

Magdalena Jabłońska, Maciej Kostecki, Sebastian Szopa, Aleksandra Łyko, Rajmund Michalski

Specjacja nieorganicznych form arsenu i chromu w wybranych zbiornikach zaporowych Górnego Śląska

Zjawisko występowania różnych chemicznych i fizycznych form danego pierwiastka zostało opisane terminem specjacja (zapożyczonym z biologii), natomiast oznaczanie tych form zostało określone jako analityka specjacyjna [1]. Odgrywa ona – pomimo znacznych kosztów – wyjątkową rolę w badaniach cykli biochemicznych związków chemicznych, oznaczaniu toksyczności i ekotoksyczności pierwiastków, a także w kontroli jakości produktów żywnościowych i farmaceutyków, kontroli procesów technologicznych, ocenie ryzyka zdrowotnego oraz w analityce klinicznej. W ramach analityki specjacyjnej można wyróżnić oznaczanie zanieczyszczeń antropogenicznych oraz analizę związków naturalnych, które powstają w wyniku przemian biochemicznych w organizmach żywych lub w środowisku. Pierwsza grupa znajduje się przede wszystkim w obszarze zainteresowań analizy środowiskowej, a druga jest obiektem badań biochemików i ekotoksykologów. Różni się także specjacje chemiczną i fizyczną. W ramach specjacji chemicznej można wyróżnić specjacje przesiewową (screening speciation), czyli poszukiwanie i oznaczanie wybranych form chemicznych oraz specjacje dystrybucyjną (distribution speciation), polegającą na poszukiwaniu i oznaczaniu wybranych indywidualów chemicznych w poszczególnych elementach analizowanej próbki. Ponadto w ramach specjacji chemicznej wyróżnia się specjacje grupową (group speciation), polegającą na poszukiwaniu i oznaczaniu określonych grup lub klas form chemicznych, a także specjacje indywidualną (individual speciation), polegającą na poszukiwaniu i oznaczaniu wszystkich indywidualów chemicznych obecnych w próbce [2].

W przypadku analiz specjacyjnych w próbkach ciekłych najczęściej wykorzystywana jest metoda opracowana przez autorów pracy [3], zgodnie z którą próbka wody lub ścieków w wyniku filtracji przez sączek o średnicy porów 0,45 µm jest dzielona na fazę stałą i rozpuszczoną, w której dokonuje się oznaczenia całkowitej zawartości metali oraz ich form labilnych i związanych. W pracach nad specjacją metali ciężkich w osadach dennych zalecany jest podział zaproponowany przez autorów pracy [4], zgodnie z którym wyróżniono i zdefiniowano pięć frakcji:

- metale wymienne, metale związane z węglanami,
- metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu,
- metale związane z substancjami organicznymi,
- metale związane z siarczkami,
- pozostałe metale trwale związane z minerałami.

Ten sposób specjacji, a dokładniej frakcjonowania, nie pozwala jednak na rozróżnienie stopni utlenienia pierwiastków, co może mieć istotne znaczenie z uwagi na ich toksyczność. Rosnące zainteresowanie problematyką specjacji wymaga rozwiązywania wielu problemów związanych z przygotowaniem próbek do analizy. Proces ten wymaga ogromnej wiedzy dotyczącej zarówno pobierania, transportu, utrwalania, jak i przechowywania próbek. Skutkiem nieprawidłowego postępowania z pobranym materiałem są zachodzące w nim procesy chemiczne, fizyczne oraz biologiczne, które przebiegają bardzo szybko i powodują zmiany charakteru oraz stężeń analitów.

Obniżanie granic wykrywalności do ekstremalnie niskich wartości spowodowało, że dotychczas stosowane metody analityczne nie zawsze pozwalały na oznaczanie śladowych ilości analitów w badanych próbkach. W związku z tym obserwuje się tendencję do łączenia różnych metod analitycznych, co określa się terminem techniki łączone. Najczęściej dotyczy to łączenia metod separacyjnych (np. chromatograficznych) z różnymi metodami detekcji (np. spektroskopowymi). Odpowiednia technika łączona powinna być selektywna wobec oznaczanych analitów, czuła w szerokim zakresie ich ilości i umożliwiać możliwie jak najlepszą identyfikację oznaczanych substancji. W analityce specjacyjnej jako metody separacyjne wykorzystuje się przede wszystkim metody chromatograficzne [5], a jako metody detekcji – metody spektroskopowe [6], jakkolwiek stosowanie innych metod również jest możliwe [7].

Wyniki badań toksykologicznych świadczą o tym, że w wielu przypadkach nie tylko ogólna zawartość danego pierwiastka, lecz udział poszczególnych jego form ma decydujący wpływ na organizmy żywe. Dlatego ważniejsza od informacji na temat ogólnej zawartości pierwiastka jest wiedza na temat występowania jego różnych form. Aktywność biologiczną i toksyczność wobec organizmów żywych wykazują przede wszystkim pierwiastki występujące w postaci jonowej. Najpopularniejszą metodą rozdzielania i oznaczania jonowych substancji nieorganicznych i organicznych jest chromatografia jonowa [8]. Znalazła ona zastosowanie w technikach łączonych i analityce specjacyjnej, przede wszystkim w zakresie oznaczania ubocznych produktów dezynfekcji wody [9] oraz jonów metali i metaloidów [10].

