

Metale ciężkie i ich specjacja w wodach środowiska rolniczego*

Wstęp

W ostatnich latach w wodach krajobrazu rolniczego obserwuje się zwiększone stężenia składników chemicznych. Nasilone wymywanie nieorganicznych i organicznych związków chemicznych do wód zauważa się z terenów o intensywnie prowadzonej gospodarce rolnej, a zwłaszcza na obszarach o glebach lekkich, które na przykład na terenie Wielkopolski stanowią 60% powierzchni uprawnej [18].

Spływ związków mineralnych i substancji organicznych z pól uprawnych do wód uzależniony jest od warunków hydrogeologicznych zlewni, klimatu, struktury upraw, nawożenia oraz kwasowości gleb [26]. Obniżenie wartości pH gleb, zwłaszcza gleb lekkich, może istotnie zwiększyć proces wymywania składników chemicznych. Z gleb o odczynie kwaśnym (pH w H₂O 5,1–6,0), odpowiadających pod względem składu granulometrycznego piaskom gliniastym lekkim i słabo gliniastym, stwierdzone zostało czterokrotnie większe wymywanie związków organicznych niż z gleb lekko kwaśnych (pH w H₂O 6,1–6,7) [6].

Szczególnie niebezpieczne, z uwagi na znaczną toksyczność w stosunku do organizmów, są podwyższone stężenia wymywanych metali ciężkich. Analiza zawartości metali w wodach powierzchniowych Wielkopolski wskazuje na stały wzrost ich stężenia w ostatnich dziesięciu latach [23]. Metale ciężkie dostają się do wód powierzchniowych głównie ze ścieków przemysłowych i komunalnych (kadm, ołów, cynk, chrom, nikiel i rtęć), a także w wyniku spływu z pól środków ochrony roślin (rtęć i miedź) oraz z opadami atmosferycznymi (głównie związki ołowiu) [5]. Źródłem metali ciężkich mogą być niektóre nawozy mineralne, np. fosforowe, zawierające kadm [29, 31]. Najbardziej kłopotliwe do kontroli są zanieczyszczenia metalami ciężkimi, pochodzące ze źródeł rolniczych [4], gdyż jako zanieczyszczenia obszarowe oddziałują długofalowo i nie są tak łatwe do zlokalizowania jak zanieczyszczenia punktowe [17].

* Praca wykonana została w ramach grantu 6 P205 077 04.

Większość występujących w wodach metali (miedź, cynk, ołów, kadm) należy do pierwiastków, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla organizmów. Biodostępność i toksyczność metali ciężkich zależy od ich stężenia, formy występowania, szybkości pobierania i wydalania metali przez organizmy wodne, a także od obecności innych metali, np. wapnia i magnezu.

Celem prezentowanej pracy jest przedyskutowanie, na podstawie danych literaturowych i badań własnych, form metali ciężkich znajdujących się w środowisku wodnym, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu pH i rozpuszczonej materii organicznej (RMO) na ich występowanie i oznaczanie – tzw. chemiczną specjację metali.

1. Chemiczna specjacja metali ciężkich

Termin specjacja ma kilka znaczeń i może być definiowany jako analiza, rozdział, biodostępność i transformacja występujących w środowisku form metali. Pod pojęciem formy występowania metalu określa się zarówno jony metalu, jak również ich kompleksy z organicznymi i nieorganicznymi ligandami [30]. Poszczególne ilości różnych chemicznych form metalu składają się na ogólną zawartość metalu w środowisku. Często stężenia ogólne rozpuszczonego metalu są w wodach podobne, jednak ich chemiczne formy mogą się całkiem różnić od siebie, decydując o toksyczności metalu. Na przykład jonowa miedź jest dużo bardziej toksyczna niż miedź w formie kompleksów [3, 4].

Bardzo rozpowszechnionym w środowisku wodnym śladowym pierwiastkiem jest cynk. Postaci, w których on występuje, modyfikowane są w zależności od wartości pH. W wodach o $\text{pH} < 7$ cynk występuje głównie w postaci jonowej, tworząc łatwo kompleksy ze związkami nieorganicznymi i organicznymi. Przy $\text{pH} 7\text{--}7,5$ sole cynku hydroлизują, a przy $\text{pH} > 8$ powstaje osad wodorotlenku cynku i tym samym zmniejsza się dostępność tego pierwiastka dla organizmów [22].

