznych przeważają formy żelaza związanego z innymi związkami.
Zn	Zn(II) występuje w postaci jonowej Zn^{2+} ; w środowiskach hipergenicznych tworzy proste kompleksy nieorganiczne typu: $[Zn(OH)]^+$, $[Zn(HCO_3)]^+$, $[Zn(OH)_3]^-$; w procesach wietrzenia wszystkie związki cynku są łatwo rozpuszczalne, zwłaszcza w środowiskach kwaśnych, uwalniane jony tworzą połączenia mineralne lub organiczno – mineralne o dużej mobilności; podlega szybkiemu wytrącaniu głównie w obecności jonów siarczkowych; sorpcja cynku przez substancje organiczne jest uzależniona od odczynu: przy $pH \sim 5,8$ wiązany jest przez kwasy huminowe w 60% jego stężenia kationowego, a przy niższych wartościach pH sorpcja prawie znika.
Cr	Cr(III) tworzy związki słabo rozpuszczalne, w warunkach redukcyjnych występuje głównie w postaci $Cr(OH)_3$, przy $pH > 7$ ulega strąceniu; łatwo i trwale adsorbowany przez wodorotlenki Fe i Mn, minerały ilaste, zeolity torfy; Cr(VI) tworzy związki łatwo rozpuszczalne; występuje głównie jako $HCrO_4^-$ i $HCrO_4^{2-}$; ulega słabej adsorpcji głównie na tlenkach, wodorotlenkach i tlenowodorotlenkach Fe i Al; redukcja Cr(VI) do Cr(III) następuje w obecności Fe(II) lub rozpuszczalnych substancji organicznych, a następnie chrom ulega strąceniu.

Należy pamiętać, że ciepło rozpuszczania ciał stałych w wodzie zależy od efektów cieplnych dwóch procesów:

- rozrywania sieci krystalicznej (energii sieci krystalicznej),
- hydratacji jonów (lub cząsteczek) (Gomółka i Szaynok 1997).

Jeżeli energia hydratacji jest większa od energii sieci krystalicznej, to proces rozpuszczania jest egzotermiczny i towarzyszy mu wydzielanie się ciepła. W przypadku natomiast kiedy energia hydratacji jest mniejsza, to proces rozpuszczania jest endotermiczny i wymaga doprowadzenia ciepła do zapoczątkowania procesu. Rozpuszczalność substancji, którym podczas procesu rozpuszczania towarzyszy wydzielanie ciepła, maleje ze wzrostem temperatury (np. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , Li_2CO_3). Tych zaś, które rozpuszczają się pobierając ciepło, rozpuszczalność rośnie, jak np. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Natomiast w przypadku kiedy ciepło rozpuszczania jest bliskie zera, rozpuszczalność nie zależy od temperatury (np. NaCl). Różne odmiany alotropowe i izomorficzne, jak również sole uwodnione z różną liczbą cząsteczek wody (wodziany), jak np. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, należą do grupy substancji stałych, których rozpuszczalność ze wzrostem temperatury ro-

śnie do pewnej granicy, a następnie maleje (Gomółka i Szaynok 1997, Walker i wsp. 2002).

Większość pierwiastków śladowych, zwłaszcza metali ciężkich, nie utrzymuje się długo w formie rozpuszczonej. Mogą one wytrącać się na skutek procesów utleniania zachodzących w wodach naturalnych, lub adsorbować się na cząstkach zawiesiny, przy czym zawartość metali w poszczególnych komponentach cieków wodnych zmniejsza się zgodnie z szeregiem (Adamiec 2004):

zawiesina > osad > woda.

Niektóre metale ciężkie, jako nieliczne ze związków nieorganicznych, posiadają silne właściwości adsorpcyjne. Ulegają zatrzymaniu na granicy faz, w tym na powierzchni dna i brzegów, roślinności wodnej, konstrukcji hydrotechnicznych, cząstkach zawiesin i na innych ciałach stałych znajdujących się w wodzie. W przypadku zanieczyszczenia zawiesiny metalami śladowymi polskie standardy nie określają wytycznych do ich klasyfikacji (Helios-Rybacka i wsp. 2005). W Niemczech istnieje jednolita klasyfikacja (LAWA) stopnia zanieczyszczenia poszczególnych komponentów środowiska ekosystemu wodnego (wody, zawiesiny i osadu), która obejmuje 7 klas czystości (tabela 2).

