

# METODYCZNE ASPEKTY POBIERANIA PRÓBEK OPADÓW DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH

Anna Degórska, Urszula Białoskórska, Dorota Typiak-Nowak

**Degórska A., Białoskórska U., Typiak-Nowak D. 2011:** Metodyczne aspekty pobierania próbek opadów do oznaczania zawartości metali ciężkich (*Methodological aspects of precipitation sampling for heavy metals content investigation*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego, Vol. 12, s. 21–29, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

**Zarys treści:** W niniejszym artykule przedstawiono rezultaty eksperymentu, w którym porównano wyniki pomiarów zawartości metali ciężkich w próbkach opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew, uzyskane dzięki zastosowaniu dwóch metod pobierania próbek na leśnej powierzchni badawczej – w Puszczy Boreckiej.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, opad atmosferyczny, opad podkoronowy, spływ po pniach.

**Key words:** heavy metals, precipitation, throughfall, stemflow.

Anna Degórska, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, e-mail: anna.degorska@ios.edu.pl

Urszula Białoskórska, Dorota Typiak-Nowak, Instytut Ochrony Środowiska, Diabla Góra, e-mail: puszcza.borecka@ios.edu.pl

## 1. Wprowadzenie

Na Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka, należącej do Instytutu Ochrony Środowiska, od lat badana jest w opadach atmosferycznych – oprócz zawartości głównych jonów – zawartość metali ciężkich. Przeprowadzono szereg eksperymentów metodycznych, które potwierdziły zdolność metali ciężkich do osiadania na ściankach naczyń, w których zbierane są próbki (zwłaszcza naczyń polietylenowych). Z doświadczenia wynika, że szczególnie podatne na osiadanie są: arsen, kadm, ołów i miedź. Z tego względu na Stacji stosowany jest osobny kolektor opadu atmosferycznego, którego części stykające się z próbkami wykonane są ze szkła, próbki nie są przelewane do butelek transportowych, a przed wykonaniem oznaczenia – zakwaszane, by przeprowadzić do roztworu wszystkie metale ciężkie w nich zawarte.

Zdobyte doświadczenia przełożono na badania zawartości metali ciężkich w próbkach opadów zbieranych na leśnej powierzchni badawczej – opadów podkoronowych i spływów po pniach. W tym celu przygotowano eksperyment, w ramach którego porównano wyniki uzyskane przy zastosowaniu dwóch metod pobierania próbek, opisanych w dalszej części artykułu.

## 2. Metody pobierania i próbek opadów na terenie leśnym do oznaczania zawartości metali ciężkich

Na potrzeby eksperymentu w pobliżu stanowisk do pobierania rutynowych próbek opadu podkoronowego i spływu po pniach drzew, na V powierzchni badawczej Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka zorganizowano dodatkowe stanowiska pomiarowe:

– trzy stanowiska do zbierania próbek opadu podko-

ronowego do oznaczania zawartości metali ciężkich, w miejscach reprezentujących typowy drzewostan dla tej powierzchni,  
– trzy stanowiska do zbierania spływu po pniach świerka, grabu i dębu do oznaczania zawartości metali ciężkich.

W roku 2006 opracowano i wdrożono metodykę pobierania próbek opadów do oznaczania zawartości metali ciężkich na terenie lasu i przeprowadzono pierwsze serie porównawcze oznaczeń metali ciężkich dla próbek pobieranych nową metodą i metodą standardową, wykorzystywaną do pobierania próbek opadów do oznaczania głównych jonów oraz pH i przewodności. Prace kontynuowano w 2007 roku.

W tabeli 1 zestawiono podstawowe informacje o obydwu metodach.

Tab. 1. Metody stosowane do pobierania próbek opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew

Tab. 1. *Methods used for throughfall and stemflow samples collection*

<b>Metoda I – Standardowa</b> <i>Method I – Standard</i>	<b>Metoda II – Specjalna dla metali ciężkich</b> <i>Method II – Special for heavy metals</i>
próbki opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew zbierane do <b>naczyń polietylenowych</b> (butelka + lejek)	próbki opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew zbierane do naczyń szklanych (butelka + lejek)
próbki tygodniowe opadów podkoronowych i spływów po pniach zlewane do miesięcznych	próbki miesięczne opadów podkoronowych próbki tygodniowe spływów po pniach zlewane do miesięcznych
po zebraniu i określeniu ich masy/objętości przelewane do butelek transportowych	po zebraniu i określeniu ich masy/objętości <b>zakwaszane HCl</b> (10 ml kwasu HCl 1+1 na 1 kg zebranej próbki). <b>Zakwaszoną próbkę mieszano i odstawiano na ok. 24 godziny</b> , po zamieszaniu przelewane do butelek transportowych
przechowywane w chłodnym miejscu do czasu wykonania analizy	przechowywane w chłodnym miejscu do czasu wykonania analizy
oznaczenia wykonywane metodą ICP-AES	oznaczenia wykonywane metodą ICP-AES

Metodę stosowaną do pobierania próbek opadów do oznaczania zawartości metali ciężkich wyróżnia stosowanie szklanych naczyń i zakwaszanie pobranych próbek. Ma to zapobiec osiadowaniu metali na ściankach naczyń, co może prowadzić do zaniżania wyników oznaczania metali ciężkich (gdyby analizować pod kątem obecności metali ciężkich próbki zbierane rutynowo – do polietylenowych naczyń).