Niebezpiecznymi dla organizmów metalami ciężkimi są kadm i ołów. W wodach naturalnych kadm rzadko występuje w ilościach znaczących. Mimo stosunkowo niskiego stężenia charakteryzuje się on znacznie wyższą toksycznością w porównaniu z innymi metalami rozpuszczonymi w wodzie. Jego toksyczne działanie związane jest z kumulowaniem się w organizmach żywych [22]. Przy $\text{pH} = 6$ występuje on głównie w formie wolnego jonu albo labilnego kompleksu. Przy wyższym $\text{pH} (> 8,0)$ tworzy się hydroksy jon $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$.

Ołów ma silne właściwości toksyczne i jest zaliczany, podobnie jak kadm, do metali kumulujących się w organizmach żywych. W wodach naturalnych ołów występuje w formie rozpuszczonej, głównie jako jon dwuwartościowy, oraz w postaci zaadsorbowanej np. na wodorotlenkach, tlenkach żelaza. Tworzy względnie silne połączenia z ligandami organicznymi, przez co zmienia się istotnie jego dostępność i toksyczność. Tworzenie połączeń ze związkami organicznymi uzależnione jest od

odczynu wody. Przy $\text{pH} = 6$ jony dwuwartościowe występują w przewodzie w stosunku do formy $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Obniżenie pH wody, wywołane np. kwaśnym deszczem, powoduje jego uwolnienie z kompleksów i zwiększenie stężenia ołowiu w formie jonowej [3].

Miedź w wodzie występuje w formie rozpuszczonej jako jon, a także w postaci kompleksów z organicznymi i nieorganicznymi ligandami. Miedź nie tworzy kompleksów z krzemianami, siarczanami i azotanami. Natomiast mogą powstawać kompleksy organiczne z aminokwasami, polipeptydami i substancjami humusowymi [22]. Trwałość połączeń kompleksowych miedzi i formy jej występowania uzależnione są od pH środowiska. Przy pH poniżej 6 miedź występuje w postaci Cu^{2+} , przy pH 6–9 w postaci $[\text{CuCO}_3]_{\text{aq}}^0$, w zakresie pH 9–11 tworzy się forma $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, natomiast przy $\text{pH} > 13$ dominuje forma $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ [12]. Przy pH 8 stała stabilności kompleksu jest kilka rzędów wielkości większa niż przy pH 3 [16].

Postaci, w jakich występują metale ciężkie w środowisku, uzależnione są nie tylko od wartości pH , ale również od rodzaju związków chemicznych, a zwłaszcza od obecności materii organicznej. Rozpuszczona w wodach materia organiczna charakteryzująca się dużą chemiczną różnorodnością zdolna jest do wiązania metali, a tym samym może wpływać na ich specjację.

Dużą rolę w specjacji metali odgrywają substancje humusowe, które w wodach stanowią 40–60% rozpuszczonego węgla organicznego [25, 27]. Rozpuszczone w wodach substancje humusowe (HS) zdolne są do wiązania nie tylko związków organicznych, takich jak aminokwasy, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [11, 24], ale również składników mineralnych: fosforanów, krzemianów oraz metali ciężkich. Poprzez łączenie się z HS metale ciężkie mogą zostać unieczynnione i tym samym ich toksyczne działanie dla organizmów wodnych ulega zmniejszeniu. Z uwagi na bogactwo w kwasach humusowych grup funkcyjnych substancje te mogą wiązać II- i III-wartościowe jony metali, modyfikując ich dostępność dla organizmów wodnych. Literaturowe doniesienia stwierdzają, że kationy dwuwartościowe są 3–4 razy silniej wiązane niż metale trójwartościowe [15].

