Badanie zawartości i wpływu wybranych elementów chemicznych na czystość wody w rzekach

Exploration of the content and influence of selected chemical elements on water purity in rivers

Autor: Oleksandra Yunova, wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska

Korespondencja: [268953@student.pwr.edu.pl](mailto:268953@student.pwr.edu.pl)

Słowa kluczowe: metoda „ICP-OES”, pierwiastki chemiczne, korelacja pierwiastków, Odra

1. Abstrakt

Celami są pobranie i przygotowanie próbki wody, zmierzenie stężenia pierwiastków chemicznych w tych próbkach, zrozumienie czy istnieje zależność stężenia pierwiastku od miejsca pobrania wody, wywnioskowanie na jakim poziomie czystości znajduje się woda.

Metoda badań to „ICP-OES”, gdzie plazma indukcyjna wzbudzona, wzbudza pierwiastki w granicach ich wykrywalności. Obliczenia i analiza danych w programie „STATISTICA”.

Wyniki wstępne: Po badaniu okazało się, że stężenie każdego z pierwiastków mieści się w granicach dopuszczalnego. Zależności między miejscem pobrania wody i stężeniem pierwiastka nie wykryto.

2. Wstęp

Bardzo ważnym przedmiotem badawczym w dziedzinie ochrony środowiska jest woda rzek i jej skład. Celem tej pracy jest badanie zawartości konkretnych pierwiastków w wodzie – Niklu (Ni), Boru (B), Siarki (S), a także skupienie się na ich wpływie na czystość wody, mikroflorę i środowisko (Kuliński i in., 2018).

Do badania wybrano rzekę, która jest jedną z największych w Polsce- Odra. Choć i rzeka przepływa na terenie innych Państw, takich jak Niemcy, Czechy, mimo tego większa część znajduje się w Polsce (powierzchnia obejmuje 106 056 km²). Odra też będzie bardzo ciekawym obiektem badawczym, z tego powodu, że latem (lipiec) 2022 roku była zanieczyszczona toksycznymi odpadami (Absalon i in., 2023) i została wzbroniona do wykorzystania w celach gospodarczych. Jednym ze skutków skażenia wody jest też masowe śnięcie ryb w rzece. Przyczyna zanieczyszczeń dotychczas nie jest dokładnie oznaczona. Stan wiedzy z publikacji wolno dostępnych na temat zanieczyszczenia Odry po wypadku jest niski, dlatego ta praca będzie miała wyjątkowe i bardzo ważne znaczenie.

W Polsce aktualny jest obowiązek badania czystości wody rzek w zakresie fizykochemicznym i biologicznym, co daje pewną wiedzę o ekologii kraju (Szklarek i in., 2021). Ze źródeł wiadomo, że tylko około 10% rzek charakteryzuje się wysoką czystością i ma dobry stan. Natomiast 30% rzek przypisuje się zły stan i duże zanieczyszczenia. Dla tego celem przeprowadzonego badania jest zdefiniowanie czystości wody (zakwalifikowanie do pewnej grupy odnośnie do tej charakterystyki) oraz wyliczenie zawartości badanych pierwiastków odnośnie do całościowego składu badanej próby. Na koniec też chcemy sprawdzić obecność (lub brak) korelacji między stężeniami pierwiastków a miejscem pobrania wody.

3. Materiały i metody

3.1.Pobranie badanego materiału:

W badaniu było wykorzystano próbkę wody, pobraną z Odry, Przystań Szczytnicka, Wrocław. Punkt pobrania znajduje się obok Bulwaru Politechniki Wrocławskiej Rektora Stanisława Kulczyńskiego. Koordynaty: 51,066⸰N; 17,057⸰E. Dodatkowo zaznaczono te miejsce czerwoną pinezką na mapie (Rysunek 1) umieszczonej poniżej:

Obraz zawierający mapa, tekst, atlas

Opis wygenerowany automatycznie

*Rysunek 1. Miejsce pobrania wody*

Skorzystamy dodatkowo z danych próbek wody moich kolegów, aby przeprowadzić badanie korelacji między próbką wody i miejscem pobrania. Takich próbek „dodatkowych” mamy 31, pobrane one są z różnych miejsc Wrocławia. Natomiast za pomocą naszej głównej próbki (dalej próba №5), opisanej powyżej, my sprawdzimy czystość wody w miejscu, gdzie ją pobraliśmy.

