Acta Agrophysica, 2001, 56, 165-175

BADANIA METODYCZNE OZNACZANIA CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI RTĘCI W GLEBACH I MATERIALE ROŚLINNYM

P. Malczyk, H. Dąbkowska-Naskręt

Katedra Gleboznawstwa, Akademia Techniczno-Rolnicza
ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz
e-mail: malczyk@atr.bydgoszcz.pl

Streszczenie. Przeprowadzono badania, które miały na celu wyznaczenie optymalnych parametrów pracy analizatora AMA-254 (czasów suszenia, dekompozycji i tzw. czasu oczekiwania, oraz określenia wpływu sposobu przygotowania próbek glebowych i roślinnych - grzybów, porostów, igieł i kory sosny (suszenie, mielenie, przesiewanie, przechowywanie) na wyniki całkowitej zawartości rtęci. Wiarygodność wyników pomiarów i oznaczeń, uzyskanych na drodze przeprowadzonych procedur analitycznych, sprawdzano w odniesieniu do atestowanego, certyfikowanego materiału referencyjnego TILL-3.

Optymalizacja parametrów pracy analizatora rtęci AMA-254 wykazała, że czas suszenia próbek wynosi 45 sekund, dekompozycji 140 sekund, a oczekiwania 45 sekund.

Badania potwierdziły, że sposób przygotowania próbek glebowych i materiału roślinnego wpływa w istotny sposób na wyniki oznaczeń całkowitej zawartości rtęci. Oznaczone całkowite zawartości rtęci w próbkach gleb leśnych, grzybów, porostów oraz kory i igieł sosny zwyczajnej, pobranych z Borów Tucholskich są charakterystyczne dla rejestrowanych wartości uznanych w Polsce za naturalne.

Słowa kluczowe: rtęć, gleby leśne, drzewa leśne, grzyby, porosty.

WSTĘP

Powszechne występowanie w środowisku przyrodniczym oraz właściwości toksyczne rtęci i jej związków decydują o konieczności regularnych badań ich zawartości. Problem ten dotyczy także środowiska glebowego i materiałów

roślinnych z nim związanych. Specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne rtęci, a zwłaszcza jej duża lotność, oznaczanie jej w ekstremalnie niskim zakresie stężeń (często blisko granicy wykrywalności), sprawiają, że analityka tego pierwiastka nie jest łatwa i wymaga dużego doświadczenia oraz staranności [7, 8, 14]. Bardzo istotne znaczenie w analityce rtęci, w glebach i materiale roślinnym, mają etapy pobierania reprezentatywnych próbek, ich przygotowania i obróbki do analizy, sposób i warunki przechowywania oraz stosowane w oznaczeniach odczynniki chemiczne. Obserwowane są specyficzne reakcje redukcji jonów rtęci do lotnej rtęci metalicznej, powodowane przez procesy bakteryjne, cząstki kurzu, organiczne zanieczyszczenia w roztworze próbki lub przez materiał naczyń [7]. Pary rtęci mogą dyfundować przez folie, adsorbować się na powierzchniach takich materiałów jak polietylen, guma czy szkło [14].

Ważnym elementem uzyskania wiarygodnych wyników pomiarów i oznaczeń rtęci jest także wybór metody analitycznej i typu urządzenia pomiarowego. Do analitycznego oznaczania śladów zawartości rtęci w próbkach środowiskowych polecane i stosowane są w Polsce metody spektrometrii absorpcji atomowej zimnych par, atomowej spektroskopii emisyjnej w plaźmie argonowej (ICP-AES), spektroskopii fluorescencyjnej, neutronowa analiza aktywacyjna, chromatografia gazowa czy metody elektrochemiczne: woltamperometryczne, potencjometryczne, strippingu potencjometrycznego [13, 14, 15].