Jednym z ważniejszych procesów mobilizujących migrację metali w systemach wodnych jest kompleksowanie. W wyniku kompleksowania przez RMO może zmienić się m.in. stabilność koloidów zawierających metale [4]. Metale w formie kompleksów czy zasocjowane z koloidalnymi cząstkami są dla wodnych organizmów dużo mniej toksyczne niż metale w formie jonowej. Materia koloidalna, obejmująca nieorganiczne i organiczne substancje, często może być silniejszym "ligandem" niż proste kompleksujące czynniki [3].

Ilość wiązanych metali w kompleksy zmienia się wraz ze zmianą pH , co może być związane ze wzrostem jonizacji humusowych polimerów lub zmianą struktury makromolekuł [9]. W środowisku kwaśnym 670 g kwasów fulwowych może rozpuścić i utrzymać w roztworze do 56 gramów żelaza [21]. Zmiana odczynu naturalnych wód może wpływać na stopień kompleksowania metali w roztworze, ponieważ wiele kompleksujących czynników modyfikuje swój zasadowy lub kwasowy charakter [19].

Obniżenie kwasowości, czyli wzrost wartości pH np. o 0,5 jednostki, może niekiedy spowodować całkowite przejście rozpuszczonego metalu (Cd, Pb, Zn) do osadu. Natomiast zmniejszenie wartości pH, jakie obserwuje się w wodach silnie zakwaszonych, wywołuje efekt odwrotny i metale przechodzą z osadów do wód [20]. Osady stanowią tę część zbiorników, w których gromadzą się duże ilości metali. Jest to następstwem zjawisk fizycznych zachodzących na granicy faz ciecz – ciało stałe, zarówno między wodą a osadami dennymi, jak i wodą a zawieszonymi w niej cząstkami stałymi organicznymi i nieorganicznymi. Zachodzą tu nie tylko procesy sorpcyjne, lecz również jonowymienne. O ich przebiegu, jak i kształtowaniu się równowagi w tych układach decydują takie czynniki, jak odczyn wody, rozmiary zawieszonych w wodzie cząsteczek oraz formy występowania metali.

2. Sposoby oznaczania specjacji metali ciężkich

Oznaczanie zawartości metali w naturalnych wodach za pomocą standardowych metod typu atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAS) pozwala na określenie ogólnego ich stężenia w wodzie. Zastosowanie do oznaczania zawartości metali metody AAS, a także użycie np. elektrod jonoselektywnych nie pozwala na pełną ocenę form ich występowania [3]. Przy ocenie jakości wód może to być bardzo mylące, ponieważ oznacza się ich całkowite stężenie, podczas gdy o biodostępności i toksyczności metali decyduje forma ich występowania. Na oznaczenie ilości różnych form chemicznych metalu, które razem tworzą ogólną zawartość tego metalu w środowisku, pozwala chemiczna specjacja [1].

W pracach nad chemiczną specjacją, prowadzonych przez Florence i Batleya [3], Landnera [7] oraz Salomonsa i Förstnera [2], opisane są dwa różne sposoby postępowania przy określaniu chemicznej specjacji śladowych metali w naturalnych wodach: komputerowe modelowanie i analityczne oznaczanie.

Komputerowe modelowanie określania chemicznej specjacji opiera się na kalkulacji równowagi stężeń metalu i ligandu w powiązaniu z ich stałymi stabilności. Przy komputerowym określaniu specjacji unika się problemów z pobieraniem próbek i ich zanieczyszczeniem. Słabą stroną tej metody jest niedostateczna informacja o rodzaju adsorpcji metali na koloidalnych cząstkach. Metale zaadsorbowane na koloidach mogą przy zmianie właściwości środowiska uwalniać się z połączeń, podwyższając ogólną toksyczność wód. I z tego powodu nie można minimalizować obecności metali adsorbowanych na cząstkach koloidalnych.

Analityczne oznaczanie specjacji metali, opierające się na wykorzystaniu praw chemii fizycznej, polega między innymi na ekstrakcji rozpuszczalnikami, elektroforzezie, ultrafiltracji czy dializie. Z uwagi na różnorodność form występowania metali w wodach konieczne jest przy ocenie jakości wód zastosowanie odpowiedniej wysoko czułej techniki analitycznej, np. anodowej chronowoltamperometrii inwersyjnej

(DPASV) [8,13]. Metoda ta umożliwia oznaczanie nie tylko form metali ciężkich w zakresie małych zawartości (0,05–1,0 ppb), ale również pozwala na określenie ich ilości w próbkach zawierających wysokie zawartości nieorganicznych soli innych metali, np. wapnia i magnezu [10].