3.2. Badanie w laboratorium, metoda stosowana:

Badania próbek wody przeprowadziliśmy w jednym z laboratoriów akredytowanych Politechniki Wrocławskiej - Laboratorium Chemiczne Analiz Wielopierwiastkowych.

Do badania zawartości w wodzie poszukiwanych pierwiastków chemicznych było wybrano metodę „ICP-OES” (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) która głównie polega na wykorzystaniu promieniowania elektromagnetycznego wysyłanego przez próbki, które poddane procesom wzbudzenia (w większości przez źródła termiczne). W badaniu wykorzystamy plazmę indukcyjnie wzbudzoną (Mortada i in., 2022), która z kolei wzbudza większość pierwiastków chemicznych zawartych w wodzie, przy ich granicach wykrywalności, w jednym czasie.

3.3. Przygotowanie próbek:

Aby przeprowadzić badanie, trzeba przygotować próbki, które potem będą włożone do aparatu. W metodzie „ICP-OES” korzystamy z próbek jednorodnych, płynnych i klarownych. Zaletą jest to, że woda pobrana do badania już ma ciekły stan skupienie, ale dodatkowo musimy przeprowadzić stabilizację kwasem. W tym celu wykorzystaliśmy roztwór 0,5 % HNO3.

Nasze próbki charakteryzowały się stałą objętością 20 ml. Leć każda miała różne stężenie kwasu. Dokładne ilości substancji zawartych w naszych próbkach opisane są w tabeli umieszczonej poniżej (Tabela 1). Chcemy sporządzić krzywą wzorcową, do której też potrzebny nam jest tak zwany „Punkt odniesienia”. Nim występuję wzorzec pierwiastkowy, który rozcieńczyliśmy wodą i dodatkowo zakwaszaliśmy roztworem kwasu azotowego (0,5 % NHO3)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Stężenie | | | | |
| 0 | 0,1 | 1 | 10 | 100 |
| HNO3 (ml) | 0,1 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,1 |
| Woda (ml) | 19,9 | 17,91 | 17,91 | 17,91 | 17,9 |
| Wzorzec pierwiastkowy (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

*Tabela 1. Skład próbek*

Metoda wyciągania wniosków polega na badaniu widma spektralnego, dlatego, że natężenie linii pierwiastka na widmie jest miarą stężenia tego pierwiastka w próbkach.

4. Wyniki

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | S | B | Ni |
| 1 | 31,023±0,219 | 0,022±0,000 | 0,022±0,000 |
| 2 | 29,963±1,111 | 0,013±0,001 | 0,025±0,024 |
| 3 | 31,059±1,364 | 0,015±0,002 | 0,020±0,018 |
| 4 | 30,860±1,157 | 0,144±0,058 | 0,043±0,023 |
| 5 | 40,842±0,994 | 0,125±0,022 | 0,070±0,092 |
| 6 | 31,673±0,255 | 0,012±0,004 | 0,054±0,043 |
| 7 | 28,751±1,083 | 0,091±0,060 | 0,034±0,007 |
| 8 | 28,155±0,358 | 0,123±0,014 | 0,040±0,039 |
| 9 | 26,508±0,365 | 0,015±0,007 | 0,044±0,006 |
| 10 | 39,761±0,957 | 0,189±0,055 | 0,041±0,051 |
| 11 | 27,377±0,662 | 0,019±0,003 | 0,021±0,013 |
| 12 | 28,247±0,107 | 0,015±0,006 | 0,010±0,003 |
| 13 | 25,684±0,829 | 0,103±0,023 | 0,020±0,000 |
| 14 | 28,067±1,185 | 0,005±0,002 | 0,187±0,148 |
| 15 | 29,507±0,592 | 0,007±0,003 | 0,087±0,086 |
| 16 | 29,060±0,458 | 0,019±0,015 | 0,032±0,019 |
| 17 | 25,943±0,725 | 0,143±0,043 | 0,058±0,018 |
| 18 | 25,769±1,007 | 0,062±0,055 | 0,049±0,031 |
| 19 | 18,885±0,179 | 0,239±0,080 | 0,060±0,050 |
| 20 | 21,655±0,393 | 0,260±0,092 | 0,060±0,008 |
| 21 | 18,699±1,147 | 0,204±0,095 | 0,032±0,012 |
| 22 | 18,965±0,365 | 0,254±0,050 | 0,053±0,055 |
| 23 | 19,872±0,801 | 0,263±0,029 | 0,024±0,028 |
| 24 | 18,584±0,612 | 0,867±0,205a | 0,033±0,025 |
| 25 | 18,944±0,267 | 0,458±0,028 | 0,031±0,004 |
| 26 | 18,493±0,201 | 0,339±0,014 | 0,031±0,012 |
| 27 | 18,584±0,609 | 0,256±0,015 | 0,050±0,005 |
| 28 | 19,391±0,628 | 0,251±0,014 | 0,034±0,018 |
| 29 | 19,801±0,369 | 0,244±0,016 | 0,041±0,022 |
| 30 | 21,704±0,837 | 0,216±0,019 | 0,048±0,040 |
| 31 | 25,838±1,016 | 0,215±0,008 | 0,034±0,022 |
| 32 | 25,660±0,782 | 0,271±0,076 | 0,029±0,022 |