Pierwszą część eksperymentu przeprowadzono w okresie czerwiec–październik 2006, drugą w okresie maj–wrzesień 2007.

### 3. Porównanie wyników zawartości metali ciężkich w próbkach pobieranych różnymi metodami

Priorytet w badaniach miały następujące metale ciężkie: kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb) i cynk (Zn).

Porównano wyniki uzyskane w próbkach zbieranych pod różnymi gatunkami drzew oraz uśrednione (jako średnia ważona po objętości próbek) dla drzewostanu powierzchni badawczej. Posłużono się „współczynnikiem odzysku” stanowiącym stosunek stężenia danego metalu w próbkach zakwaszonych na Stacji do stężenia w próbkach, które nie były zakwaszone. Wartość tego współczynnika dla danego składnika zbliżona do 1 oznacza, że w obu przypadkach uzyskano niemal jednakowe wyniki, a zatem dla oznaczenia tego składnika nie ma konieczności zakwaszania próbek. Wartość współczynnika większa od 1 oznacza, że zakwaszenie próbek pozwoliło na przeprowadzenie do badanego roztworu metali, które osiadły na ściankach naczyń.

#### 3.1. Opady podkoronowe

W tabeli 2 zestawiono wyniki pomiarów zawartości metali ciężkich w opadach podkoronowych, uzyskane w ramach eksperymentu w 2007 roku – pod poszczególnymi gatunkami drzew i uśrednione dla drzewostanu.

Zawartości metali ciężkich w próbkach zebranych pod poszczególnymi gatunkami drzew różniły się między sobą w poszczególnych miesiącach. Trudno jednak dopatrzeć się jednoznacznej prawidłowości, która pozwoliłaby wskazać gatunek drzewa, pod którym zebrane próbki charakteryzowałyby się największą zawartością metali ciężkich.

Zawartości metali ciężkich w próbkach zebranych pod poszczególnymi gatunkami drzew różniły się między sobą w poszczególnych miesiącach. Trudno jednak dopatrzeć się jednoznacznej prawidłowości, która pozwoliłaby wskazać gatunek drzewa, pod którym zebrano

Tab. 2. Zawartość metali ciężkich w próbkach opadów podkoronowych, 2007  
 Tab. 2. Heavy metals content in throughfall samples, 2007

