

PRZEMYSŁAW NIEDZIELSKI, JERZY SIEPAK
Zakład Analizy Wody i Gruntów
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

ANALIZA SPECJACYJNA ARSENU, ANTYMONU I SELENU W WODZIE JEZIORA LEDNICKIEGO

WSTĘP

Oznaczenia zawartości metali ciężkich w środowisku wodnym mogą dawać dwojakie informacje: o naturalnych stężeniach metali wynikających z otoczenia geochemicznego (tło geochemiczne), bądź też sugerować oddziaływanie antropopresyjne. Sama zawartość metalu (zawartość ogólna) nie wskazuje procesów, w jakich metale uczestniczą w środowisku naturalnym, co za tym idzie nie informuje o ich rzeczywistej toksyczności, migracji, biodostępności czy kumulacji. Wyodrębnieniem form metali występujących w środowisku (specjacja) bądź jako zdefiniowanych związków chemicznych (specjacja indywidualna), bądź też jako grup czy klas związków (np. specjacja operacyjna) zajmuje się analiza specjacyjna (Bernhard 1986; Sobczyński, Siepak 1998).

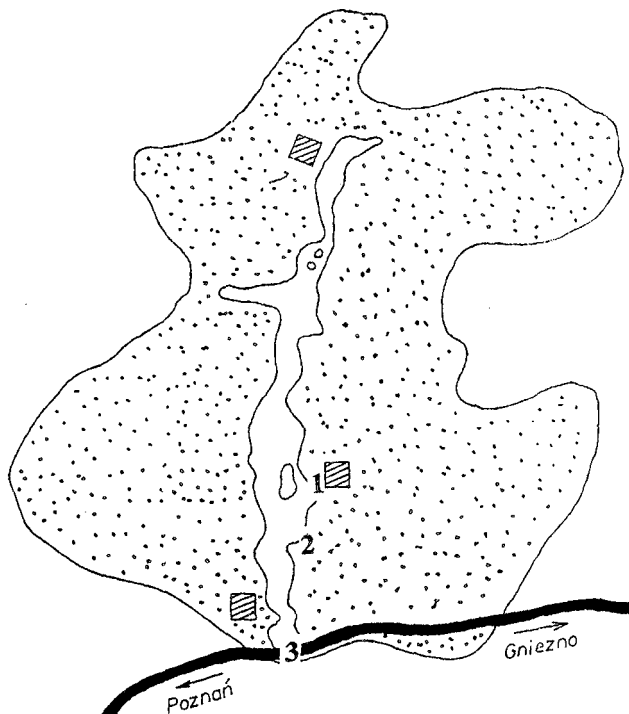
JEZIORO LEDNICKIE

Jeziro położone na terenie Lednickiego Parku Krajobrazowego, związanym z historycznymi początkami państwowości polskiej. Jest to akwen o powierzchni 350 ha, głębokości maksymalnej 15,0 m i średniej 7,2 m. Ma kształt znacznie wydłużony (7,3 km długości, 0,8 km szerokości i 22,3 km długości linii brzegowej). Zlewnia jeziora zbudowana z glin zwałowych i utworów piaszczysto-żwirowych jest niemal całkowicie użytkowana rolniczo. Charakterystyczna dla jeziora jest niewielka wymiana pozioma wody. Głównymi potencjalnymi źródłami zanieczyszczeń są spływy z obszarów rolniczych. Wody zbiornika należą do III klasy czystości (Jańczak 1997).

Jeziro jest akwenem o indywidualnych, odmiennych od innych jezior Wielkopolski mechanizmy zmian, sukcesji i ewolucji. Rynna jezioro powstała w wyniku ostatniego zlodowacenia. Jezioro charakteryzowało się dość wysokim, wyższym od innych jezior poziomem trofii, stabilnym przez tysiące lat. W ostatnim pięćdziesięcioleciu

obserwuje się gwałtowne zmiany trofii w kierunku hipertrofii przy systematycznym obniżaniu się poziomu lustra wody. Negatywne oddziaływania obszarów rolniczych i trasy komunikacyjnej mają wpływ na stan jeziora (Burchardt 1992).