*Tabela 2. Stężenia pierwiastków w badanych próbkach*

Wszystkie wyniki podane w jednostce [mg/L]. Stężenie siarki, która w naszym ćwiczeniu występuje jako makro-pierwiastek, musiałoby być podane procentowo [%], ale przez to, że ono nie było bardzo wysokie zdecydowano jego jednostkę też podać w [mg/L].

4.1. Analiza rozkładu danych:

Otrzymane wartości stężeń badanych pierwiastków poddajemy analizie statystycznej. Jak już było powiedziano w części wstępnej, chcemy dowiedzieć się czy występuje między miejscem pobrania wody i pierwiastkami pewna zależność. Także jednym z punktów celowych naszych obliczeń jest badanie korelacji między samymi pierwiastkami i ich stężeniami.

Do tego skorzystaliśmy z programu "STATISTICA". Jednym z pierwszych etapów było sprawdzenie czy nasz rozkład jest normalny. Tu przeprowadziliśmy takie testy jak ANOVA oraz Shapiro-Wilka. I jak okazało się z wyników- nasz rozkład nie jest normalny. W przeciwnym przypadku moglibyśmy sprawdzić, czy wariancje są jednorodne, potem przeprowadzić test F analizy wariancji oraz test post-hoc. Ale tych czynności nie robimy, przez to, że rozkład jest nienormalny.

Natomiast zastosowaliśmy do naszych danych test Kruskala-Wallisa, w którym porównaliśmy nasze zmienne dla wszystkich grup. Po otrzymaniu wyników zauważyliśmy, że stężenie boru w miejscu 24 podświetliło się na czerwono, co oznacza, że program zauważył pewną zależność w tym punkcie. W tabelce tą pozycję oznaczyliśmy indeksem górnym - literką 'a'. Chociaż i mamy punkt, który może wykazywać możliwą zależność stężenia pierwiastka boru od wody, nie jest nam tego wystarczająco, aby to stwierdzić. Potrzebowalibyśmy przynajmniej kilka takich punktów, aby to mogło oznaczać pewną zależność. Oczywiście możemy stwierdzić, że stężenie B w tej próbie jest bardzo wysokie, i prawie dochodzi do granicy dopuszczalności (Bodzek i Tomaszewska).

Ostatnim z przeprowadzonych testów był test korelacyjny w którym poszukiwaliśmy zależności stężenia pierwiastków między sobą. W tym teście porównywaliśmy wartości współczynników Persona, otrzymane z naszych danych, za pomocą programu. W tej części pod uwagę wzięto tylko pomiary 1-6.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | S | B | Ni |
| S | 1,000000 | 0,470395 | 0,400815 |
| B | 0,470395 | 1,000000 | 0,142924 |
| Ni | 0,400815 | 0,142924 | 1,000000 |

*Tabela 3. Współczynniki Persona naszych próbek badanych*

Z wartości naszych odczynników można odczytać, że kiedy choć stężenie jednego pierwiastka wzrasta, to stężenie innych też wzrośnie - są po prostu zbieżne. To nazywa się dodatnią korelacją. To możemy wnioskować z tego, że nie mamy żadnych wartości ujemnych. W przypadku B do Ni korelacja jest bardzo słaba. Natomiast w odniesieniu tych pierwiastków do S - występuje dostateczna korelacja. Nie mamy żadnych wyników powyżej 0,5.