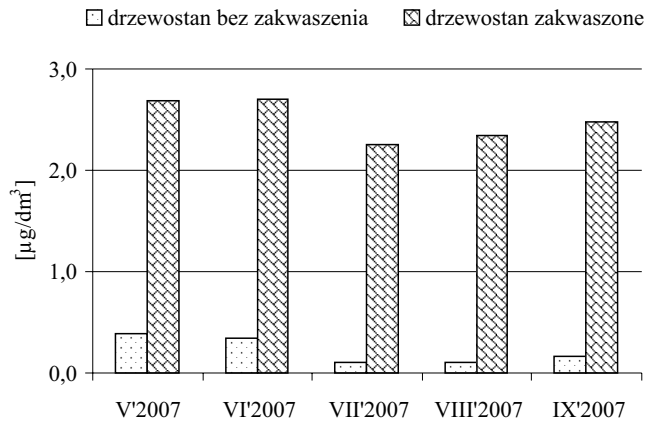
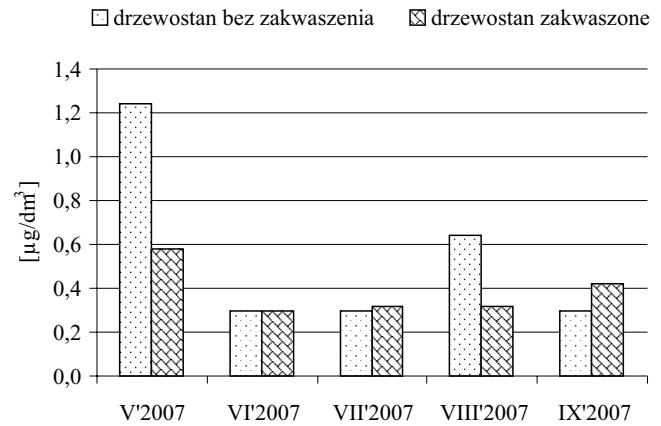
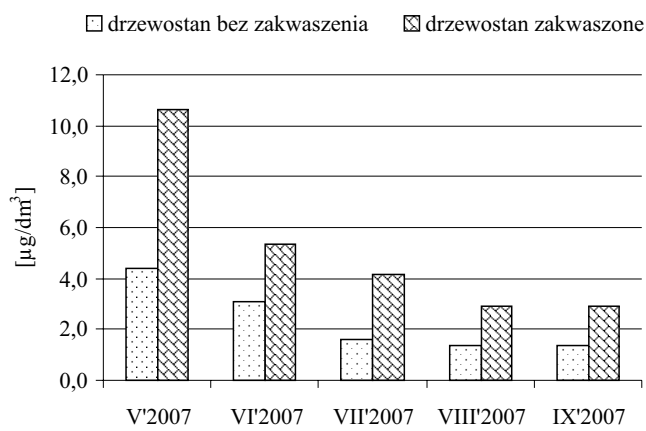
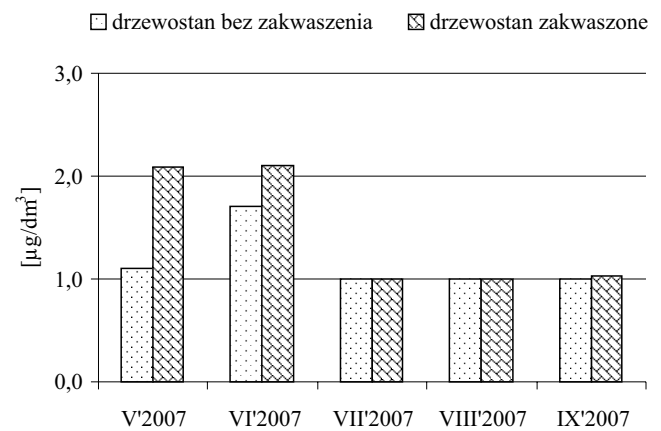
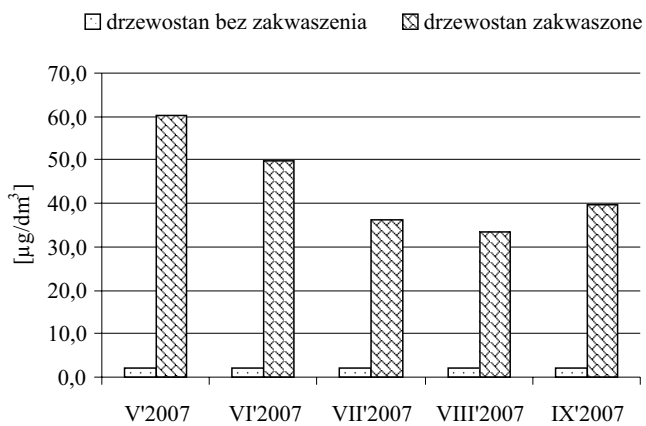
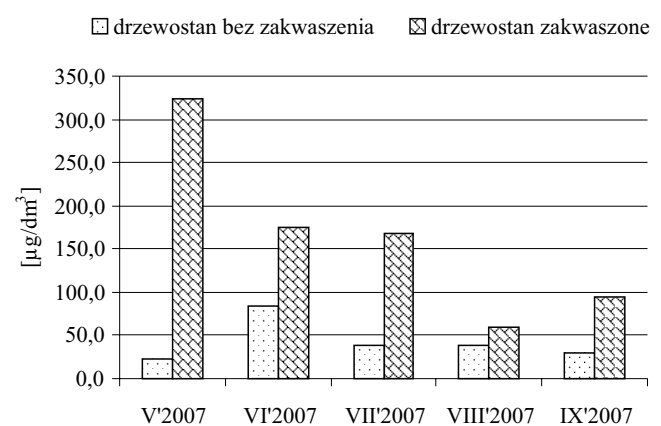
Miesiąc/ Month	Stężenie/Concentration		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	Rodzaj próbki/Type of sample							
V 2007		drzewostan	0,4	1,2	4,4	1,1	2	22,9
	zakwaszone	klon	2,7	0,3	6,7	1,4	54	392,3
		dąb	2,4	0,3	10,0	2,5	59	218,3
		grab	3,1	1,5	19,2	2,8	73	348,0
		drzewostan	2,5	0,6	10,6	2,1	60	323,6
VI 2007		drzewostan	0,3	0,3	3,1	1,7	2	83,2
	zakwaszone	klon	2,7	0,3	3,5	3,3	47	81,2
		dąb	2,8	0,3	6,6	1,6	51	287,3
		grab	2,5	0,3	6,2	1,1	53	125,6
		drzewostan	2,7	0,3	5,4	2,1	50	174,6
VII 2007		drzewostan	0,1	0,3	1,6	1,0	2	38,1
	zakwaszone	klon	2,3	0,3	4,9	1,0	34	117,2
		dąb	2,2	0,3	3,6	1,0	36	212,0
		grab	2,3	0,3	4,3	1,0	38	153,1
		drzewostan	2,3	0,3	4,2	1,0	36	168,0
VIII 2007		drzewostan	0,1	0,6	1,3	1,0	2	38,0
	zakwaszone	klon	0,3	0,3	1,7	1,0	3	38,9
		dąb	4,0	0,3	3,6	1,0	57	54,4
		grab	2,4	0,3	3,1	1,0	35	89,8
		drzewostan	2,3	0,3	2,9	1,0	34	59,7
IX 2007		drzewostan	0,2	0,3	1,3	1,0	2	30,1
	zakwaszone	klon	2,3	0,6	2,4	1,0	40	76,6
		dąb	2,8	0,3	4,0	1,0	41	116,0
		grab	2,3	0,3	2,3	1,0	37	94,6
		drzewostan	2,5	0,4	2,9	1,0	40	95,2

ne próbki charakteryzowałyby się największą zawartością metali ciężkich.