Tab. 2. Klasy czystości według niemieckiej klasyfikacji LAWA z uwzględnieniem ilości chromu dla poszczególnych komponentów ekosystemu wodnego (Irmer 1997)

Tab. 2. Class pure according to german LAWA classification and the data of chromium contain in components of water ecosystem (after Irmer 1997)

Klasa <i>Class</i>	Stopień zanieczyszczenia <i>Degree of pollution</i>	Ilość Cr [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] <i>Quantity [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]</i>	
		w osadzie i zawiesinie <i>in sediment and suspension</i>	w wodzie <i>in water</i>
I	nie zanieczyszczony	≤ 80	≤ 1.3
I-II	nie zanieczyszczony do umiarkowanie zanieczyszczonego	≤ 160	≤ 2.5
II	umiarkowanie zanieczyszczony	≤ 320	≤ 5.0
II-III	umiarkowanie do silnie zanieczyszczonego	≤ 640	≤ 10
III	silnie zanieczyszczony	≤ 180	≤ 20
III-IV	silnie do bardzo silnie zanieczyszczonego	≤ 2560	≤ 40
IV	bardzo silnie zanieczyszczony	> 2560	> 40

W wyniku procesu sorpcji zmniejsza się w wodzie zawartość związków nieorganicznych oraz organicznych. Jednak jest to proces wpływający na czasowe zmniejszenie stężeń analitów, gdyż zawsze istnieje możliwość wtórnego zanieczyszczenia, które może zajść w wyniku desorpcji i przejścia substancji nagromadzonych na powierzchni ciał stałych do wody.

3. Znaczenie procesu oddzielenia materii zawieszanej dla analizy specjacyjnej metali

Celem monitoringu środowiska jest zebranie jak najwięcej informacji o stanie danego ekosystemu. Służy temu m.in. analiza specjacyjna metali ciężkich, a zatem analiza ilościowa postaci rozpuszczonej, nierozpuszczonej oraz zaadsorbowanej na cząstkach stałych.

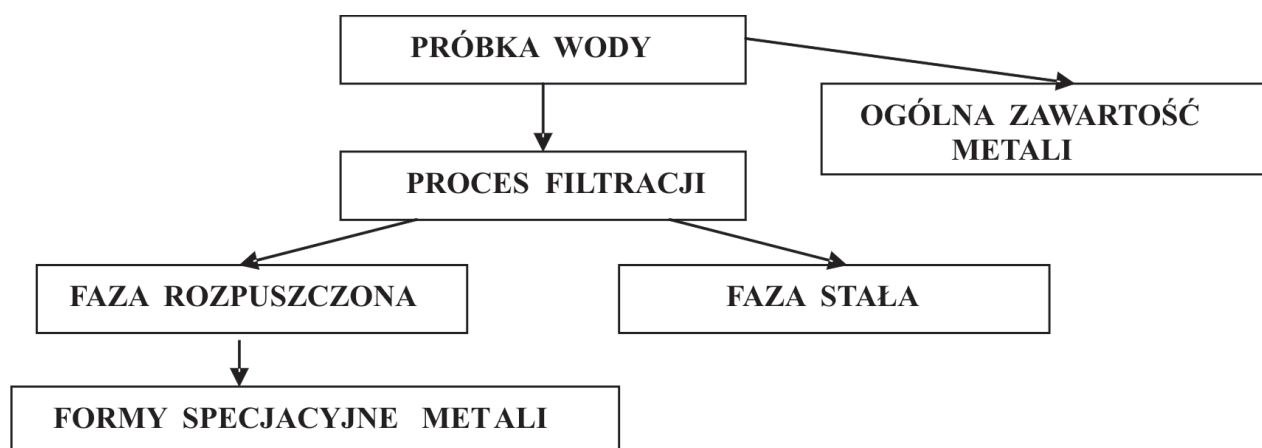
W celu oddzielenia roztworu od osadów zawierających formy nierozpuszczone zaleca się przesączenie pobranych próbek wody jeszcze przed ich zakwaszeniem (Namieśnik 2004), gdyż środki utrwalające mogą wpływać na procesy fizyko-chemiczne zachodzące w próbce, a tym samym powodować zmianę form analitów. Proces filtracji próbek przed ich utwaleniem jest zatem bardzo istotnym etapem podczas badania specjacji metali ciężkich w wodach (ryc. 3).