W Katedrze Gleboznawstwa ATR w Bydgoszczy, prowadzone są systematyczne badania zawartości rtęci w glebach i materiale roślinnym bezpośrednią metodą spektrometrii absorpcji atomowej, z wykorzystaniem analizatora AMA-254 produkcji słowackiej [4, 9]. Urządzenie to pozwala na szybką analizę całkowitej zawartości rtęci, bez potrzeby mineralizacji próbek glebowych czy roślinnych. Zastosowana w urządzeniu technika wytwarzania par Hg gwarantuje wysoką jej wykrywalność (0,01 ng Hg). Mimo tych zalet wyniki badań wykazują, że stosowana procedura analityczna wymaga indywidualnego i specyficznego podejścia do analiz, tak zróżnicowanych pod względem właściwości fizykochemicznych próbek [4]. Biorąc to pod uwagę, przeprowadzono badania, które miały na celu wyznaczenie optymalnych parametrów pracy analizatora AMA-254 (czasów suszenia, dekompozycji i tzw. czasu oczekiwania, tj. odprowadzenia produktów mineralizacji próbki z komory spalania) oraz określenia wpływu sposobu przygotowania próbek glebowych i roślinnych - grzybów, porostów, igieł i kory sosny (suszenie, mielenie, przesiewanie, przechowywanie), na wyniki całkowitej zawartości rtęci.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wytypowano próbki glebowe pobrane z podpoziomów i poziomów genetycznych profilu leśnej gleby bielicowo-rdzawej (Ol-Of-AEes-ABv-Bv-BvC--C), wytworzonej z piasków sandrowych, zlokalizowanego w siedlisku świeżego boru sosnowego w Borach Tucholskich. Próbki materiału roślinnego stanowiły: trzy gatunki grzybów – maślak zwyczajny (*Suillus luteus*), gąska zielona (*Tricholoma flavovirens*) i pieprznik jadalny (*Centharellus cibarius*), igły i kora sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris*), a także porosty należące do gatunku – postułka pęcherzykowata (*Hypogymnia physodes* (L.)), pobrane z pni sosny zwyczajnej. Próbki materiału roślinnego pobrano z najbliższego otoczenia punktu poboru próbek glebowych.

Całkowitą zawartość rtęci oznaczono w próbkach świeżych i wysuszonych do stanu powietrznie suchego. Świeże mineralne próbki glebowe przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm, a próbki pobrane z podpoziomów próchnicy nadkładowej oraz grzyby, igły, korę i porosty drobno pocięto lub pokrojono. Po wysuszeniu do stanu powietrznie suchego w temperaturze pokojowej (18-21°C), próbki mineralne przesiano w taki sam sposób jak próbki świeże, a materiał roślinny zmielono. Świeże próbki, na czas analiz, przechowywano w naczyniach polietylenowych w temperaturze 5°C.

Wiarygodność wyników pomiarów i oznaczeń, uzyskanych na drodze przeprowadzonych procedur analitycznych, sprawdzano w odniesieniu do atestowanego, certyfikowanego materiału odniesienia TILL-3 produkcji kanadyjskiej [2]. Wszystkie wyniki analiz podano w odniesieniu do materiału powietrznie suchego.

Program analizy analizatora AMA-254 obejmuje cykle suszenia i dekompozycji próbki oraz cykl odprowadzenia produktów mineralizacji z komory spalania, których czasy trwania należy zmieniać w zależności od charakteru fizykochemicznego analizowanej próbki. W związku z tym wykonano próby wyznaczenia optymalnych czasów trwania poszczególnych etapów dla atestowanego, certyfikowanego materiału referencyjnego TILL-3.
Wszystkie analizy materiału referencyjnego wykonano w dziesięciu powtórzeniach, a próbek glebowych i materiału roślinnego - w pięciu.

Obliczenia statystyczne wykonano za pomocą programu komputerowego „Statistica 5.0 PL".

WYNIKI I DYSKUSJA

Toksyczny charakter związków rtęci i świadomość zagrożeń wynikających z zanieczyszczenia środowiska naturalnego sprawia, że koniecznością stało się regularne kontrolowanie ich zawartości, przy czym często są to oznaczenia na poziomie śladowym [7, 8, 11].

Dla oceny całkowitej zawartości rtęci w wybranych do badań glebach i materiale roślinnym wykorzystano analizator rtęci AMA-254. W jego cyklu analitycznym wyróżnia się trzy etapy: w pierwszym odważona ilość próbki (0,1 - 0,5 g) jest umieszczana w specjalnej łódeczce i przez układ podawania wprowadzana jest do szklanej komory spalania. W części wlotowej komory, przy użyciu pieca spalania następuje etap suszenia próbki. Czas suszenia szacuje się według zalecanej przez producenta urządzenia formuły: 0,7 x masa próbki x zawartość wody w próbce. Nasze badania próbek glebowych i materiału roślinnego, niekiedy o bardzo zróżnicowanej wilgotności, wskazują, że ten sposób wyznaczania czasu suszenia próbek jest niewystarczający. Dlatego przeprowadzono szczegółowe studia, które miały na celu wyznaczenie optymalnego czasu suszenia dla próbek glebowych. Do doświadczenia wykorzystano atestowany certyfikowany materiał referencyjny TILL-3. Przyjęto rekomendowany przez producenta AMA-254 czas drugiego etapu – dekompozycji próbek glebowych (termicznego rozkładu próbek w temperaturze 750°C) równy 130 sekund. Wyniki pomiarów przedstawione w Tab. 1 wykazują, że optymalny czas suszenia próbek glebowych wynosi 45 sekund. Po tym czasie uzyskano najwyższe stężenia całkowitej zawartości rtęci w próbkach TILL-3 – średnio 113,6 $\mu g\ kg^{-1}$.