W niniejszej pracy zastosowano technikę łączoną HPLC-ICP-MS (wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie) do oznaczania nieorganicznych jonów – As(III)/As(V) oraz Cr(III)/Cr(VI) – w wodach i osadach dennych wybranych zbiorników zaporowych Górnego Śląska, tj. Jeziora

Pławniowickiego, Jeziora Rybnickiego oraz Jeziora Goczałkowickiego. Zbiorniki te, z uwagi na znaczne zanieczyszczenie i degradację środowiska, stanowią interesujące obiekty badawcze zarówno z punktu widzenia kształtowania się w nich równowagi biologicznej w warunkach silnej antropopresji, jak i z punktu widzenia możliwości ich praktycznego wykorzystania. Wybór analitów podyktowany był przede wszystkim ich zróżnicowanymi właściwościami toksykologicznymi i powszechnością występowania. Uważa się, że związki Cr(III) mają pozytywny wpływ na funkcjonowanie organizmów żywych, są odpowiedzialne za prawidłowy metabolizm glukozy u ssaków i łatwo ulegają kompleksowaniu z różnymi substancjami obecnymi w próbkach środowiskowych. Z kolei związki chromu(VI) są silnie toksyczne, ich inhalacja powoduje zapalenie płuc i astmę, a kontakt ze skórą – alergie i dermatozy [11]. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaliczyła związki Cr(VI) do grupy B-2, czyli substancji kancerogennych i mutagennych dla ludzi [12]. Efekt toksyczny związków chromu(VI) wynika z jego silnych właściwości utleniających, jak również z tworzenia wolnych rodników podczas redukcji Cr(VI) do Cr(III) zachodzącej w komórkach. Związki chromu(VI) są zazwyczaj łatwiej rozpuszczalne, ruchliwe i bioprzyswajalne, co potęguje ich działanie toksyczne. Niestety, pomimo szybkiego rozwoju nowoczesnych metod analityki specjacyjnej, normy i przepisy prawne wciąż odnoszą się do chromu ogólnego, a nie do jego poszczególnych form.

Arsen jest pierwiastkiem ruchliwym, w związku z czym występuje we wszystkich elementach środowiska. Łatwo przechodzi z litosfery do hydrosfery, a jego zawartość w wodach naturalnych jest silnie zróżnicowana i zależy od rodzaju podłoża. Według przepisów obowiązujących w większości krajów europejskich, zawartość jonów arsenu w glebach nie powinna przekraczać 20 mg/kg. Z kolei w wodzie przeznaczonej do spożycia jego dopuszczalna zawartość wynosi 50 mg/m³, przy czym w wodach powierzchniowych i podziemnych, w zależności od uwarunkowań geologicznych, jego ilości mogą przekraczać nawet kilkadziesiąt g/m³ [13]. W analizie specjacyjnej związków chromu i arsenu do rozdzielania i oznaczania poszczególnych form stosuje się techniki łączone, przed wszystkim HPLC-ICP-MS oraz IC-MS (chromatografia jonowa sprzężona z detektorem spektrometrii mas) [14–16]. Pomimo znacznych kosztów, badania takie są prowadzone także w Polsce w kilku ośrodkach naukowych. Wykorzystanie analizy specjacyjnej w układzie technik łączonych, takich jak HPLC-HG-AAS wybranych metaloidów w wodach podziemnych na obszarze infiltracyjnego ujęcia „Dębina” w Poznaniu opisano w pracy [17], a w wodach Jeziora Jarosławieckiego, położonego na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, w pracy [18]. Z kolei oznaczenia jonów arsenu(III) i arsenu(V), antymonu(III) i antymonu(V) oraz selenu(IV) i selenu(VI) w wodach powierzchniowych na obszarze Poznania opisano w pracy [19].

Przedmiot i cel badań

Z uwagi na znaczne zanieczyszczenie i degradację środowiska na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, antropogeniczne zbiorniki wodne stanowią interesujące obiekty badawcze zarówno z uwagi na kształtowanie się w nich równowagi biologicznej w warunkach silnej antropopresji, jak i możliwości ich praktycznego wykorzystania.

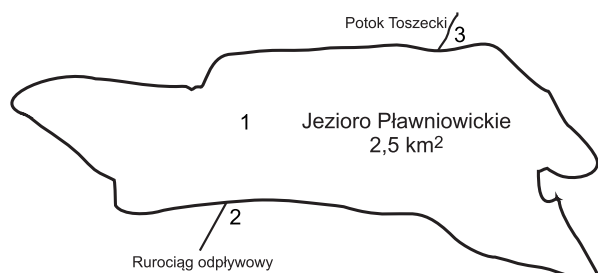
Do badań wytypowano trzy zbiorniki zaporowe (sztuczne jeziora) – w Pławniowicach, Rybniku i Goczałkowicach. Akweny te stanowią zupełnie odmienne typy – Jezioro Pławniowickie powstało w wyniku zalania wyrobiska kopalni piasku, Jezioro Rybnickie stanowi element ciągu technologicznego Elektrowni Rybnik i z tego powodu jest skażone termicznie, a Jezioro Goczałkowickie pełni funkcję przeciwpowodziową oraz stanowi źródło wody dla Górnośląska.