Przeprowadzono szczegółowe badania dotyczące wpływu sączenia próbek wody na wyniki oznaczeń zawartości niektórych metali, w tym Cd, Fe, Zn i Cr (Barańkiewicz 2001; Helios-Rybacka i wsp. 2005, Kostrzewski i wsp. 2006). próbki wody pobierano z rzek: Wisły, Narwi, Bugu, Parsęty i Młyńskiego Potoku oraz z Jeziora Rożnowskiego i poddawano analizie na zawartość wybranych metali. Stężenia analitów ozna-

czane były w dwóch seriach pomiarowych, które obejmowały próbki bez ich sączenia oraz próbki przefiltrowane przez sączone membrany o grubości 0,45 m. Wyniki uzyskane dla próbek poddanych procesowi sączenia oraz dla próbek niesączonych, znacznie różniły się od siebie (ryc. 4, tabela 3).

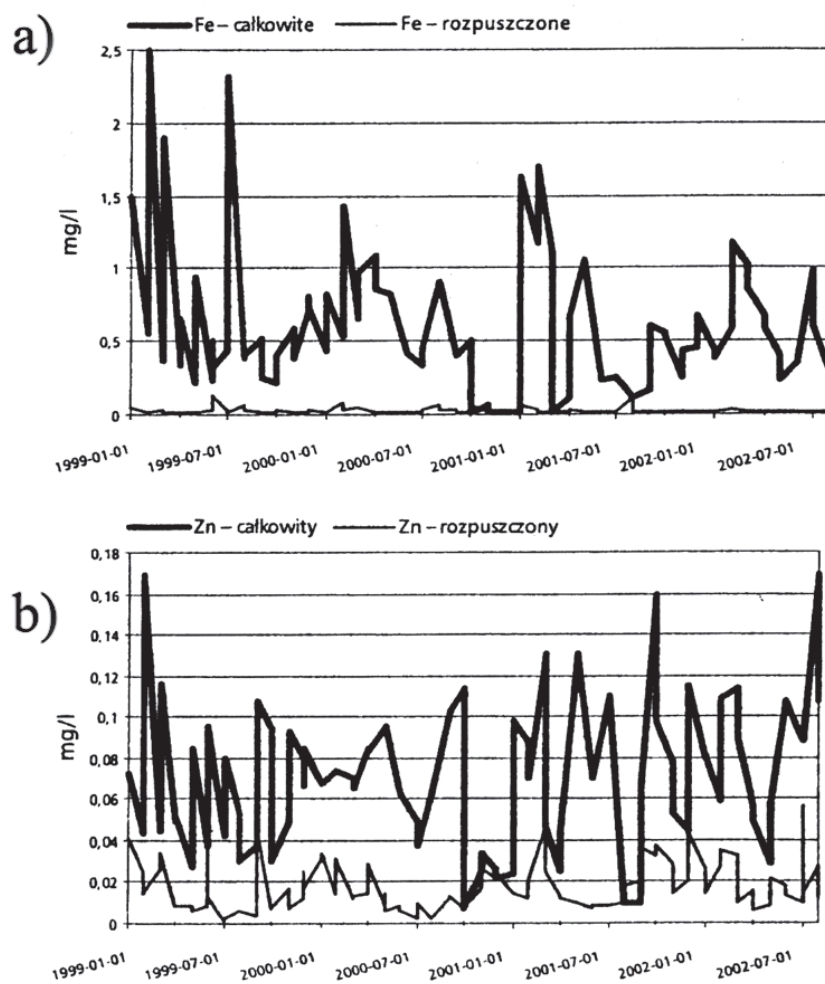
Dla próbek przesączonych uzyskano mniejsze wartości stężeń żelaza i cynku niż dla tych, które nie były sączone. Różnice te wynikały przede wszystkim z faktu, że związki tych metali w wodach występują głównie w formach nierozpuszczalnych. W przypadku Zn maksymalna różnica pomiędzy stężeniami w analizowanych próbkach sięgała do 75%, podczas gdy dla Fe zanotowano różnice stężeń sięgające nawet 100% (Dojlido i wsp. 2004). W przypadku kadmu natomiast wystąpiły nieznaczne różnice zawartości w próbkach przed i po sączeniu.