We wszystkich miesiącach w próbkach zakwaszonych na Stacji uzyskano większe stężenia cynku, ołowiu, miedzi i kadmu. W większości przypadków różnice te były znaczące. W przypadku chromu uzyskano większe wartości stężenia w próbkach zakwaszonych w ciągu dwóch miesięcy, a w ciągu pozostałych trzech miesięcy wyniki były do siebie zbliżone (różnice pozostawały w granicach błędu metody pomiarowej). Nikiel wykazywał większe stężenia w zakwaszonych próbkach dla dwóch spośród pięciu porównywanych par próbek. W trzech pozostałych dla obu metod uzyskano wyniki poniżej progu wykrywalności (prezentowane na ryc. 1 jako ta granica).

Na ryc. 2 przedstawiono współczynniki odzysku, porównując wyniki uzyskane dla próbek zakwaszonych i niezakwaszonych. Potwierdzają one prawidłowości dotyczące różnic między zawartością metali ciężkich w próbkach zakwaszonych i tych, które nie były zakwaszone, obserwowane dla stężeń poszczególnych metali.

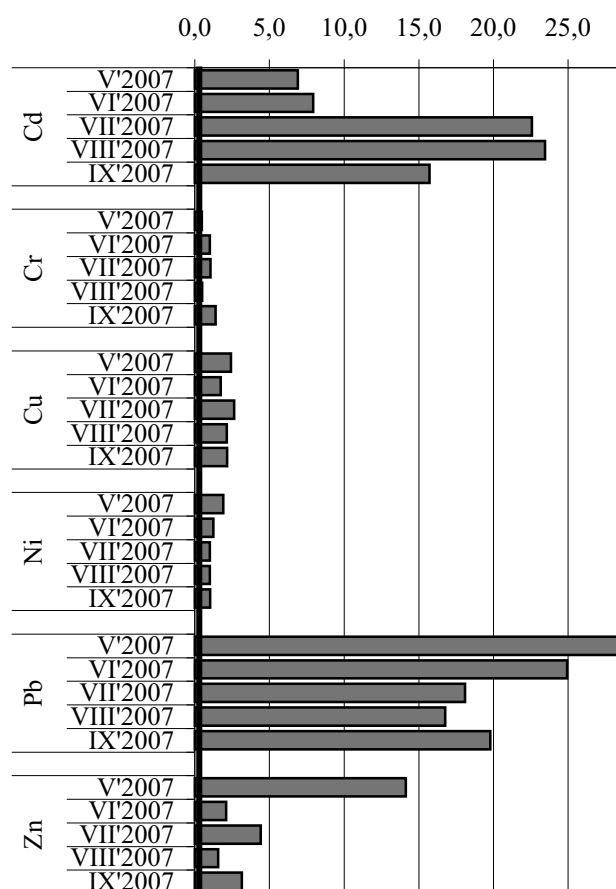
Największe współczynniki odzysku zanotowano dla ołowiu, kadmu i cynku, najmniejsze dla niklu i chromu. Współczynniki obliczone dla każdego z metali w poszczególnych miesiącach różniły się między sobą. Trudno jednak wskazać przyczynę tych zmian, szczególnie że nie były one jednakowe dla każdego z oznaczanych metali ciężkich.

**Cd****Cr****Cu****Ni****Pb****Zn**

Ryc. 1. Zawartość metali ciężkich w zakwaszonych próbkach opadu podkoronowego i próbkach, które nie były zakwaszone, 2007  
 Fig. 1. Heavy metals content in acidified throughfall samples and samples without acid, 2007

Tab. 3. Zawartość metali ciężkich w próbkach spływów po pniach, 2007  
 Tab. 3. Heavy metals content in stemflow samples, 2007