Celem badań było opracowanie metodyki jednoczesnego oznaczania jonów Cr(III) i Cr(VI) oraz As(III) i As(V) z wykorzystaniem techniki łączonej HPLC-ICP-MS oraz jej zastosowanie do oznaczania tych jonów w wodach i osadach dennych wytypowanych zbiorników zaporowych, a także określenie właściwego sposobu ekstrakcji osadów dennych. Istotną była także ocena, czy występuje problem związany z obecnością tych form specjacyjnych chromu i arsenu w wodach i osadach dennych, a jeśli tak – jaka jest skala problemu i zagrożenia funkcjonowania tych zbiorników. Na jakość wód powierzchniowych wpływają nie tylko wprowadzane do niej substancje biogenne i związki organiczne, ale także metale ciężkie i zawiesiny [20, 21], które mają szczególne znaczenie w przypadku zbiorników zaporowych. Przykładem może być jakość wody w Jeziorze Pławniowickim, która wymaga zdecydowanej poprawy stanu gospodarki wodno-ściekowej w zlewni Potoku Toszeckiego [22], ponieważ już od powstania tego zbiornika obserwowano systematyczne pogarszanie się stosunków tlenowych w związku z jego szybko postępującą eutrofizacją [23]. Z kolei Jezioro Rybnickie stanowi źródło wody zużywanej w elektrowni do chłodzenia urządzeń energetycznych, a następnie do powierzchniowego schładzania podgrzanych mas wodnych. Jest ono przykładem zbiornika skażonego termicznie i jedynym tego typu antropogenicznym zbiornikiem w Polsce [24]. W wodzie tego zbiornika badano zawartości jonów sodu, potasu i wapnia [25], a w osadach dennych zawartości ołowiu [26] kadmu, miedzi, cynku, chromu, żelaza, niklu i manganu [27]. Badania dotyczyły także oznaczania wybranych form specjacyjnych metali ciężkich [28] oraz badania wpływu pH i aeracji na migrację miedzi [29]. Przedmiotem badań była także ocena wpływu geokumulacji na zawartość jonów kadmu, miedzi i niklu [30]. Jedyne informacje związane ze specjacją arsenu w tym zbiorniku zawarte są w pracy [31]. Największym rezerwuarem wody w Polsce do celów wodociągowych jest – administrowane przez Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów SA w Katowicach – Jezioro Goczałkowickie. Dlatego jakość wody w tym zbiorniku, nie tylko z punktu widzenia substancji oznaczanych rutynowo, jest nie do przecenienia i powinna stanowić przedmiot badań naukowych. Jakość wody i osadów dennych w tym zbiorniku była przedmiotem wielu opracowań [32, 33]. Badano m.in. zawartości jonów żelaza [34], miedzi [35], litu [36], manganu [37] oraz substancji humusowych [38].

Materiały i metody

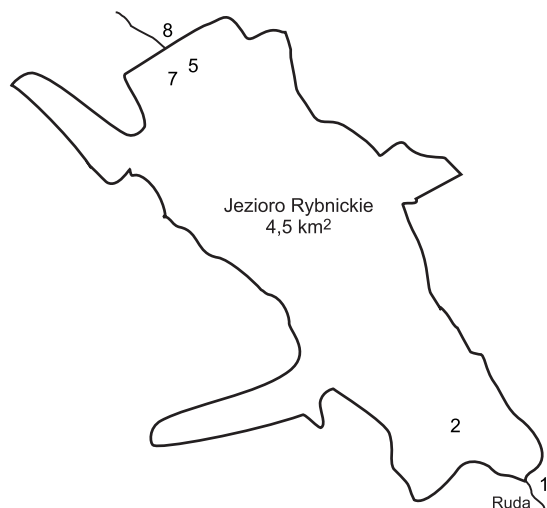
Próbki wody pobrano w wyznaczonych stanowiskach czerpaczem Ruttnera, natomiast próbki osadów dennych czerpaczem Birge-Ekmana. Miejsca poboru próbek wody i osadów z poszczególnych zbiorników zaporowych przedstawiono na rysunkach 1–3.

Próbki, bezpośrednio po pobraniu, były transportowane do laboratorium, przy czym próbki wody przechowywano



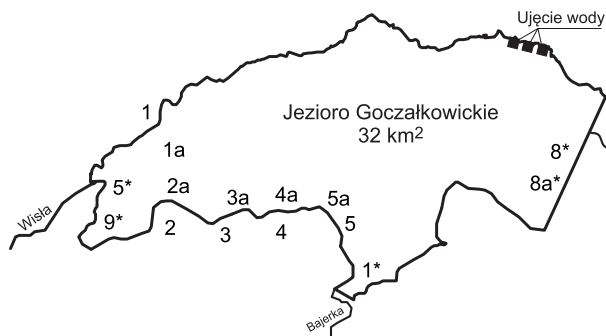
Rys. 1. Zarys Jeziora Plawniowickiego z punktami poboru próbek (1 – zbiornik, 2 – rurociąg odpływowy, 3 – dopływ Potoku Toszeckiego)

Fig. 1. Contour of Lake Plawniowickie with sampling sites



Rys. 2. Zarys Jeziora Rybnickiego z punktami poboru próbek (1 – dopływ Rudy, 2 – zrzut wód podgrzanych, 5 – zapora (warstwa powierzchniowa), 7 – zapora (warstwa przydenna), 8 – odpływ Rudy)

Fig. 2. Contour of Lake Rybnickie with sampling sites



Rys. 3. Zarys Jeziora Goczałkowickiego z punktami poboru próbek (1* – strefa Bajerkki, 5* – strefa Wisły, 8* – zapora (warstwa powierzchniowa), 8a* – zapora (warstwa przydenna), 9* – cofka Wisły, 1 – przepompownia Strumień, 2 – przepompownia Zabłocie, 3 – przepompownia Frelichów, 4 – przepompownia Zarzecze, 5 – przepompownia Podgroběl, 1a – strefa przybrzeżna Strumień, 2a – strefa przybrzeżna Zabłocie, 3a – strefa przybrzeżna Frelichów, 4a – strefa przybrzeżna Zarzecze, 5a – strefa przybrzeżna Podgroběl)

Fig. 3. Contour of Lake Goczałkowickie with sampling sites

w zamrażarce w temperaturze poniżej -20°C . Bezpośrednio przed analizą próbki wody rozmrożono i przesączone przez filtry strzykawkowe o średnicy porów $0,25\ \mu\text{m}$. Próbki osadów dennych pobrano z 10 cm warstwy powierzchniowej. W pierwszym etapie każda próbka osadu była odwirowana, wysuszona, roztarta i przesiana przez sito o średnicy oczek $0,02\ \text{mm}$. Tak przygotowane próbki

poddano następnie ekstrakcji, której celem było wymycie z osadu łatwowymywalnych (nieorganicznych) form specjacyjnych arsenu i chromu.