3. Oznaczanie specjacji metali ciężkich metodą DPASV

Przedmiotem badań były wody powierzchniowe i gruntowe małej zlewni rolniczej o powierzchni 6 ha, położonej na terenie Wielkopolski. Badano wody gruntowe pod polem i łąką oraz wodę powierzchniową zbiornika śródpolnego. Wody sączono przez bibułę szklaną Whatman GF/C, a następnie związki organiczne oddzielono od mineralnych używając żywicy typu Amberlit XAD-2 [25]. Stosując anodową chrono-woltamperometrię inwersyjną analizowano ogólne stężenia kadmu, miedzi i ołowiu oraz stopień ich związania z rozpuszczonymi związkami organicznymi. Oznaczanie całkowitej zawartości kadmu, miedzi i ołowiu w wodach krajobrazu rolniczego przeprowadzono mineralizując próbki suchych mas, otrzymane po odparowaniu badanych wód na wrzącej łaźni wodnej. Uzyskane suche masy mineralizowano zalewając je mieszaniną kwasów: nadchlorowego, azotowego i siarkowego (6 : 2 : 0,25) o objętości 15 ml i ogrzewając przez 30 minut w temperaturze wrzenia.

Ogólne zawartości badanych metali były najwyższe w wodzie gruntowej pod łąką (tab. 1). Jedynie stężenie ołowiu było wyższe w wodzie powierzchniowej stawu, co wskazywałoby na uwolnienie Pb z sedimentów, a także na jego dopływ do wody powierzchniowej w wyniku spływu i erozji wodnej, którym to procesom sprzyja naturalne położenie zbiornika w zagłębieniu.

Tabela 1. Zawartości substancji humusowych (HS) oraz metali ciężkich w wodzie gruntowej i powierzchniowej

Typ wody	Oznaczany metal	HS [mg/L]	Forma metalu [μg/L]		Różnica $\frac{C_{og} - C_{zw}}{C_{zw}} \cdot 100\%$
			ogólna C_{og}	związana C_{zw}	
Woda gruntowa pod polem uprawnym	Cd	19,3	0,035	0,010	29,1
	Cu		1,325	0,533	40,2
	Pb		2,098	0,995	42,6
Woda gruntowa pod łąką	Cd	17,6	0,238	0,002	0,84
	Cu		20,047	0,476	2,37
	Pb		10,880	0,799	7,37
Woda powierzchniowa stawu	Cd	34,0	0,094	0,004	4,24
	Cu		6,039	0,467	7,73
	Pb		15,792	0,243	1,54

Najmniejszy procent metali w formie związanej zaobserwowano w wodzie gruntowej pod łąką, w której również było najniższe (17,6 mg/L) stężenie substancji humusowych. Prawie 10-krotnie silniejsze wiązanie metali przez substancje organiczne stwierdzono w wodzie gruntowej pod polem. W wodzie powierzchniowej stawu zawartość substancji humusowych była o 100% większa w porównaniu do wody gruntowej pod łąką, natomiast ogólna ilość metali związanych zwiększyła się nieznacznie z 10,6% do 13,5%. Mniej metali w formie związanej w wodzie gruntowej pod łąką i w wodzie powierzchniowej stawu może wynikać z większego poboru tych metali przez roślinność. Na przykład miedź jest szczególnie łatwo pobierana przez rośliny w postaci kationu metalicznego, kationów kompleksowych, a także związków metaloorganicznych [14]. W wodzie powierzchniowej stawu, pomimo wysokiej koncentracji substancji humusowych (34,0 mg/L) i stosunkowo dużego stężenia ołowiu (15,79 µg/L), zaobserwowano niski procent wiązania tego metalu. Może to wynikać z przewagi w wodzie powierzchniowej substancji humusowych o charakterze hydrofobowym, które z uwagi na mniejszą zawartość miejsc wiążących kompleksują mniej metali [28, 32].