Miesiąc/ Month	Stężenie/Concentration		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	Rodzaj próbki/Type of sample							
			[µg/dm <sup>3</sup> ]					
V 2007	bez zakwaszenia	świerk	0,75	0,44	6,28	1,2	7,0	74,2
		dąb	0,424	0,44	9,48	2,5	12,3	75,2
		grab	<0,1	0,44	3,58	1,0	3,7	9,3
		drzewostan śr.	0,18	0,44	4,05	1,1	4,3	18,3
	zakwaszone	świerk	3,64	0,94	11,6	2,0	49,0	174,7
		dąb	2,68	1,14	10,2	3,1	43,3	377,2
grab		3,18	0,74	7,6	2,3	46,4	31,9	
	drzewostan śr.	3,24	0,79	8,41	2,3	46,7	71,8	
VI 2007	bez zakwaszenia	świerk	0,63	0,94	10,48	3,1	8,4	114,5
		dąb	0,32	<0,3	6,58	1,7	4,6	36,9
		grab	0,15	0,84	4,58	5,6	2,5	17,4
		drzewostan śr.	0,31	0,83	6,54	4,6	4,5	48,7
	zakwaszone	świerk	3,75	1,14	16,48	3,5	52,6	149,32
		dąb	2,67	0,54	10,28	4,1	45,4	237,9
grab		3,25	1,14	25,98	6,8	65,8	725,2	
	drzewostan śr.	3,33	1,13	23,99	6,2	63,1	612,3	
VII 2007	bez zakwaszenia	świerk	0,63	0,54	6,88	1,7	5,8	61,0
		dąb	0,44	0,74	12,18	4,3	8,2	31,5
		grab	<0,1	<0,3	2,48	<1	3,6	8,6
		drzewostan śr.	0,29	0,45	5,53	1,9	5,1	24,9
	zakwaszone	świerk	3,08	1,04	14,98	2,7	45,0	142,1
		dąb	3,75	0,84	16,38	3,6	56,2	132,2
grab		2,58	<0,3	7,08	1,2	48,6	66,6	
	drzewostan śr.	2,89	0,60	10,74	2,0	48,6	98,3	
VIII 2007	bez zakwaszenia	świerk	0,16	0,74	5,64	<1	2,8	51,1
		dąb	0,16	0,44	7,14	<1	4,2	29,6
		grab	0,16	<0,3	2,64	<1	2,5	10,3
		drzewostan śr.	0,16	0,33	3,04	1,0	2,6	13,6
	zakwaszone	świerk	3,36	0,6	11,1	1,5	61,7	129,8
		dąb	2,96	0,6	11,7	1,6	38,5	199,8
grab		2,76	0,4	7,8	<1	44,9	57,3	
	drzewostan śr.	2,3	0,45	8,12	1,0	45,1	66,1	
IX 2007	bez zakwaszenia	świerk	0,46	0,34	6,14	<1	2,4	70,9
		dąb	0,36	<0,3	5,74	<1	<2	29,7
		grab	0,26	<0,3	1,54	<1	<2	4,3
		drzewostan śr.	0,27	0,30	1,89	1,0	2,0	7,8
	zakwaszone	świerk	2,84	0,90	9,26	1,8	37,2	120,0
		dąb	3,14	1,30	21,56	3,6	48,2	715,0
grab		2,54	<0,3	4,36	<1	43,6	19,7	
	drzewostan śr.	2,56	0,34	4,85	1,1	43,5	36,9	



Ryc. 2. Współczynniki odzysku dla metali ciężkich w opadach podkoronowych dla poszczególnych miesięcy, 2007  
 Fig. 2. Recovery coefficients for heavy metals in throughfall for particular months, 2007

### 3.2. Spływ po pniach drzew

W tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów zawartości metali ciężkich w spływach po pniach drzew uzyskane w ramach eksperymentu w okresie od maja do września 2007 – dla poszczególnych gatunków drzew i uśrednione (jako średnie ważone po objętości zebranych próbek) dla drzewostanu.

Podobnie jak przypadku opadów podkoronowych, zaobserwowano różnice wielkości stężeń metali ciężkich – zarówno dla poszczególnych gatunków drzew, jak i dla miesięcy. Również w tym przypadku trudno wskazać gatunek drzewa, po którym spływ charakteryzowałby się największymi stężeniami oznaczanych metali ciężkich.

Wyniki te dla poszczególnych metali ciężkich – uśrednione dla drzewostanu – przedstawiono w formie graficznej na ryc. 3. Najbardziej jednoznaczne rezultaty uzyskano dla kadmu, ołowiu i cynku (podobnie jak

w opadach podkoronowych). Stężenia tych trzech metali osiągnęły we wszystkich miesiącach dużo wyższe wartości w próbkach zakwaszanych niż w tych, które były przeznaczone do badania zawartości głównych jonów. Także dla miedzi, chromu i niklu w 2007 roku wyższe stężenia notowano w próbkach zakwaszonych, przy czym różnice były mniej znaczące niż dla wcześniej wskazanych trzech metali. W 2006 roku zdarzały się pojedyncze przypadki, gdy stężenia Cu, Cr i Ni były większe w próbkach, których nie zakwaszono.

Największe współczynniki odzysku zanotowano dla kadmu, ołowiu i cynku (ryc. 4). Dla pozostałych metali były bardziej zbliżone do 1. Współczynniki obliczone dla każdego z metali w poszczególnych miesiącach różniły się między sobą. Podobnie jak w przypadku opadów podkoronowych, także dla stężeń metali ciężkich w spływie po pniach drzew trudno dopatrzeć się wpływu warunków meteorologicznych (np. temperatury, rodzaju opadu) bądź wielkości zebranych próbek.