Ilościową analizę form specjacyjnych arsenu i chromu w próbkach wody za pomocą HPLC-ICP-MS poprzedziły badania fizyczno-chemiczne, takie jak pomiar pH i przewodności właściwej. Czynności wstępne polegały na ilościowej analizie arsenu i chromu ogólnego w wodzie za pomocą spektrometru ICP-MS Elan 6100 DRC-e Perkin Elmer. Aparat zaopatrzony był w standardowy kwarcowy palnik ICP, rozpylacz krzyżowy, stożki niklowe, próbki i wzorce były podawane za pomocą pompy perystaltycznej. Spektrometr poddawano codziennej standaryzacji stosując $10\ \mu\text{g}/\text{dm}^3$ roztwór (Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, U) w 1% HNO_3 Elan 6100 Setup/Stab/Masscal Solution firmy Perkin-Elmer. Przeprowadzono pomiary zawartości chromu ^{52}Cr w trybie DRC-e i arsenu ^{75}As w trybie standardowym. Pomiary form specjacyjnych arsenu i chromu w próbkach wody i osadów dennych wykonano w układzie technik łączonych HPLC-ICP-MS. Parametry pracy spektrometru ICP-MS przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry pracy spektrometru ICP-MS
Table 1. Operating parameters of the ICP-MS spectrometer

Parametr	Ustawienia
Moc generatora RF, W	1125
Strumień argonu – plazma, dm^3/min	15
Strumień argonu – rozpylacz, dm^3/min	$0,76\pm 0,82$
Strumień argonu – gaz pomocniczy, dm^3/min	$1,15\pm 1,16$
Rozpylacz	krzyżowy
Palnik	kwarcowy
Tryb analizy	peak hopping*
Czas pomiaru, ms	250
Liczba skanów	1
Liczba powtórzeń	830
Strumień gazu w komorze zderzeniowej, dm^3/min	0,1
Parametr wykluczenia (Rpq) ^{52}Cr	$0,1\pm 0,2$

*sposób próbkowania metodą przeskoku z jednej masy na drugą

Do rozdzielania analitów zastosowano zestaw do specjacji składający się z wysokosprawnego chromatografu cieczonego (HPLC) Perkin-Elmer, wyposażony w piec Peltiera (Series 200 LC), próbnik (Series 200 LC) i pompę gradientową (Series 200 LC). Do rozdzielania jonów Cr(III) i Cr(VI) wykorzystano kolumnę Dionex IonPac AG-7 ($10\ \mu\text{m}$; $50\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$), a do rozdzielania As(III) od As(V) tandemowo połączone kolumny Dionex IonPac AG-7 ($10\ \mu\text{m}$; $50\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$) oraz Hamilton PRP-X100 ($10\ \mu\text{m}$; $100\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$). W tabeli 2 przedstawiono wybrane parametry rozdzielania chromatograficznego.

Odczynniki i roztwory wzorcowe

W analizach wykorzystano ultraczysty azotan(V) amonu (Merck), ultraczysty dichromian(VI) potasu (Merck), roztwór wzorcowy Cr(III) o stężeniu $1000\ \text{g}/\text{m}^3$ (Merck), siedmiowodny diwodorooarsenian(V) sodu (Sigma-Aldrich) oraz metaarsenian(III) sodu (Sigma-Aldrich). Do ekstrakcji form specjacyjnych arsenu i chromu z osadów dennych wykorzystano: sól disodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego Na_2EDTA (Sigma-Aldrich), ultraczysty kwas azotowy (65%, Merck), diwodorofosforan potasu cz.d.a.

Tabela 2. Warunki rozdzielania chromatograficznego
Table 2. Chromatographic separation conditions

Parametr	Ustawienia
Chrom	
Kolumna	Ion Pac AG-7, 10 μ m 50 mm \times 4 mm
Temperatura	35 $^{\circ}$ C
Faza ruchoma	A: 0,1 M NH_4NO_3 pH=4 B: 0,8 M HNO_3
Program wymywania	0 \pm 0,5 min, 100% A 1,5 \pm 3,5 min, 100% B płukanie 3,5 \pm 5,0 min, 100% A
Strumień objętości podczas analizy, cm^3/min	1,7
Strumień objętości podczas płukania, cm^3/min	2,0
Objętość próbki, μ l	170
Arsen	
Kolumna	Ion Pac AG-7, 10 μ m 50 mm \times 4 mm Hamilton PRP-X100, 10 μ m 50 mm \times 4 mm
Temperatura	35 $^{\circ}$ C
Faza ruchoma	10 mM HNO_3
Czas wymywania	4,5 min
Strumień objętości podczas analizy, cm^3/min	1,2
Objętość próbki, μ l	195

(POCH) oraz ultraczysty azotan(V) amonu (Merck). Roztwory do kalibracji przygotowano każdorazowo przez rozcieńczenie na wadze analitycznej odpowiednich roztworów wzorcowych. Do kalibracji zastosowano roztwory przygotowane z soli. Wszystkie roztwory i wzorce przygotowano używając wysokiej czystości wody zdejonizowanej Milli-Q-Gradient (Millipore) o przewodności właściwej poniżej 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Krzywe kalibracyjne

Krzywe kalibracyjne otrzymano przez pomiar roztworów wzorcowych Cr(VI) i Cr(III) o stężeniach 1 mg/m^3 , 5 mg/m^3 , 10 mg/m^3 i 25 mg/m^3 oraz As(III) i As(V) o stężeniach 1 mg/m^3 , 5 mg/m^3 i 10 mg/m^3 . Wybrano liniowy model zależności stężenia od całkowitej liczby zliczeń analitu. Korzystając z wielokrotnego wyznaczenia krzywych kalibracyjnych wyznaczono następujące wartości granicy wykrywalności: arsen – 0,008 $\text{mgAs(III)}/\text{m}^3$ i 0,012 $\text{mgAs(V)}/\text{m}^3$ oraz chrom – 0,19 $\text{mgCr(III)}/\text{m}^3$ i 0,37 $\text{mgCr(VI)}/\text{m}^3$. Aby sprawdzić poprawność zaproponowanej metody przeprowadzono pomiar wzorca NIST 1643-e, który symuluje skład pierwiastkowy wody naturalnej. Uzyskane wyniki porównano z wynikami pomiaru wzorca metodą ICP-MS oraz z wartością podaną w certyfikacie. Uzyskano dobrą zgodność oznaczeń, co potwierdzają wyniki zamieszczone w tabeli 3.