W drugim etapie programu pracy analizatora, w części wlotowej komory spalania następuje dekompozycja próbki. Zalecany w instrukcji obsługi analizatora czas rozkładu próbek glebowych wynosi 130 sekund. Wyniki badań przeprowadzonych na materiale referencyjnym wykazały, że optymalny czas jest o 10 sekund dłuższy (Tab. 1).

Czas oczekiwania, to trzeci etap pomiaru. W tym okresie produkty rozkładu próbki wraz z rtęcią przechodzą w strumieniu przepływającego tlenu przez katalizator, umieszczony w wylotowej części komory spalania, a rtęć wiązana jest przez amalgamator zawierający złoto. Wykonane pomiary wykazały zgodność uzyskanych przez nas wyników z danymi producenta spektrometru, tzn. że optymalny czas tego etapu analizy wynosi 45 sekund.

Tabela 1. Zawartość rtęci w materiale referencyjnym TILL-3 (μg kg^{-1})
Table 1. Content of mercury in certified reference material TILL-3 (μg kg^{-1})

Czas (s)	Wartość Min.	Max.	Średnia	WOS
S (D=130, W=45)		n=10		
15	91,5	96,0	93,4	1,35
20	95,1	98,2	96,8	1,09
25	95,6	98,6	97,5	0,98
30	98,0	102,1	99,8	1,32
35	105,4	108,6	107,4	0,89
40	110,1	112,4	111,2	0,71
45	112,5	114,5	113,6	0,58
50	111,2	113,0	112,1	0,52
55	111,4	114,1	112,5	0,65
60	110,9	113,0	112,0	0,61
D (S=45, W=45)		n=10		
100	94,5	98,8	96,6	1,74
110	98,5	100,8	99,5	0,77
120	101,2	106,2	104,0	1,29
130	108,2	110,4	109,2	0,66
140	113,4	115,1	114,0	0,45
150	106,4	109,7	108,3	0,92
160	103,7	107,2	105,4	1,11
S=45, D=140, W=45		n=10		
	112,8	114,8	113,8	0,69

S – suszenie, D – dekompozcja, W – oczekiwanie, n – liczba prób, Min. – minimum, Max.- -maksimum, WOS – względne odchylenie standardowe

Ze sporządzonych diagramów punktowych (Rys. 1) wynika, że czasy suszenia i dekompozycji (odpowiednio w przedziałach od 15 do 60°C i od 100 do 160°C) różnicują całkowitą zawartość rtęci w próbkach TILL-3, a za optymalne można przyjąć: czas suszenia 45 i czas dekompozycji 140 sekund. Zależności te mogą być aproksymowane za pomocą paraboli drugiego stopnia. Uzyskane wyniki zweryfikowano na drodze analizy statystycznej. Posługując się medianowym

testem ilości serii stwierdzono, że każda z serii wyników pomiarów stężenia rtęci stanowi próbę losową z odpowiadającej jej zbiorowości generalnej oraz, że rozpatrywanym zmiennym (stężeniom Hg) odpowiada rozkład normalny. Weryfikację pierwszej hipotezy przeprowadzono za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancyjnej. Słuszność drugiej hipotezy zbadano na podstawie istotności efektu kwadratowego w ogólnej zmienności zmiennej (stężenia rtęci).