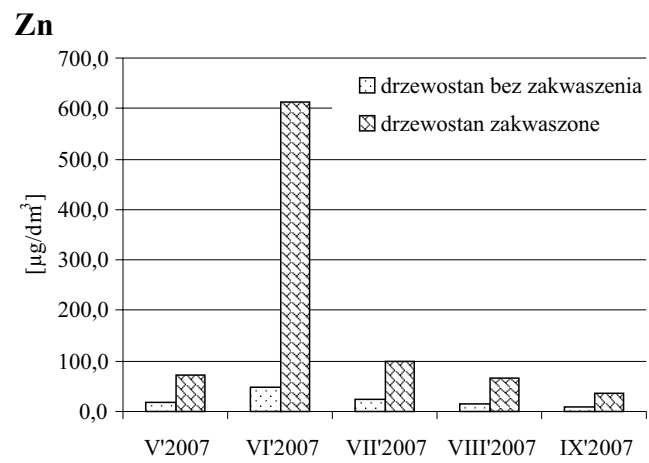
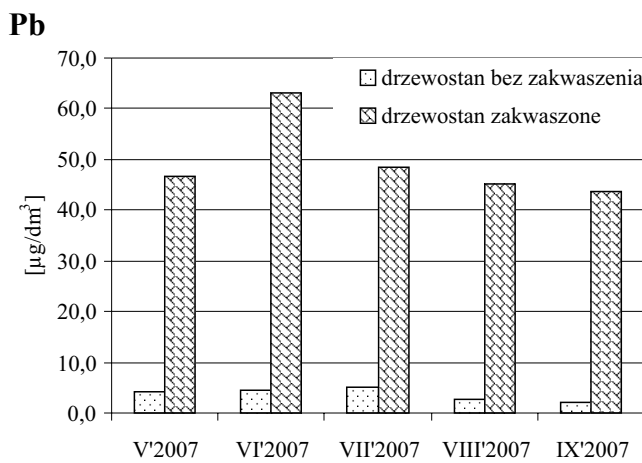
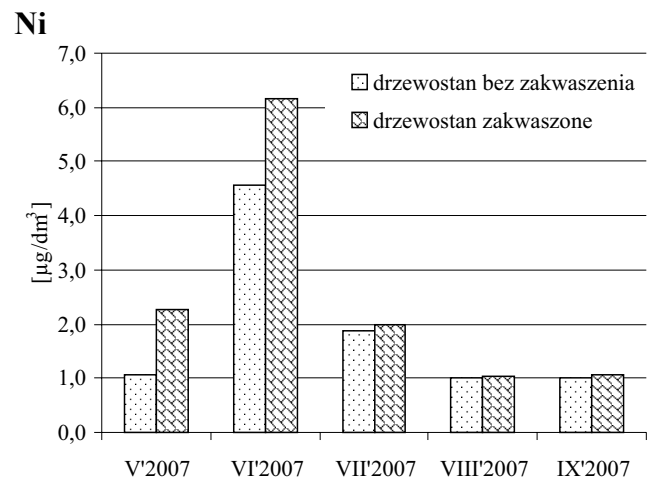
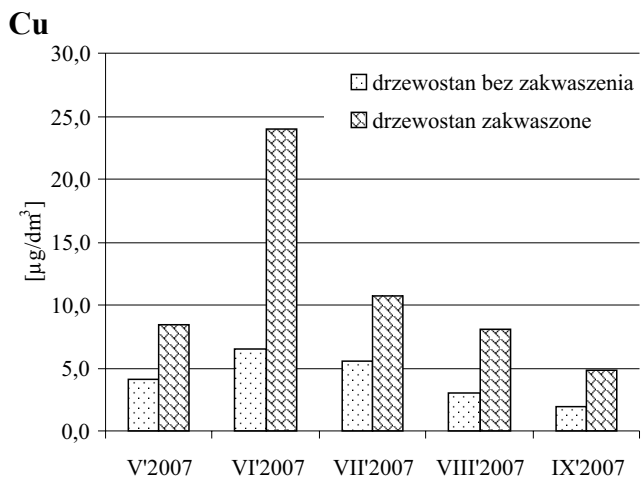
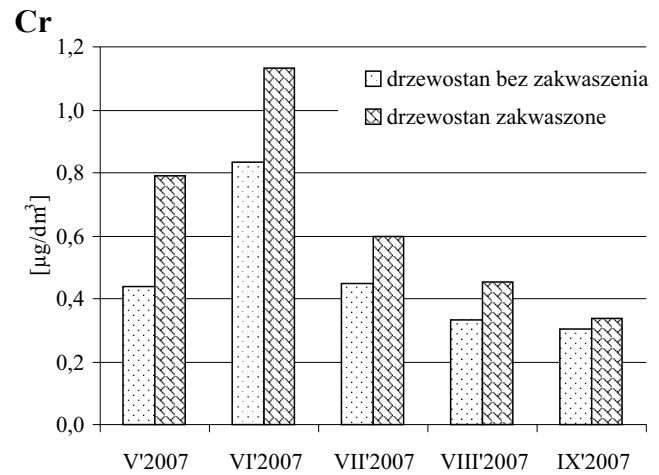
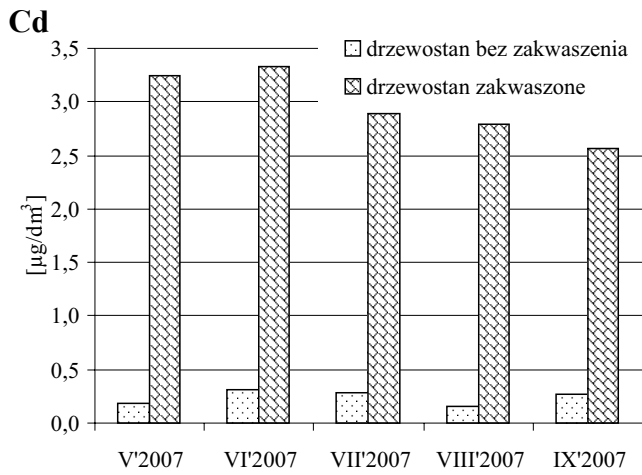
Dla pozostałych badanych pierwiastków współczynniki odzysku w próbkach spływu po pniach były mniejsze niż w próbkach opadu podkoronowego i osiągnęły wartości niewiele większe od 1. Oznacza to, że w ich przypadku nie ma konieczności zakwaszania próbek spływu po pniach drzew.