Tabela 3. Zawartość form arsenu i chromu w odniesieniu do wzorca NIST 1643-e
Table 3. Content of arsenic and chromium forms in relation to NIST CRM 1643-e

Chrom ogólny	Cr(III)	Cr(VI)	Wzorzec NIST 1643-e
21,14 mg/m^3	21,35 mg/m^3	<gr. wykrywaln.	20,40 mg/m^3
Arsen ogólny	As(III)	As(V)	Wzorzec NIST 1643-e
60,72 mg/m^3	60,47 mg/m^3	0,14 mg/m^3	60,45 mg/m^3

Specjacja nieorganicznych form chromu i arsenu w łatwowymywalnych frakcjach osadów dennych

Określenie całkowitej zawartości form specjacyjnych metali w osadach dennych jest praktycznie niemożliwe do wykonania, z powodu drastycznych warunków, jakie są konieczne do ich uwolnienia (stężone kwasy – HNO_3 , HF , H_2O_2). Formy specjacyjne metali związane z frakcjami najniższymi charakteryzują się niewielką labilnością, stąd z biologicznego punktu widzenia mają małe znaczenie. Istotne jest zatem ilościowe określenie jedynie form

Tabela 4. Zawartość arsenu i chromu w eluatach materiałów odniesienia
Table 4. Arsenic and chromium content of eluates for the reference materials

Materiał odniesienia	Zawartość ogólna	Woda	Bufor 20 $^{\circ}$ C	Bufor 80 $^{\circ}$ C	10 mM HNO_3	0,1 M EDTA
arsen, mg/kg						
NCS DC 73309	188	1,93	27,5	58,3	29,3	25,3
NCS DC 73310	115	0,48	10,7	29,1	12,1	8,9
chrom, mg/kg						
NCS DC 73309	40	1,47	3,7	10,4	7,1	4,0
NCS DC 73310	35	1,48	7,2	15,1	11,8	7,5

Tabela 5. Specjacja arsenu i chromu w eluacie frakcji wymiennej
Table 5. Speciation of arsenic and chromium in the eluate of exchangeable fraction

Materiał odniesienia	Zawartość ogólna As (ICP-MS), mg/kg	Zawartość form jonowych As (ICP-MS), mg/kg	Zawartość As(III) (HPLC-ICP-MS), mg/kg	Zawartość As(V) (HPLC-ICP-MS), mg/kg
NCS DC 73309	188	58,3	8,93	49,5
NCS DC 73310	115	29,1	8,17	20,6
Materiał odniesienia	Zawartość ogólna Cr (ICP-MS), mg/kg	Zawartość form jonowych Cr (ICP-MS), mg/kg	Zawartość Cr(III) (HPLC-ICP-MS), mg/kg	Zawartość Cr(VI) (HPLC-ICP-MS), mg/kg
NCS DC 73309	40	10,4	1,16	9,20
NCS DC 73310	35	15,1	3,05	11,93

specyficjnych w łatwowymywalnych frakcjach osadów dennych, które są najbardziej labilne i w związku z tym najsilniej wpływają na środowisko. W celu określenia jak najlepszego sposobu ekstrakcji łatwowymywalnych form chromu i arsenu wytypowano dwa certyfikowane materiały odniesienia osadów dennych: NCS DC 73309 oraz NCS DC 73310. Zastosowano pięć metod ekstrakcji:

- ekstrakcja wodą przy wytrząsaniu przez 72 h,
- ekstrakcja buforem w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze 20 °C,
- ekstrakcja buforem w łaźni wodnej w temperaturze 80 °C (bufor fosforanowy o $\text{pH}=6,0\pm 0,2$, zawierający 5 mM Na_2HPO_4 i 50 mM KH_2PO_4 ; do ekstrakcji 1 g osadu użyto 10 cm^3 buforu).
- ekstrakcja 10 mM HNO_3 ,
- ekstrakcja 0,1 M EDTA.

Wyniki otrzymane z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia przedstawiono w tabeli 4.

Wykazano, że największą ilość nieorganicznych form specyficjnych arsenu i chromu z frakcji wymiennej uzyskano ekstrahując osad buforem fosforanowym w temperaturze 80 °C. Następnym krokiem było oznaczenie w otrzymanym eluacie zawartości wybranych związków nieorganicznych As(III) i As(V) oraz Cr(III) i Cr(VI). Wyniki analizy specyficjnej frakcji wymiennej przedstawiono w tabeli 5.

Omówienie wyników badań

Jeziro Pławniowickie

W wodzie pobranej w strefie przydennej tego zbiornika zdecydowanie przeważała forma As(III), a w jego warstwie powierzchniowej występował głównie As(V). Podobne wnioski uzyskali naukowcy z Kanady badający wodę i osady denne z Jeziora Moira [39]. Uzyskana minimalna zawartość jonów arsenu wynosiła odpowiednio As(III) – 0,02 mg/m^3 i As(V) – 0,03 mg/m^3 , tymczasem maksymalna As(III) – 1,86 mg/m^3 i As(V) – 1,66 mg/m^3 . Zawartość jonów chromu charakteryzowała się zmienną ilością form specyficjnych w zależności od czasu poboru. W miesiącach zimowo-wiosennych występowała przewaga formy Cr(III), a latem (czerwiec) w wodzie powierzchniowej wystąpiła przewaga Cr(VI). Duża zawartość tlenu pokrywała się z silnym przetlenieniem wody ok. 135% (30-06-2011). Wyniki te, ze względu na ograniczoną liczbę pobranych próbek, nie są jednoznaczne i wymagają zbadania sezonowości zmian zawartości form specyficjnych chromu przynajmniej raz w miesiącu. Uzyskana minimalna zawartość jonów chromu wynosiła odpowiednio Cr(III) – 0,98 mg/m^3 i Cr(VI) – <0,37 mg/m^3 , a maksymalna Cr(III) – 7,9 mg/m^3 i Cr(VI) – 5,12 mg/m^3 .