Wykorzystując jednostronny test t Studenta stwierdzono, że decydującym czynnikiem wpływającym na oznaczaną zawartość Hg w glebach jest czas suszenia i czas dekompozycji próbek, a nie działanie czynników przypadkowych. Wnioskowanie statystyczne przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

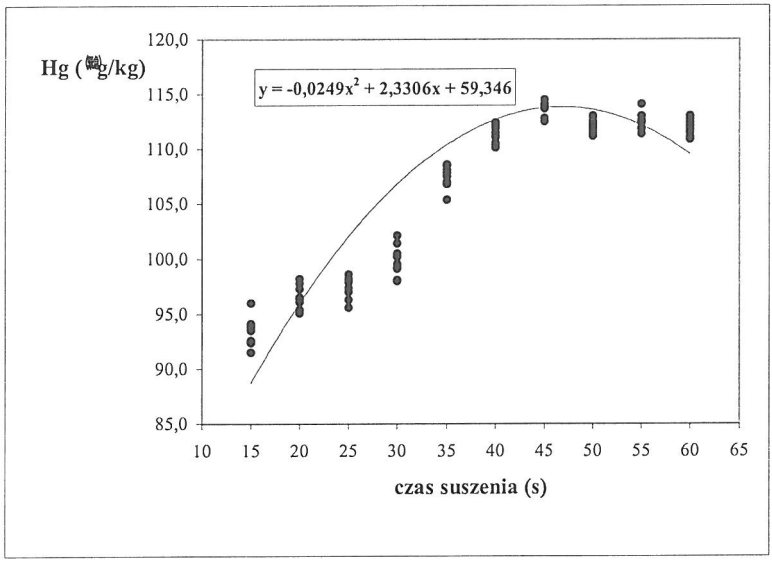
W wyznaczonych eksperymentalnie warunkach pomiaru dla materiału referencyjnego TILL-3, o deklarowanej zawartości 107 $\mu g\ kg^{-1}$ Hg, uzyskano średnią zawartość Hg równą 113,8 $\mu g\ kg^{-1}$ (Tab. 1). Z porównania obu wielkości wynika, że stopień zgodności nie jest doskonały. Fakt ten należy tłumaczyć tym, że zawartość rtęci w TILL-3 oznaczona została w roztworze po jego mineralizacji w mieszaninie stężonych kwasów solnego i azotowego [2]. Tego typu rozbieżności często są obserwowane w badaniach międzylaboratoryjnych i nie tylko w odniesieniu do analiz zawartości rtęci [5, 6, 16].

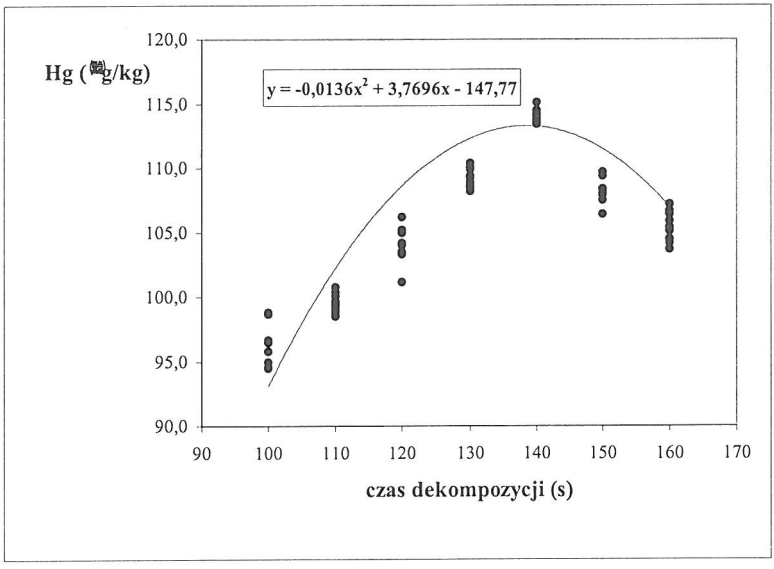
W optymalnych warunkach pracy analizatora AMA-254 przeprowadzono pomiary całkowitej zawartości rtęci w próbkach glebowych i wybranych materiałach roślinnych, które charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi [4]. Z danych przedstawionych w Tab. 2 wynika, że sposób przygotowania próbek do analiz ma istotne znaczenie w ocenie całkowitej zawartości rtęci. Stwierdzono, że we wszystkich próbkach analizowanych w stanie świeżym stężenie Hg było wyższe (od ok. 5 do 35%) niż w próbkach wysuszonych do stanu powietrznie suchego (Tab. 2). Tego typu zależności znane z literatury tłumaczone są dużą lotnością związków rtęci, możliwością ich absorpcji na materiale opakowań w których są przechowywane, a także wynikają z dużej niejednorodności próbek glebowych i niektórych materiałów roślinnych, co ma istotne znaczenie jeżeli do analiz używa się niewielkich naważek, tak jak to miało miejsce w niniejszych badaniach [6, 14]. Za tym ostatnim przemawiają obliczone znacznie wyższe względne odchylenia standardowe dla próbek świeżych i nie zmielonych (Tab. 2).