Na różnice stężeń metali w próbkach sączonych i niesączonych ma zatem duży wpływ ilość zawiesiny występująca w badanej wodzie. Większa zawartość zawiesiny adsorbuje znaczną część metali i w wodzie, w postaci wolnych jonów, pozostają niewielkie ilości analitów. W badanych ciekach generalnie obserwuje się wzrost stężenia materiału zawieszony oraz spadku koncentracji substancji rozpuszczonych wraz ze wzrostem stanu wód i przepływu (Kostrzewski i wsp. 1994). Podczas ekstremalnych wezbrań rzek, na przykład w wodach górnej Parsęty i Młyńskiego Potoku, ta prawidłowość zostaje zaburzona w wyniku występowania efektu histerezy stężenia materii rozpuszczonej i zawiesiny, co związane jest z dostawą i wyczerpywaniem się materiału do transportu w korycie rzeczonym (Kostrzewski i wsp. 2006).



Ryc. 3. Schemat badania specjacji pierwiastków śladowych w wodzie (wg Barańkiewicza 2001)

Fig. 3. Scheme of speciation analysis of trace elements in water (after Barańkiewicz 2001)



Ryc. 4. Stężenie żelaza i cynku w próbkach wody, przesączonych i niesączonych, pobranych z rzeki Wisły (Dojlido i wsp. 2004)

Fig. 4. Iron and zinc concentration in water samples from Vistula River, a) filtered, b) non filtered (after Dojlido et al 2004)

Tab 3. Średnie wartości stężeń metali w sączonych i niesączonych próbkach wody z rzeki Wisły (Dojlido i wsp. 2004)

Tab 3. Average value of selected metal concentrations in filtered and non filtered water samples from Vistula River (after Dojlido et al. 2004)

Pierwiastek Element	Średnie stężenie [mg/l] Average concentration		Średnia różnic Average difference		Maksymalna różnica Maximum difference	
	w próbce niesączonej in non filtered sample	w próbce sączonej in filtered sample	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]
Cd	0,001	0,0005	0,0005	49,0	0,0015	85,7
Fe	0,62	0,02	0,6	96,3	2,49	99,6
Zn	0,071	0,018	0,053	74,7	0,155	97,6

Programy pomiarowe Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (Wytyczne organizacji sieci pomiarowej, punkt 8.11. Program pomiarowy H1: wody powierzchniowe – rzeki) zalecają, aby próbki do analiz metali śladowych natychmiast po pobraniu utwalić oraz niezwłocznie przesączyć. Jedynie w przypadku czystych naturalnych wód powierzchniowych przyjęto, że proces sączenia można pominąć, gdyż może wpływać na wynik niektórych analiz (Programy pomiarowe ZMŚP). Tak przeprowadzona analiza pozwala na oznaczenie stężenia metali w formie rozpuszczonej, podczas gdy bezpowrotnie są tracone informacje dotyczące metali w postaci nierozpuszczonej zaadsorbowanych na cząstkach stałych.