Analiza osadów dennych z Jeziora Pławniowickiego wykazała dużą zawartość łatwowymywalnych frakcji (metale w roztworze porowym, frakcja węglanowa i jonowymienna). Stosując opracowaną procedurę ekstrakcji uzyskano 71% wydajność ekstrakcji arsenu w stosunku do ogólnej zawartości tego analitu, natomiast w przypadku chromu wartość ta wynosiła 62%. Analiza specyficjna ekstraktu z osadu dennego wykazała znaczącą przewagę As(III) – 75%. Podobne rezultaty uzyskano w pracach [39,40]. Podczas poboru próbki osadu dennego stwierdzono silny deficyt tlenowy (0,43 gO_2/m^3), co mogło być jednym z powodów znacznej zawartości As(III) w osadzie. Przy wroście natlenienia i/lub pH najbardziej toksyczna forma

arsenu – As(III) może uwolnić się do środowiska wodnego stanowiąc potencjalnie istotne zagrożenie. Analiza specyficjna chromu w osadzie dennym wykazała nieznaczną przewagę jego formy zredukowanej Cr(III) – 56%.

Jeziro Rybnickie

Również w próbkach wody pobranych w strefie przydennej tego zbiornika przeważała forma As(III), natomiast w jego warstwie powierzchniowej występował głównie As(V). Minimalna zawartość jonów arsenu wynosiła odpowiednio As(III) – 0,01 mg/m^3 i As(V) – 0,71 mg/m^3 , zaś maksymalna As(III) – 3,08 mg/m^3 i As(V) – 3,00 mg/m^3 . Otrzymane wyniki wskazały na różnice zawartości form specyficjnych arsenu, a mianowicie w strefie zapory nad dnem (rys. 2, p. 7) przeważała zawartość As(III), a w strefie zapory przy powierzchni przeważała forma As(V). Zawartość chromu charakteryzowała się przewagą Cr(III). Minimalna zawartość jonów chromu w wodzie wynosiła odpowiednio Cr(III) – 0,27 mg/m^3 i Cr(VI) – <0,37 mg/m^3 , a maksymalna Cr(III) – 3,25 mg/m^3 i Cr(VI) – 2,47 mg/m^3 .

Analiza osadów dennych z Jeziora Rybnickiego wskazała na małą zawartość łatwowymywalnych frakcji arsenu i chromu. Uzyskano średnio 18,5% wydajność ekstrakcji arsenu w stosunku do zawartości całkowitej tego analitu. W przypadku chromu wartość ta wynosiła 21%. Analiza specyficjna ekstraktu z osadu dennego wykazała znaczącą przewagę As(III) – 76%. Analiza specyficjna chromu w łatwowymywalnych frakcjach osadu dennego wykazała znaczącą przewagę formy utlenionej Cr(VI), której udział w strefie zrzutu wód podgrzanych (rys. 2) wynosił 75%, a w strefie zapory 62%. Wysoką zawartość Cr(VI) w osadzie dennym tego zbiornika można tłumaczyć występowaniem największych zakwitów roślin fitoplanktonowych, które mają zdolność do akumulacji zarówno wewnątrzkomórkowej, jak i na swojej powierzchni (fitosorbent) między innymi chromu, a w szczególności Cr(VI). Opadające na dno organizmy powodują wzbogacenie osadów dennych w Cr(VI).

Cr(VI) wykazuje 1000-krotnie większą toksyczność niż Cr(III) ze względu na zdolność do penetracji przez błonę komórkową, która jest nieprzepuszczalna w przypadku Cr(III). Zdolność penetrowania błony komórkowej polega na istnieniu podobieństwa jonu chromianowego (CrO_4^{2-}) do jonów ortofosforanowego i siarczanowego, które transportowane są do wnętrza komórki za pomocą odpowiednich kanałów jonowych. Po przedostaniu się do wnętrza komórki jon chromianowy może wchodzić w reakcje z enzymami odpowiedzialnymi za metabolizm fosforanów i siarczanów, a także może reagować z DNA i RNA zakłócając ich prawidłowe funkcje w komórce, co prowadzi do anomalii w strukturze cząsteczek.

Jeziro Goczałkowickie

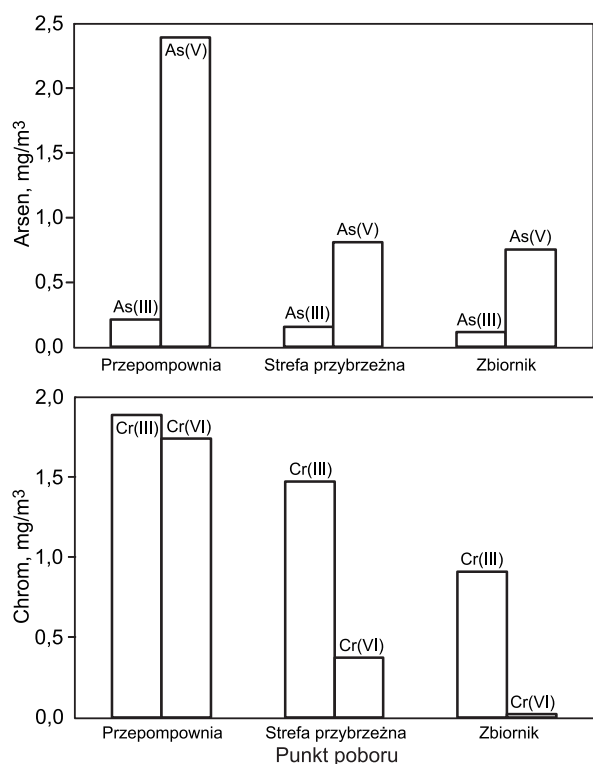
Ze względu na liczbę punktów poboru i różne usytuowanie w stosunku do tak dużego zbiornika, jakim jest Jeziro Goczałkowickie, uzyskane wyniki podzielono na trzy grupy. Pierwszą stanowiły wyniki uzyskane w punktach poboru na rzekach dopływających do zbiornika (Wisła i Bajerka), drugą grupę stanowiły punkty poboru w przepompowniach i przylegających do nich strefach przybrzeżnych, natomiast trzecią grupę stanowiły punkty poboru mieszczące się w obrębie samego zbiornika.