Tabela 2. Całkowita zawartość rtęci w badanych glebach i materiale biologicznym (μg kg^{-1})
Table 2. The content of total mercury in investigated soils and biological material (μg kg^{-1})

Próbki	Wartość Min.	Max.	Średnia	WOS
		n=5		
		Świeże		
Ol	133,20	176,32	149,45	11,35
Of	135,26	176,94	164,42	10,32
AEes	26,35	31,25	29,65	6,65
ABv	14,55	24,22	19,63	18,19
Bv	17,64	15,52	13,19	17,50
BvC	6,25	13,74	9,35	30,06
C	3,49	5,21	4,40	17,58
kora sosnowa	145,92	185,64	160,37	9,38
igły sosny	80,52	100,45	91,87	7,93
maślak zwyczajny	102,56	154,21	125,68	16,77
gąska zielona	325,19	401,21	374,37	8,23
pieprznik jadalny	38,82	50,47	43,57	11,31
porosty	154,24	204,11	180,77	11,24
		Powietrznie suche		
Ol	119,24	123,84	121,43	1,69
Of	145,62	151,02	148,70	1,45
AEes	24,13	25,36	24,76	1,88
ABv	12,44	13,52	12,73	3,51
Bv	9,45	10,22	9,81	2,94
BvC	6,56	7,23	6,92	3,49
C	3,04	3,14	3,19	4,89
kora sosnowa	139,07	141,27	139,54	0,69
igły sosny	85,68	89,34	87,12	1,57
maślak zwyczajny	115,59	119,24	116,61	1,28
gąska zielona	360,15	368,25	362,83	0,87
pieprznik jadalny	33,81	36,11	34,77	2,64
porosty	152,18	164,42	156,78	2,96

n – liczba prób, Min. – minimum, Max. – maksimum, WOS – względne odchylenie standardowe





Rys. 1. Wpływ czasu suszenia i dekompozycji na zawartość rtęci w materiale referencyjnym TILL-3.

Fig. 1. The influence of drying and decomposition time on the content of mercury in certified reference material TILL-3.

W próbkach glebowych najwyższą całkowitą zawartość rtęci stwierdzono w podpoziomach próchnicy nadkładowej – Ol i Of. W poziomach mineralnych stężenie rtęci wykazywało tendencję spadkową w kierunku skały macierzystej C (Tab. 2). Taki rozkład rtęci w profilu, jak na to wskazują inne badania, jest typowy dla leśnych gleb bielicowo-rdzawych wytworzonych z piasków. Oznaczony zakres stężeń Hg nie przekraczał wartości najczęściej spotykanych tj. 0,05-0,30 mg kg^{-1} [1, 4, 8, 10]. W grzybach najwięcej rtęci w formie całkowitej znaleziono w gąskach zielonych, około trzykrotne mniej w maślakach zwyczajnych, a najmniej w pieprznikach jadalnych (Tab. 2). Oznaczone stężenia Hg okazały się być niższe od tych, jakie stwierdzono w grzybach jadalnych Czech, Słowacji i Finlandii [3, 8]. Wyznaczone koncentracje rtęci w porostach i igłach sosny zwyczajnej z terenu Borów Tucholskich były wielokrotnie niższe od tych, jakie rejestruje się w rejonach zanieczyszczonych przez przemysł górniczy, chemiczny i hutniczy – dla porostów 36 mg kg^{-1}, a dla igieł 0,2-11,4 mg kg^{-1} [8].

WNIOSKI

1. Optymalizacja parametrów pracy analizatora rtęci AMA-254 wykazała, że czas suszenia próbek glebowych wynosi 45 sekund, dekompozycji 140 sekund, a oczekiwania 45 sekund.
2. Badania wykazały, że sposób przygotowania próbek glebowych i materiału roślinnego wpływa w istotny sposób na wyniki oznaczeń całkowitej zawartości rtęci.
3. Oznaczone całkowite zawartości rtęci w próbkach gleb leśnych, grzybów, porostów oraz kory i igieł sosny zwyczajnej, pobranych z Borów Tucholskich są charakterystyczne dla rejestrowanych wartości uznanych w Polsce za naturalne.