### 4. Podsumowanie wyników pomiarów porównawczych

W roku 2007 – po pełnym wdrożeniu opracowanej rok wcześniej metodyki pobierania próbek opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew – uzyskano wyniki potwierdzające konieczność innego traktowania próbek przeznaczonych do oznaczania metali ciężkich niż próbek, które zbiera się do wykonania oznaczeń zawartości głównych jonów, odczynu i przewodności. W zdecydowanej większości przypadków w zbieranych do szklanych naczyń i zakwaszanych przed zlanie do butelek transportowych próbkach opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew uzyskiwano większe stężenia metali ciężkich niż w próbkach zbieranych metodą podstawową.

W tabeli 4 i na ryc. 5 przedstawiono uzyskane w trakcie całego eksperymentu (czerwiec–październik 2006 i maj–wrzesień 2007) współczynniki odzysku dla metali ciężkich oznaczanych w opadach podkoronowych i spływie po pniach drzew.

W opadach podkoronowych dla badanych metali ciężkich zaobserwowano na ogół współczynniki odzysku większe od 1, co oznacza, że w próbkach zakwaszonych uzyskano większe stężenia metali niż

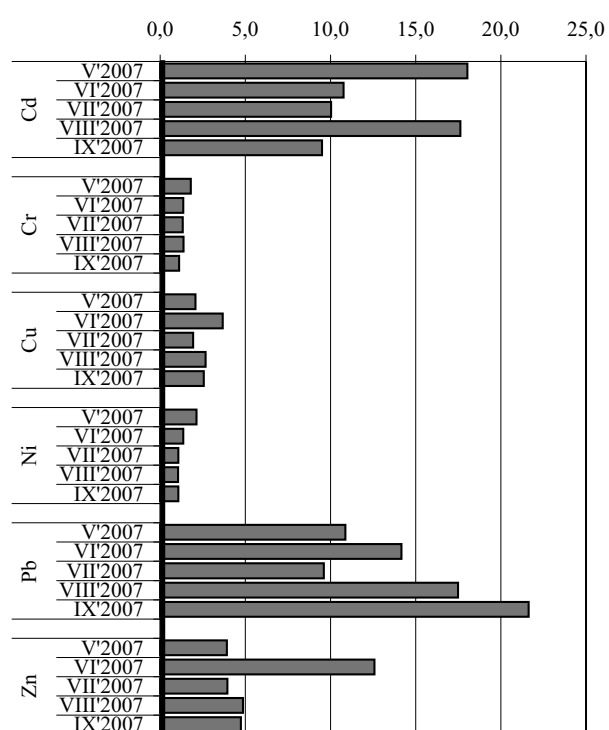


Ryc. 3. Zawartość metali ciężkich w zakwaszonych próbkach spływu po pniach i próbkach, które nie były zakwaszone, 2007  
 Fig. 3. Heavy metals content in acidified stemflow samples and samples without acid, 2007

Tab. 4. Średnie współczynniki wzbogacenia dla metali ciężkich w zakwaszonych próbkach opadów podkoronowych (A) i spływów po pniach drzew (B)

Tab. 4. Mean recovery coefficients for heavy metals in acidified throughfall (A) and stemflow (B) samples

Metale Metals	Opad podkoronowy (A) Throughfall (A)			Spływ po pniach (B) Stemflow (B)		
	2006	2007	średnie	2006	2007	średnie
Cd	4,9	15,3	10,1	1,8	13,2	7,5
Cr	2,8	0,9	1,8	1,8	1,4	1,6
Cu	3,0	2,2	2,6	2,6	2,6	2,6
Ni	1,8	1,2	1,5	1,8	1,3	1,6
Pb	11,6	21,9	16,8	2,5	14,8	8,6
Zn	5,5	5,1	5,3	8,3	6,0	7,2



Rys. 4. Współczynniki odzysku dla metali ciężkich w spływach po pniach dla poszczególnych miesięcy, 2007

Fig. 4. Recovery coefficients for heavy metals in stemflow for particular months, 2007

w próbkach pobranych do badania głównych składników. W spływach po pniach wartości te były mniejsze (wyjątek stanowi Zn).

Największe różnice stężenia w próbkach zakwaszonych i niezakwaszonych opadu podkoronowego obserwowano dla ołowiu, kadmu i cynku, najmniejsze – dla niklu i chromu. W tej części eksperymentu, która miała miejsce w 2007 roku, zwiększeniu uległy współczynni-

ki dla kadmu i ołowiu, w stosunku do wartości wyznaczonych w 2006 roku.