Wyniki dotyczące pierwszej grupy wykazały, że wody Wisły i Bajerki w zakresie zawartości form specyficjnych

arsenu nie odbiegały od większości rzek [41, 42]. Badane wody charakteryzowały się przewagą As(V), natomiast zawartość As(III) była minimalna, często na granicy wykrywalności metody HPLC-ICP-MS. Minimalna zawartość jonów arsenu wynosiła odpowiednio As(III) – 0,01 mg/m³ i As(V) – 0,21 mg/m³, a maksymalna As(III) – 0,13 mg/m³ i As(V) – 3,90 mg/m³. Zaobserwowano ogólną tendencję do przewagi Cr(III) w stosunku do Cr(VI). Stosunek zawartości tych dwóch form wyniósł średnio 1:3. Minimalna zawartość jonów chromu w tych wodach wynosiła odpowiednio Cr(III) – 1,15 mg/m³ i Cr(VI) – <0,37 mg/m³, zaś maksymalna Cr(III) – 3,20 mg/m³ i Cr(VI) – 2,43 mg/m³.

W wynikach należących do drugiej grupy (przepompownie i strefy przybrzeżne zbiornika) nie zaobserwowano znacznych różnic pomiędzy ilościami analitów w próbkach pobranych w różnych strefach przybrzeżnych, z wyjątkiem strefy przybrzeżnej i przepompowni Strumień, gdzie stwierdzono większą zawartość As(V). Minimalna zawartość jonów arsenu w tej grupie wynosiła odpowiednio As(III) – <0,008 mg/m³ i As(V) – 0,21 mg/m³, a maksymalna As(III) – 0,34 mg/m³ i As(V) – 2,55 mg/m³. Minimalna zawartość jonów chromu w wodzie wynosiła odpowiednio Cr(III) – 0,19 mg/m³ i Cr(VI) – <0,37 mg/m³, zaś maksymalna Cr(III) – 4,97 mg/m³ i Cr(VI) – 7,60 mg/m³.

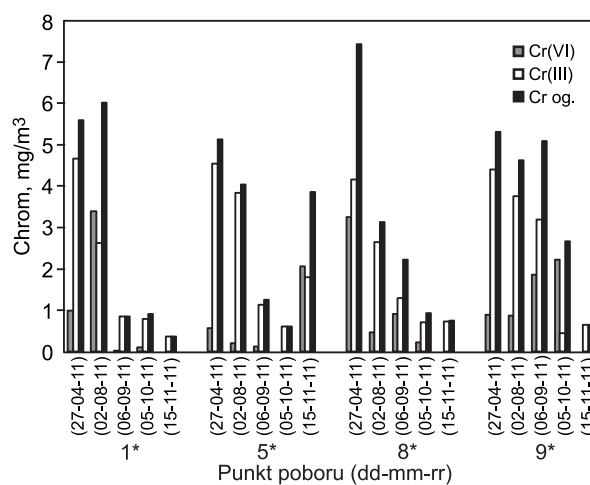
W próbkach wody pobranych w strefie przydennej Jeziora Goczałkowickiego (rys. 3, p. 8a*) zdecydowanie przeważała forma As(III), natomiast w jego warstwie powierzchniowej (p. 8*) występował głównie As(V). Minimalna zawartość jonów arsenu wynosiła odpowiednio As(III) – <0,008 mg/m³ i As(V) – 0,03 mg/m³, a maksymalna As(III) – 3,39 mg/m³ i As(V) – 3,61 mg/m³. Minimalna zawartość jonów chromu wynosiła odpowiednio Cr(III) – 0,37 mg/m³ i Cr(VI) – <0,37 mg/m³, a maksymalna Cr(III) – 3,39 mg/m³ i Cr(VI) – 4,67 mg/m³.



Rys. 4. Zawartość nieorganicznych form specjacyjnych arsenu i chromu w wodzie Jeziora Goczałkowickiego
Fig. 4. Concentrations of inorganic speciation forms of arsenic and chromium in the water samples collected from Lake Goczałkowickie

Porównując zawartość form specjacyjnych jonów chromu i arsenu w próbkach wody pobranych z przepompowni, strefy przybrzeżnej i samego zbiornika można stwierdzić, że najbardziej zanieczyszczona była woda wprowadzana do zbiornika przez przepompownie, która jest następnie rozcieńczana w strefach przybrzeżnych zbiornika. Stąd wynikał malejący trend zawartości obu analitów, przy czym największy spadek ich ilości zaobserwowano w przypadku Cr(VI) (rys. 4).

Porównując całkowitą zawartość jonów chromu oraz jego form specjacyjnych w próbkach wody pobranych bezpośrednio z Jeziora Goczałkowickiego zaobserwowano, że ilości jonów chromu w sezonie jesiennym były mniejsze niż wiosną i latem (rys. 5). W próbkach pobranych jesienią przeważała trójwartościowa forma chromu. W przyszłości przewiduje się zbadanie tej zależności w cyklu całorocznym. W przypadku jonów arsenu nie znaleziono takiej zależności.



