

Mgr inż. Agnieszka Jancewicz

Analiza specjacyjna ołowiu w środowisku wodnym zbiornika Włocławek

STRESZCZENIE

Analiza specjacyjna jest to proces prowadzący do identyfikacji i/lub ilościowego oznaczenia jednej lub wielu form chemicznych danego pierwiastka w próbce. Mobilność, biodostępność, ewentualna toksyczność oraz kumulacja pierwiastków zależy od formy chemicznej w jakiej są do środowiska wprowadzane i w jakiej formie w nim występują. Ołów w środowisku wodnym występuje głównie w postaci nieorganicznej, w formie zaadsorbowanej na cząsteczkach zawiesiny lub w osadzie dennym.

Ołów i wszystkie jego związki chemiczne, zwłaszcza organiczne są toksyczne dla organizmów żywych. Może on oddziaływać niekorzystnie nawet w zakresie bardzo niskich stężeń, ponieważ ulega kumulacji w organizmach. Z tego powodu ołów i jego związki znalazły się na liście substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej Ramowej Dyrektywy Wodnej (2000/60/WE). Komisja Toksykologii Środowiskowej PAN umieściła ołów na 6 miejscu zagrożeń środowiskowych.

Zbiornik Włocławek powstał w 1970 roku jako efekt przegrodzenia Wisły na 674,85 km biegu rzeki. Został wybudowany jako pierwszy i na razie jedyny z projektowanej Kaskady Dolnej Wisły. Zbiornik ten ma głównie znaczenie energetyczne. Jest zbiornikiem typowo dolinnym, wąskim i długim, o mało urozmaiconych brzegach. Jest on największym pod względem powierzchni i drugim, co do objętości, zbiornikiem zaporowym w Polsce. Pojemność wyjściowa wynosiła 408 mln m³, przy rzędnej normalnego piętrzenia 57,3 m n.p.m. Do tej pory przybyło 45 mln m³ osadów, tempo zamulania szacuje się na 1,7 mln m³/rok.

W niniejszej pracy zbadano występowanie ołowiu w środowisku wodnym zbiornika Włocławek, określono jego specjację, a także zbadano przemiany występowania różnych jego form pod wpływem zmian środowiska wodnego. Szczególną uwagę zwrócono na bardzo toksyczne organiczne związki ołowiu.

Opracowano metodykę oznaczania zawartości organicznych związków ołowiu w próbkach wód i osadów dennych. Do oznaczania wybrano najbardziej znane i występujące w środowisku związki: tetraetylołów, trietylołów oraz trimetylołów. Organiczne związki ołowiu oznaczono techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. W opracowanej metodyce przygotowanie próbek do analizy obejmowało ich równoczesną ekstrakcję do rozpuszczalnika organicznego oraz derywatyzację form jonowych z wykorzystaniem (tetra)n-propyloboranu sodu przy pH 4,5. Własne rozwiązania metodyczne zostały wykorzystane przy realizacji niniejszej pracy do oznaczania organicznych związków

ołowiu w próbkach naturalnych oraz w ramach badań laboratoryjnych dotyczących oceny przemian tych związków w środowisku wodnym.

Przeprowadzono również badania mające na celu modyfikację schematu trójetapowej ekstrakcji sekwencyjnej (SM&T), wykorzystywanej do frakcjonowania osadów dennych. Badanie wykonano z zastosowaniem fal ultradźwiękowych, które mają zdolność rozbijania cząstek osadu dennego, zwiększając powierzchnię kontaktu roztworu ekstrahenta z próbką. Przeprowadzone badania pozwoliły na skrócenie czasu frakcjonowania z 51 godzin do około 3,5 godziny.

Badania terenowe obejmowały różne elementy środowiska wodnego zbiornika Włocławek i dostarczyły informacji na temat poziomów stężeń występowania ołowiu w wodach, osadach oraz wybranych gatunkach flory i fauny zbiornika.

W celu poznania wpływu zmian środowiskowych takich jak temperatura, odczyn oraz zahamowanie procesów biologicznych na występowanie różnych form ołowiu w osadach dennych przeprowadzono badania laboratoryjne z wykorzystaniem wody i osadu dennego pobranych ze zbiornika Włocławek. Zmiany warunków środowiskowych polegały na modyfikacji pH, inkubacji próbek w różnych temperaturach oraz na zahamowaniu procesów biologicznych poprzez dodanie HgCl_2 . Zbadano również procesy rozkładu, sorpcji i desorpcji organicznych związków ołowiu w układzie woda – osad.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stężenie ołowiu w wodach powierzchniowych zbiornika Włocławek było niskie, charakterystyczne dla wód niezanieczyszczonych. W większości badanych wód dominował ołów zaadsorbowany na cząsteczkach zawiesiny, który jest dominującą formą ołowiu w wodach naturalnych. Zawartość ołowiu w osadach dennych zbiornika Włocławek była bardzo zróżnicowana, a największą zmiennością charakteryzowały się osady pobrane z powierzchniowej warstwy osadu o miąższości do 10 cm, pozostające w ciągłym kontakcie z wodą. Frakcjonowanie osadów dennych pozwoliło na ilościowe oznaczenie ołowiu: wymiennego i związanego z węglanami, związanego z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, związanego z materią organiczną oraz związanego z minerałami. Ołów zawarty w osadach dennych zbiornika Włocławek występował głównie w formie unieruchomionej - frakcja IV związana z minerałami. Stwierdzono występowanie silnej dodatniej korelacji liniowej pomiędzy całkowitą zawartością ołowiu, a frakcją ołowiu związanego z minerałami. Wśród frakcji mobilnych największy udział miał ołów związany z materią organiczną, a jego zawartość zależała od stężenia związków organicznych w osadzie.

Na podstawie badań laboratoryjnych stwierdzono, że najbardziej podatne na zmiany warunków środowiska (pH, T, procesy biologiczne) są frakcje I – wymienna i związana z węglanami oraz III - związana z materią organiczną. Organiczne związki ołowiu są nietrwałe w środowisku wodnym, spośród trzech badanych najtrwalszy okazał się trimetylołów. Najbardziej podatny na

kumulację w osadach okazał się tetraetylołów, natomiast pochodne jonowe ulegały kumulacji w minimalnym stopniu.

14.05.2013.