4.2. Zawartość pierwiastków w naszej próbie:

W tym punkcie chcemy przejrzeć się naszej głównej próbie (№5) którą pobraliśmy z Odry.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Wyniki | S | B | Ni |
| 5 | 40,842±0,994 | 0,125±0,022 | 0,070±0,092 |

Od 25 czerwca 2021 r. Minister Infrastruktury określił w rozporządzeniu dopuszczalne stężenia pierwiastków w wodzie w rzekach. Potwierdzenie tych danych można znaleźć na stronie gov.pl we wkładce „Badania Odry”. Porównując nasze wyniki z podanymi na stronie możemy stwierdzić, że Ni i jego związki mogą mieć maksymalnie dopuszczalne stężenie 34 mg/L. W naszym wypadku zawartość Ni jest bardzo mała i oczywiście zmieszczą się w granicach. Siarczanów może być maksymalnie około 79,8 mg/L. Nasza liczb jest trochy przybliżona, ale i tal mieści się w dozwolonym przedziale. Porównując stężenie S w innych miejscach, można też zauważyć, że stężenie tego pierwiastku jest największe w naszej próbie, niż w 31 innych. Siarczany nie są bardzo dobrym składnikiem wód, oni mają wpływ na nasze zdrowie, a także na powierzchnie kontaktujące z wodą. Stężenie B też mieści się w granicach dopuszczalności- około 1 mg/L (Bodzek i Tomaszewska).

5. Wnioski

1. Wnioskować można, że czystość wód w miejscu pobieranie próbki znajduje się na dopuszczonym poziomie. Ale także nie możemy powiedzieć, że te wody są czyste, z dwóch powodów. Zbadaliśmy tylko 3 pierwiastki i jest trudno w tym momencie potwierdzić, że woda jest czysta. Trzeba dodatkowo sprawdzić stężenia innych pierwiastków i związków – Sodu, Chloru, Kadmu i innych. Też wniosek ostateczny zmożemy zrobić, wiedząc poziom pH wody, jej temperaturę, poziom tlenu rozpuszczonego, wygląd zewnętrzny, etc. Drugim powodem jest to, ze nawet z tych danych co mamy, na przykład ilość S, chcielibyśmy spodziewać trochy lepszych wyników, bardziej przybliżonych do normalnych.

2. Zależności stężenia pierwiastków od miejsca pobrania wody nie wykryto, ale możemy stwierdzić, że zachodzi pewna korelacja między pierwiastkami, choć i nie jest ona wysoka czy nawet idealna.

3. W danym czasie woda z Odry jest wzbroniona do picia czy wykorzystania do celów gospodarczych, i nawet jak mamy niezłe wyniki, to tylko wyniki trzech badanych pierwiastków w jednym miejscu, w jednym czasie. Dla ustalenia dokładnych przyczyn zanieczyszczenia wody musielibyśmy zastosować metody monitoringu oraz biomonitoringu. Przeanalizować więcej prób z różnych miejsc, i przy tym dla wszystkich możliwych pierwiastków, które są wykrywalne naszą metodą, oraz innych pierwiastków inną wybraną metodą.

6. Literatura:

* Szklarek i in., 2021 - Comparing ecotoxicological and physicochemical indicators of municipal wastewater effluent and river water quality in a Baltic Sea catchment in Poland.
* Absalon i in., 2023 - Detection of changes in the hydrobiological parameters of the Oder River during the ecological disaster in July 2022 based on multi-parameter probe tests and remote sensing methods.
* Jaskuła i Sojka, 2022 - Assessment of spatial distribution of sediment contamination with heavy metals in the two biggest rivers in Poland.
* Kuliński i in., 2018 - Anomaly of total boron concentration in the brackish waters of the Baltic Sea and its consequence for the CO2 system calculations.
* Mortada i in., 2022 - Ekstrakcja punktu zmętnienia połączona z ekstrakcją wsteczną do specjacji nieorganicznego wanadu w wodzie i oznaczania całkowitego wanadu w próbkach żywności metodą ICP-OES.
* Bodzek i Tomaszewska - Bor w wodach naturalnych i jego usuwanie z wykorzystaniem metod membranowych.