Analiza rzeczywistych próbek wód, umożliwiająca oznaczenie metali w formie nierozpuszczonej, obejmować powinna zatem filtrację z wykorzystaniem filtra 0,45 µm, w celu oddzielenia zawiesiny, jej mielenie i/lub roztwarzanie, a następnie rozdzielanie wstępne i analityczne. Tak przygotowany materiał może zostać dalej poddany analizie pierwiastkowej z wykorzystaniem technik spektroskopowych (Blo i wsp., 2003).

Zastosowanie odpowiednich metod analitycznych może ponadto umożliwić otrzymanie informacji o wpływie koloidów na dostępność biologiczną, ekotoksykologię, przebieg procesów środowiskowych oraz ich ocenę ilościową. Służyć temu mogą techniki łączone obejmujące techniki:

- rozdzielania, m.in. techniki frakcjonowania przepływowego w polu grawitacyjnym (ang. *Sedimentation Field Flow Fractionation – FFF*), techniki cienkich celek z podziałem strumienia (ang. *Split-Flow Thin Cells – SPLITT*);
- detekcji, m.in. skanningowy mikroskop elektronowy (ang. *Scanning Electron Microscope – SEM*), spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego towarzysząca efektowi Augera (ang. *Energy Dispersive Auger X-Ray Spectroscopy EDAX*), atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. *Atomic Absorption Spectroscopy – AAS*), spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS*), atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym (ang. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy – ICP-AES*).

4. Podsumowanie

Właściwości fizyko-chemiczne wód powierzchniowych charakteryzowane są przez wiele parametrów, które są zależne wzajemnie od siebie. Przykładem takich oddziaływań jest wpływ temperatury na rozpuszczalność obecnych w wodach soli, czy ilość tlenu decydująca o utlenieniu Fe(II) do Fe(III) i powstanie Fe(OH)₃, związku bardzo słabo rozpuszczalnego. Substancje nierozpuszczalne występujące w postaci koloidów, zawieszonych lub zaadsorbowanych na ciałach stałych, pod wpływem zmieniających się warunków fizyko-chemicznych mogą ulec rozpuszczeniu i stanowić źródło wtórnego zanieczyszczenia wód powierzchniowych oraz być zagrożeniem dla organizmów żywych. Procesy hydrologiczne natomiast mogą wpływać na sedymentację, a zatem również na powstawanie osadów dennych, zawierających duże ilości skumulowanych w nich metali ciężkich. Zróżnicowane prędkości przepływu mogą natomiast być przyczyną przemieszczania się zanieczyszczeń na większe lub mniejsze odległości.

Analiza ilościowa i jakościowa metali ciężkich występujących w wodach powierzchniowych pozwala na realizację zadań monitoringu środowiska i zebranie jak największej ilości informacji o badanym ekosystemie wodnym. Przy prowadzeniu analityki metali ciężkich nie może zatem zabraknąć procedur pozwalających na oznaczenie form, w jakich występują, zarówno w postaci rozpuszczonej, jak i nierozpuszczonej. Koniecznym wydaje się zatem opracowanie odpowiedniej procedury umożliwiającej oznaczenie metali występujących w wodzie w różnych formach. Służy temu m.in. filtracja pobranych próbek zawiesiny z zaadsorbowanymi metalami, co pozwala na ich oddzielenie od roztworów zawierających te same metale, tylko występujące w postaci jonowej (Dojlido i wsp. 2004), a następnie analiza otrzymanego materiału. Należy jednak pamiętać, aby przy podawaniu wyników analizy podać informację, czy oznaczenia uwzględniają również formy nierozpuszczone metali, czy też nie, gdyż jest to istotne do interpretacji otrzymanych wyników oraz oceny stanu czystości badanego ekosystemu.