PIŚMIENNICTWO

1. **Aastrup M. i in.:** Monitoring of heavy metals in protected forest catchments in Sweden. Water, Air and Soil Pollution, 85, 755-760, 1996.
2. Certificate of Analysis.: TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4. Geochemical Soil and Till Reference Materials. Canada, 1-7, 1995.
3. **Cibulka J.:** Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfe're. Academia, Praha, 427, 1991.

4. **Dąbkowska-Naskręt H., Malczyk P., Kobierski M.:** Profile differentiation of total mercury content in selected arable and forest soils in Poland. Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz, 220 Rolnictwo, 44, 47-52, 1999.
5. **Dybczyński R.:** Proc. of the Tenth International Conference of the Israel Society for Quality, Jerusalem 14-17, November 1994, Part II, 1046, ISAS International Seminars, I. Sheps, H. Horwitz, A. Lewis (red.), Jerusalem, 1994.
6. **Dybczyński R.:** Materiały odniesienia i ich rola w zapewnieniu jakości w nieorganicznej analizie śladowej. w: Kabata-Pendias A., Szteke B.: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego. Wyd. Eduk. Z. Dobkowskiej, Warszawa, 41-78, 1998.
7. **Golimowski J.:** Błędy systematyczne w analizie śladowej. w: Kabata-Pendias A., Szteke B.: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego. Wyd. Eduk. Z. Dobkowskiej, Warszawa, 112-133, 1998.
8. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. II. PWN, Warszawa, 170-183, 1999.
9. **Malczyk P.:** Forms of mercury in soils of selected forest ecosystems of Poland. Mengen- und Spurenelemente. 20. Arbeitstagung. Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 529-535, 2000.
10. **Maňkovska B.:** Mercury concentrations in forest trees from Slovakia. Water, Air and Soil Pollution, 89, 267-275, 1996.
11. **Nabrzyski M.:** Toksykologiczna ocena wybranych metali śladowych w żywności. w: Kabata--Pendias A., Szteke B.: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego. Wyd. Eduk. Z. Dobkowskiej, Warszawa, 13-40, 1998.
12. **Nuorteva P.:** Metal distribution patterns and forest decline, seeking Achilles' heels for metals in Finish forest biocenosses. University of Helsinki, Helsinki, 77, 1990.
13. **Sharp B.L.:** Inductively coupled plasma spektrometry. w: Smith E.: Soil analysis modern instrumental techniques. Marcel Dekker, New York, 63-109, 1991.
14. **Szprengier-Juszkiewicz T.:** Oznaczanie rtęci w materiale biologicznym. PAN, Kom. Nauk. „Człowiek i środowisko", Wyd. Ossolineum, Warszawa, 4, 41-52, 1992.
15. **Welz B.:** Atomic absorption spectroscopy. Wiley. Vett. Weinheim, 1-62, 1996.
16. **Versieck J., Cornelis R.:** Anal. Chim. Acta, 116, 217, 1980.

INVESTIGATIONS ON METHODS OF DETERMINATION OF TOTAL MERCURY IN SOILS AND BIOLOGICAL MATERIAL

P. Malczyk, H. Dąbkowska-Naskręt

Department of Soil Science, University of Technology and Agriculture
Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz
e-mail: malczyk@atr.bydgoszcz.pl

Summary. The aim of this study was to develop optimized conditions for the determination of Hg in soil and plant material samples using AMA-254 spectrometer. The method of samples preparation as well as instrument parameters have been tested.

The study covered soil samples, representing spodosol formed on sandr sand from the Tuchola Forest. Soils were sampled from each soil horizon and subhorizon. Mercury was also determined in selected wild mushrooms (*Suillus luteus*, *Tricholoma flavovirens, Centharellus cibarius*), lichens (*Hypogymnia physodes* (L.)) and bark and needles of *Pinus silvestris*.

The mercury content was analyzed in air-dried and fresh samples. The total content of mercury was determined in solid samples with the AMA-254 spectrometer. The analytical procedures were tested using certified reference material TILL-3 (Hg content 107 $\mu g\ kg^{-1}$). The optimum instrumental parameters conditions were follows: drying 45 s., decomposition 140 s. and waiting time 45 s.

The total Hg content in samples of forest soils and biological material was typical for noncontaminated environmental samples.

Keywords: mercury, forest soils, forest trees, mushrooms, lichens.