Próbki do badań zostały pobrane w punktach oznaczonych na mapie (ryc. 1 wg. Burchardt).



Ryc. 1. Miejsce pobrania próbek wody (1, 2, 3 stanowiska pobierania próbek)

ARSEN, ANTYMON I SELEN W WODACH NATURALNYCH

Głównymi formami arsenu spotykanymi w wodach są arseniany (III), arseniany (V), metylo (kwas monometyloarsenowy MMAA) i dimetyloarseniany (kwas dimetyloarsenowy DMAA). W układzie As(III)/As(V) przeważają związki arsenu na wyższych stopniach utlenienia. Toksyczność arsenu maleje w szeregu: As(III) > As(V) > MMAA > DMAA > inne związki arsenoorganiczne (np. arsenobetaina). Antymon wykazuje znaczne podobieństwa do arsenu w zachowaniu i występowaniu w środowisku wodnym, szczególnie pod względem specjacji i dystrybucji. W wodach naturalnych dominują związki nieorganiczne selenu (IV) i (VI). Nieorganiczne związki selenu ulegają biochemicznym przemianom do związków organicznych w toni wodnej, te z kolei w osadach dennych ulegają redukcji do związków nieorganicznych (Dojlido 1995, Kabata-Pendias, Pendias 1993; Lambie 1996).

METODYKA OZNACZEŃ SPECJACYJNYCH

Oznaczenia były wykonywane metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (Niedzielski i in. 1996), przy operacyjnym rozróżnieniu form specjacyjnych. Oznaczenia przebiegały według następującego schematu (Niedzielski, Siepak 1998):

1. oznaczenie próbki wprost po pobraniu stosując przy generowaniu wodorków środowisko kwasu cytrynowego dla oznaczeń As (III) i Sb (III) i środowisko kwasu chlorowodorowego dla oznaczeń Se (IV),
2. oznaczenia {As (III) + As (V)}, {Sb (III) + Sb (V)}, {Se (IV) + Se (VI)} ze wspólnej próbki zredukowanej kwasem chlorowodorowym (1% v/v) w mineralizatorze mikrofalowym (530 W, 5 min),
3. oznaczenia ogólnej zawartości As, Sb, Se ze wspólnej próbki z dodatkiem mieszaniny kwasów azotowego (0,1% v/v) i chlorowodorowego (1% v/v) ogrzewanej w mineralizatorze mikrofalowym,
4. obliczenie zawartości metali na V (VI) stopniu utlenienia z różnicy wyników otrzymanych w punktach 2 i 1, oraz zawartości metali w związkach organicznych z różnicy wyników otrzymanych w punktach 3 i 2.

ANALIZA SPECJACYJNA PRÓBEK WÓD

Do oznaczeń specjacyjnych wybrano próbki wody o następujących wartościach pH i przewodnictwa elektrolitycznego oraz zawartościach makroskładników:

Tabela 1.

Parametry fizykochemiczne wody Jeziora Lednickiego (maj 1998)

Próbka	przew μS/cm	pH	NO ₃ mg/L	Cl mg/L	PO ₄ mg/L	SO ₄ mg/L	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L
stanowisko: 1	833	8,12	1,08	84	nw	223	17	6,5	115	26,7	nw	nw
2	832	8,20	1,19	80	nw	215	16,5	6,7	114	27,0	nw	nw
3	826	7,70	0,86	83	nw	207	17	6,2	114	26,3	nw	nw

nw — poniżej granicy wykrywalności

Oznaczenia wykonano za pomocą chromatografii jonowej (aniony) i płomieniowej spektrometrii absorpcyjnej/emisyjnej (kationy). Próbki pobierane były z przybrzeżnej warstwy powierzchniowej w okresie wiosennego mieszania wód, oznaczenia wykonano niezwłocznie po pobraniu próbek.

Tabela 2.