5. Literatura

- Adamiec E., 2004:** *Rola zawiesiny w zanieczyszczeniu metalami śladowymi rzeki Odry*, UWND AGH, Kraków.
- Andrews J.E., Brimblecombe P., Jickells T.D., Liss P.S., 2000:** *Wprowadzenie do chemii środowiska*, WNT, Warszawa.
- Baralkiewicz D., 2001:** *Aspekty metodyczne i specyjalne oznaczania pierwiastków śladowych w wodzie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej*, Wyd. Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań.
- Blo G., Contado C., Conato C., Dondi F., 2003:** *Rozdzielanie i charakterystyka pierwiastkowa materii zawieszanej w wodzie*, [W:] *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek (red.), CEEAM, Gdańsk.
- Chelmicki W., 2002:** *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, Wyd. PWN, Warszawa.
- Dojlido J.R., 1995:** *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- Dojlido J., Zerbe J., 1998:** *Instrumentalne metody badania wody i ścieków*, Wyd. Arkady, Warszawa.
- Dojlido J., Taboryska B., Arndt M., Obmińska B., 2004:** *Wpływ sączenia na wyniki oznaczeń zawartości metali w próbkach wód rzecznych*, *Analityka*, 4, 42-44.
- Elbanowska H., Zerbe J., Siepak J., 1999:** *Fizyczno-chemiczne badania wód*, Wyd. Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań.
- Gomółka E., Szaynok A., 1997:** *Chemia wody i powietrza*, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Helios-Rybacka E., Kuźniakowska M., Gruszecka A., 2005:** *Zanieczyszczenia chromem Jeziora Rożnowskiego*, *Inżynieria Środowiska*, 10(2), 161-174.
- Irmer U., 1997:** *Bedeutung Von Hintergrundwerten für Qualitätsanforderung an Ober - flächenwässern*, IKSE - Workshop: Bewertung der Ergebnisse aus der Elbeschadstofforschung, Geesthacht.
- Kostrzewski, A., Mazurek, M., Zwoliński, Z., 1994:** *Dynamika transportu fluwialnego górnej Parsęty jako odbicie funkcjonowania systemu zlewni*, *Stow. Geomorf. Pol.*, Bogucki Wyd. Nauk., Poznań.
- Kostrzewski A., Zwoliński Z., Tylkowski J., Domańska M., Stach A., Szpikowski J., 2006:** *Transport fluwialny ze zlewni górnej Parsęty w warunkach ekstremalnego wezbrania*, [W:] *Funkcjonowanie geosystemów zlewni rzecznych - Procesy ekstremalne w środowisku geograficznym*, Kołobrzeg, 76-80.
- Kowal A.L., Świdarska-Bróż M., 2007:** *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa.
- Migaszewski Z.M., Galuszka A., 2007:** *Podstawy geochemii środowiska*, PWN, Warszawa.
- Namieśnik J., 2004:** *Analityka chemiczna – problemy i wyzwania*, *Analityka*, 1, 46-52.
- Programy pomiarowe ZMŚP** (wytyczne organizacji sieci pomiarowej): 8.11. Program pomiarowy H1: wody powierzchniowe – rzeki. 8.12.
- http://www.staff.amu.edu.pl/~zmsp/org/8_11.htm
- Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., 2002:** *Podstawy ekotoksykologii*, PWN, Warszawa.

THE POSSIBILITIES OF USING ANALYSIS OF METAL FORMS OCCURRING IN SURFACE WATERS IN ENVIRONMENTAL MONITORING

Summary

Water cycle and a fact that water is a very good solvent cause that water does not occur in nature as a chemically pure compound made of oxygen and hydrogen but it is a very diluted solution of salts, acids, bases and gases. Colloidal compounds and suspensions are present in water together with substances diluted in water. Water contains almost all natural substances occurring in Earth's crust or admixtures and anthropogenic substances or pollutants. Amount and types of substances in natural waters may vary and they depend on their universally occurring in given environment, solubility and physicochemical processes shaping the transformations. Chemical composition of rivers, lakes and ground water changes significantly under the influence of natural factors such as chemistry of elements, weathering conditions or biological processes, and as well as a result of human activity. When performing environmental monitoring of tested ecosystem, in order to gather complete information, all ecosystem components have to be analysed. Field research including location and evaluation of research area with regard to geological aspect as well as land development should be taken into account as well as field and laboratory analysis including analyte forms in different environmental samples. The introduction of the metals adsorbed on suspension matter or other solid particles analysis into procedure of metal analysis in water is necessity and gives the possibility of receives information about concentration of metal forms.