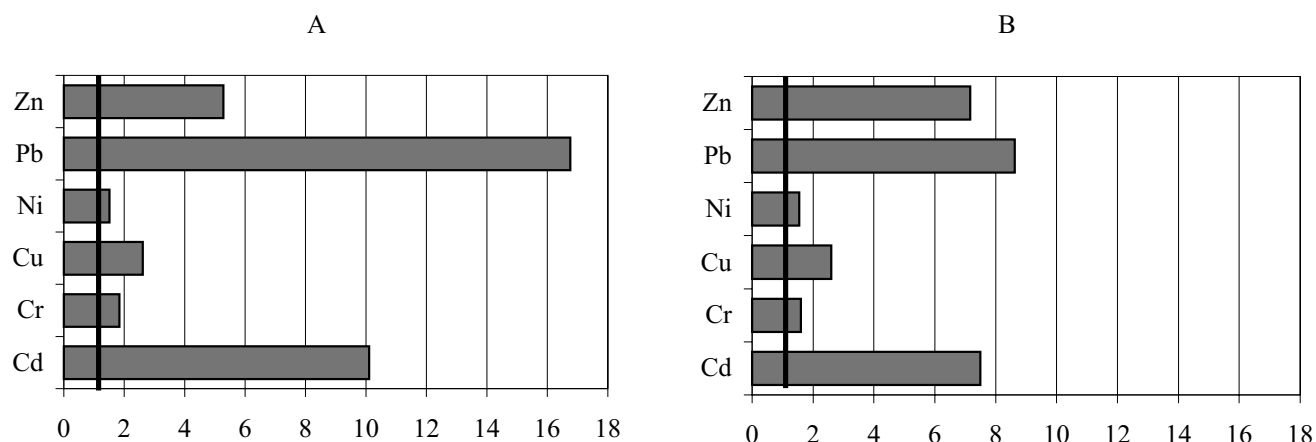
W przypadku spływu po pniach największe różnice notowano dla stężenia ołowiu, kadmu i cynku. Podobnie jak dla opadów podkoronowych w roku 2007 bardzo wyraźnie zwiększyły się współczynniki odzysku dla kadmu i ołowiu. O ile w roku 2006 współczynniki wyznaczone dla metali ciężkich w spływach po pniach były mniejsze od wyznaczonych dla opadów podkoronowych, to w roku 2007 uległy one zbliżeniu dla poszczególnych metali.

Generalnie można stwierdzić, że przeprowadzony eksperyment potwierdził konieczność zakwaszania nie tylko próbek opadów na otwartej przestrzeni, przeznaczonych do oznaczania zawartości metali ciężkich, ale także próbek zbieranych w tym celu na terenie leśnym (opadów podkoronowych i spływu po pniach drzew). Wykonywanie oznaczeń tych składników w próbkach przeznaczonych do oznaczania głównych składników (a więc w próbkach niezakwaszonych) może prowadzić do niewiarygodnych wyników.

## 5. Zakończenie

Celem opisanego eksperymentu było przetestowanie dwóch metod pobierania próbek opadów w lesie (opadów podkoronowych i spływów po pniach drzew) przeznaczonych do oznaczania zawartości metali ciężkich. Porównanie danych uzyskanych dla próbek pobranych dwiema metodami – do szklanych naczyń i zakwaszanych oraz do naczyń polietylenowych bez zakwaszania – potwierdziło fakt zaniżania wyników wówczas, gdy oznaczenia wykonuje się dla standardowo pobieranych próbek (metodą wykorzystywaną przy badaniu głównych jonów). Jest to szczególnie widoczne w przypadku kadmu, ołowiu i cynku. Przeprowadzony





Ryc. 5. Średnie (2006–2007) współczynniki odzysku dla metali ciężkich w zakwaszonych próbkach opadów podkoronowych (A) i splywach po pniach drzew (B)

Fig. 5. Mean (2006–2007) recovery coefficients for heavy metals in acidified throughfall (A) and stemflow (B) samples

eksperyment wykazał, jak ważne jest właściwe dobranie metody pomiarowej do wyznaczonego celu badań, począwszy od pobierania próbek w terenie. Do pobierania próbek opadów przeznaczonych do badania zawartości metali ciężkich należy wykorzystywać szklane naczynia, a zebrane próbki zakwaszać przed przelaniem z naczyń, do których zostały zebrane, aby uniknąć utraty składników będących przedmiotem badań.

#### METHODOLOGICAL ASPECTS OF PRECIPITATION SAMPLING FOR HEAVY METALS CONTENT INVESTIGATION

##### Summary

The aim of the described experiment was testing of two methods used for collecting precipitation samples at the forest (throughfall and stemflow) for heavy metals analyses. Comparison of data obtained using two methods – samples collectors made of glass and acidification of the collected samples and polyethylene collectors without acidification – has shown that the results are much smaller when standard samples were analyzed (standard samples – collected for main ions analyses). It is particularly important in case of cadmium, lead and zinc. This experiment has shown importance of proper measurement method taking into account the aim of the research, starting with samples collecting. Precipitation samples for heavy metals analyses should be collected by the collectors made of glass and after that should be acidified in order to avoid loss of the components that are subject of the investigations.