Przeprowadzone badania wykazały, że zdolność wiązania miedzi i ołowiu przez 1 gram substancji humusowych rozpuszczonych w wodzie gruntowej pod polem uprawnym i łąką była podobna (tab. 2). W wodach gruntowych ilość związanego

Tabela 2. Zdolność wiązania metali ciężkich przez 1 gram substancji humusowych (µg/g)

Typ wody	Wiązany metal		
	kadm	miedź	ołów
Woda gruntowa pod polem uprawnym	0,528	27,6	46,4
Woda gruntowa pod łąką	0,113	27,0	45,4
Woda powierzchniowa stawu	0,117	13,7	7,1

ołowiu i miedzi była wyższa niż w wodzie powierzchniowej stawu (o 84,5% w wypadku Pb i 49,8% dla Cu). W przypadku Cd silne właściwości kompleksujące humusu stwierdzono w wodzie gruntowej pod polem uprawnym. Pięciokrotnie mniejszą zdolność kompleksowania kadmu wykazywały substancje humusowe w wodzie gruntowej pod łąką i w wodzie powierzchniowej stawu.

4. Podsumowanie

Zdolność wiązania metali ciężkich przez RMO, a zwłaszcza HS, determinują formy występowania metali ciężkich, wpływając na ich dostępność, szkodliwość i biologiczną aktywność. Ze względu bowiem na łatwość przechodzenia przez błony biologiczne, a także tworzenia połączeń z kwasami nukleinowymi metale ciężkie – w

zależności od form ich występowania – powodują różnego rodzaju uszkodzenia komórek, zaburzając ich funkcje metaboliczne. Dlatego wiedza o formach występowania metali ciężkich – chemicznej specjacji w naturalnych wodach – jest istotna przy ocenie biodostępności i toksyczności metali.

Literatura

- [1] Elder J.F. 1975. Complexation side reaction involving trace metals in natural water systems. *Limnol. Oceanogr.* **20**: 96–102.
- [2] Florence T.M. 1977. Trace metal species in fresh waters. *Water Research.* **11**: 681–687.
- [3] Florence T.M., Batley G.E. 1980. Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*: 219–296.
- [4] Förstner U., Wittmann G.T.W. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Berlin: 486.
- [5] Kabata-Pendias A., Pendias H. 1979. Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geol. Warszawa: 230.
- [6] Karlik B. 1993. The comparison of leaching of dissolved organic matter from limed and non limed soils. *Pol. ecol. Stud.* **19**: 221–227.
- [7] Landner L. 1986. Speciation of metals in water, sediment and soil systems. Proceedings of an International Workshop, Springer-Verlag: 190.
- [8] Leeuwen H.P. 1981. Potentialities of pulse polarographic techniques in the study of aqueous heavy metal/polyelectrolyte systems. W: International Conference: Heavy metals in the environment-Amsterdam. Edinburgh, Anglia: 581–583.
- [9] Linnik P.N., Nabivanets B.J. 1984. The state of metal ions in natural waters. *Acta hydrochim. et hydrobiol.* **12**(4): 335–361.
- [10] Mart L., Nürnberg H. W., Valenta P., Stoeppler M. 1978. Determination of levels of toxic metals dissolved in sea water and inland waters by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Thalassia Jugoslavica* **14**(1/2): 171–188.
- [11] McCarthy J. F., Jimenez B. D. 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.* **19**: 1072–1076.
- [12] Nriagu J. O. 1979. Copper in the environment, part II. Health effects. A.Wiley- Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto. 489.
- [13] Nürnberg H. W. 1981. Voltammetric studies on toxic metal speciation in natural waters. W: International Conference: Heavy metals in the environment – Amsterdam. Edinburgh, Anglia: 635–641.
- [14] Ozimek T. 1988. Rola makrofitów w krążeniu metali ciężkich w ekosystemach wodnych. *Wiadomości ekologiczne* **34**(1): 31–44.
- [15] Prakash A., Jensen A., Rashid M. A. 1975. Humic substances and aquatic productivity. W: Humic substances, their structure and function in the biosphere. D. Povoledo, H.L. Golterman (red). Pudoc, Wageningen: 259–268.
- [16] Reuter J. H., Perdue E. M. 1977. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochemica et Cosmochemica Acta* **41**: 325–334.
- [17] Romanowicz W., Szyper H., Gołdyn R. 1990. Spływ zanieczyszczeń obszarowych do wybranych jezior Wielkopolski, objekty i zakres badań. W: Zanieczyszczenia obszarowe w zlewniach rolniczych, IMUZ, Falenty: 251–254.
- [18] Ryszkowski L. 1992. Rolnictwo a zanieczyszczenia obszarowe środowiska. *Postępy Nauk Rolniczych* **4**: 3–14.
- [19] Rubin A. J. 1976. Aqueous-environmental chemistry of metals, Ann Arbor Science. Michigan: 390.
- [20] Salomons W., Förstner U. 1984. Metals in hydrocycle. Springer-Verlag. Berlin: 349.