Specjacja arsenu, antymonu i selenu w wodzie Jeziora Lednickiego (maj 1998)

Próbka	As				Sb				Se			
	III	V	org	suma	III	V	org	suma	IV	VI	org	suma
ng/mL												
stanowisko: 1	0,85	0,35	0	1,20	0,25	0,05	0	0,30	pon. 0,15	pon. 0,15	0,20	0,20
2	0,95	0,15	0	1,10	0,25	0,05	0,10	0,40	pon. 0,15	pon. 0,15	0,15	0,15
3	0,90	0,20	0,10	1,20	0,20	0,20	0	0,40	pon. 0,15	0,15	0,05	0,20

Dla wszystkich wykonywanych oznaczeń przyjęto granice oznaczalności 0,15 ng/ml przy minimalnym odchyleniu standardowym 0,05 ng/ml. W tabeli 2 granice oznaczalności podawano przy wielkościach oznaczanych, wartość zerową przy wielkościach pochodzących z obliczeń. Należy zaznaczyć, że wartości poniżej 0,15 (3s) mają charakter orientacyjny i mogą być obarczone błędem.

PODSUMOWANIE

Oznaczone zawartości metali są znacznie niższe, niż dopuszczalne nawet dla wody konsumpcyjnej, odpowiednio 50 i 10 ng/ml dla As i Se, lub według wytycznych WHO odpowiednio 10, 5 i 20 ng/ml dla As, Sb i Se (Zerbe). Niestety brak odnośników literaturowych do wcześniejszych badań nie pozwala określić, na ile zawartość metali i ich specjacja kształtowały się w wyniku procesów naturalnych, a na ile zdeterminowane są one antropopresją.

W przypadku oznaczeń arsenu przeważała jego forma na (III) stopniu utleniania, zaobserwowano jednak obecność zarówno związków na (V) jak i dla jednej próbki (3) niewielkiej ilości arsenu związanego z materią organiczną.

Antymon występował na (III) stopniu utleniania, w próbce (3) pojawiły się znaczące ilości antymonu (V), a w próbce (2) również związanego z materią organiczną.

Selen występował niemal wyłącznie w połączeniu ze związkami organicznymi, w próbce (3) można stwierdzić znaczną ich mineralizację do Se (VI).

Oznaczenia specjacyjne arsenu, antymonu i selenu w badanych wodach nie dają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o nasilenie antropopresji na badane akwenty. Wobec braku wcześniejszych badań wymagany jest długookresowy monitoring specjacyjny metali ciężkich w wodach z terenów Lednickiego Parku Krajobrazowego, który może dać obraz procesów zachodzących w zbiornikach wodnych.

LITERATURA

- Bernhard M. red.
1986 The importance of Chemical „Speciation” in Environmental Processes, Springer-Verlag.
- Burchardt L.,
1992 Problemy zanieczyszczenia i ochrony wód powierzchniowych-dzisiaj i jutro, red. Kraska M. et al., Wyd. UAM, 25 – 34.
- Dojlido J. R.
1995 Chemia wód powierzchniowych, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- Jańczak J.
1997 Zmiany jakości wody jezior..., Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.
1993 Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa.
- Lamble K. J., Hill S. J.,
1996 Anal. Chim. Acta, 334, 261 – 273.

- Niedzielski P., Barankiewicz D., Siepak J.
1996 *Ekologia i Technika*, 3, 23 – 28.
- Niedzielski P., Siepak J.
1998 *Analiza specjacyjna metali*, Wyd. UAM 47 – 66.
- Sobczyński T., Siepak J.
1998 *Analiza specjacyjna metali*, Wyd. UAM 67 – 78.
- Zerbe J., Nawrocki J., Biłozor S.
1998 *Zaopatrzenie w wodę miast i wsi*, red. Sozański M. M., 171 – 182.

SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC, ANTIMONY AND SELENIUM IN LEDNICA LAKE WATER

Summary

The paper describes the results of determination of different forms arsenic, antimony and selenium present in lakes water (As, Sb (III), As, Sb (V), Se (IV) and their organic forms). The studies of speciation analysis of ultratrace metal concentrations determined by hydride generation atomic absorption spectrometry give the imagination of processes are proceeding in water environment.

THE EXPLANATION OF FIGURE

Fig. 1. Places of sampling