- [21] Schnitzer M. 1971. Metal-organic matter interaction in soils and waters. W: Organic compounds in aquatic environments. S.D. Faust, J.V. Hunter, M. Dekker (red). New York: 297–315.
- [22] Siepak J. 1992. Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów. UAM Poznań: 193.
- [23] Siepak J. 1992. Poziom zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych Wielkopolski. W: Materiały z Konferencji Naukowej "Problemy zanieczyszczenia i ochrony wód powierzchniowych – dziś i jutro." Wyd. UAM, Seria Biologia, nr 49: 269–275.
- [24] Steinberg C., Muenster U. 1985. Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater. W: Humic substances in soil, sediment, and water. G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (red). John Wiley & Sons. New York: 105–145.
- [25] Szpakowska B., Życzyńska-Bałoniak I. 1994. Role of biogeochemical barriers in water migration of humic substances. *Polish J. of Environmental Sci.* 2: 35–41.
- [26] Szperliński Z., Guberski S. 1990. Wpływ parametrów zlewni i jej zagospodarowania na poziom splywu zanieczyszczeń z wodami rzecznyymi zlewni górnej Wilgi. W: Zanieczyszczenia obszarowe w zlewniach rolniczych, IMUZ, Falenty: 211–219.
- [27] Thurman E. M. 1985. Aquatic humic substances. W: Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Junk Publishers: 273–361.
- [28] Thurman E. M. 1985. Humic substances in groundwater. W: Humic substances in soil, sediment and water. G.R. Aiken, D.C. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (red). John Wiley & Sons. New York: 87–104.
- [29] Tiravanti G., Passino R., Zambonin P. G. 1989. Sources and effects of heavy metals pollution in the environment, current technologies for metal separation and recovery. W: Protection of water quality from harmful emission with special regard to nitrate and heavy metals, E. Welte, I. Szabolcs (red): 43–49.
- [30] Verwij W. 1991. Speciation and bioavailability of copper in Lake Tjeukemeer. Ph.D Thesis, Wageningen.
- [31] Vreman K., Vanbelle M., de Borger R., Teller E. 1992. Occurrence and toxicological implications of heavy metals in the agricultural food chains. L'Unite de Biochimie de la Nutrition 1348 Belgique, 32.
- [32] Życzyńska-Bałoniak I., Szpakowska B., Ryszkowski L., Pempkowiak J. 1993. Role of meadow strips for migration of dissolved organic compounds and heavy metals with groundwater. *Hydrobiologia* 251: 249–256.

Heavy metals and their speciation in waters of the agricultural environment

Summary

Heavy metals migrate in the environment in different forms (free ions, labile inorganic and organic complexes). Most of the heavy metals create a potential threat to organisms. Their harmfulness is connected not only with biological, biochemical properties, but also depends on forms in which heavy metals appear in the environment, so-called speciation. The chemical term speciation has several meanings and can be defined as analysis, distribution, bioavailability and transformation.

In the presented paper the occurrence of heavy metals and possibilities of their determination are discussed. Using anodic stripping voltammetry (DPASV) it was found that 1 gram of humic substances (HS) dissolved in surface water bound to 13.7 μg Cu/g HS and 7.1 μg Pb/g HS. Stronger complexing properties were observed for HS isolated from groundwater: 27 μg /g HS in the case of Cu and 46 μg /g HS for Pb.