Rys. 5. Zawartość chromu ogólnego oraz jego form specjacyjnych w wodzie Jeziora Goczałkowickiego

Fig. 5. Concentrations of total chromium and of its speciation forms in the water samples collected from Lake Goczałkowickie

Analiza próbek osadów dennych pobranych z Jeziora Goczałkowickiego wykazała małą zawartość jonów arsenu w łatwo wyciągalnych frakcjach osadów. Wydajność ekstrakcji arsenu w stosunku do zawartości całkowitej tego analitu wahała się w zakresie 2,8÷7,4%. Analiza specjacyjna ekstraktu z osadu dennego wykazała znaczącą przewagę As(III) – 80%. W przypadku tego zbiornika najbardziej toksyczna forma arsenu może uwalniać się do środowiska wodnego w gorszych warunkach tlenowych, stanowiąc potencjalnie istotne zagrożenie. Około 20% jonów chromu zawierała frakcja łatwo wyciągalna, w porównaniu z całkowitą zawartością tego analitu w osadzie. Frakcje łatwo wyciągalne osadów dennych pobranych przy ujściach Bajerki i Wisły charakteryzowały się mniejszą (o ok. 15%) zawartością Cr(III) niż pobranych w strefie zapory, gdzie zawartość Cr(III) wzrosła do około 40%.

Podsumowanie

Opracowana procedura analizy wybranych nieorganicznych form jonów chromu i arsenu w wodzie i osadach dennych, wykorzystująca połączone techniki HPLC-ICP-MS, pozwoliła na oznaczenie tych pierwiastków w ilościach ultraśladowych. Kolumna Dionex AG7 została użyta do rozdzielania form jonowych Cr(III) i Cr(VI),

natomiast kolumny Dionex AG7 i Hamilton PRP X100 zostały wykorzystane do rozdzielania form jonowych As(III) i As(V). Jony te zostały rozdzielone bezpośrednio, bez dodatku związków kompleksujących, co ma istotne znaczenie w analizie śladowej, z powodu ograniczenia zanieczyszczeń próbki. Osady denne poddano ekstrakcji w celu uzyskania frakcji łatwo wymywalnej, w której oznaczono zawartość związków nieorganicznych arsenu i chromu, zawierających te aniony w formach As(III) i As(V) oraz Cr(III) i Cr(VI).

Zbiorniki zaporowe będące przedmiotem badań różniły się istotnie typem zlewni i stopniem antropopresji. Wyniki ilościowej i jakościowej analizy specjacyjnej nieorganicznych form jonów chromu i arsenu w wodzie i osadach dennych z tych zbiorników wykazały istotne różnice w ilości badanych anionów na różnym stopniu utlenienia. Analiza uzyskanych wyników pozwala na następujące uogólnienia:

– w wodzie trzech badanych zbiorników w warstwie powierzchniowej przeważała forma As(V), natomiast w warstwie przydennej oraz łatwowymywalnych frakcjach osadów dennych przeważała forma As(III); jednocześnie w większości przypadków w próbkach wody dominowała forma Cr(III),

– woda w Jeziorze Goczałkowickim charakteryzowała się sezonową zmiennością zawartości form specjacyjnych chromu, przy czym w sezonie jesiennym przeważała trójwartościowa forma tego pierwiastka,

– osady denne w Jeziorze Goczałkowickim charakteryzowały się największą ilością jonów chromu ogólnego spośród badanych zbiorników zaporowych, przy czym osady denne w tym zbiorniku oraz w Jeziorze Rybnickim charakteryzowały się małą zawartością Cr(III) w ich frakcji łatwowymywalnej, natomiast w osadach Jeziora Pławniowickiego zaobserwowano dużą zawartość tej formy chromu,

– spośród wszystkich badanych osadów dennych, w Jeziorze Rybnickim stwierdzono największą zawartość Cr(VI) w stosunku do jego ogólnej ilości.

LITERATURA

1. A. KOT, J. NAMIEŚNIK: The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 2000, Vol. 19, pp. 69–79.
2. A. TESSIER, D.R. TURNER: Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester 1995.
3. T.M. FLORENCE, G.E. BATLEY: Chemical speciation in natural waters. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1993, Vol. 51, pp. 1–9.
4. A. TESSIER, P.G.C. CAMPBELL, M. BISSON: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 1979, Vol. 51, No. 7, pp. 844–851.
5. L.A. ELLIS, D.J. ROBERTS: Chromatographic and hyphenated methods for elemental speciation analysis in environmental media. *Journal of Chromatography A* 1997, Vol. 774, pp. 3–19.
6. A. IMRAN, H.Y. ABOUL-ENEIN: Instrumental Methods in Metal Ion Speciation. Taylor & Francis Group, 2006.
7. M.A. VIERA, P. GRINBERG, C.R.R. BOBEDA, M.N.M. REYES, R.C. CAMPOS: Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis. A review. *Spectrochimica Acta* 2009, Vol. 64, Part B, pp. 459–476.
8. R. MICHALSKI: Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania. WN-T, Warszawa, 2005.
9. R. MICHALSKI: Inorganic oxyhalide by-products in drinking water: Ion chromatographic methods. In: J. CAZES [Ed.]: Encyclopedia of Chromatography. Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition, 2010, Vol. 2, pp. 1212–1217.
10. R. MICHALSKI: Application of ion chromatography for the determination of inorganic cations. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2009, Vol. 39, No. 4, pp. 230–250.
11. W. BARABASZ, M.J. CHMIEL, A. GALUS, I. PASMIONKA: Ekotoksykologia chromu. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 1998, vol. 5, nr 7–8, ss. 665–684.
12. IARC: Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Human. WHO, Geneva 1990.
13. P. NIEDZIELSKI, M. SIEPAK, J. SIEPAK: Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i seleniu w wodach i innych elementach środowiska. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2000, vol. 2, ss. 317–341.
14. R. MICHALSKI, M. JABLONSKA, S. SZOPA, A. ŁYKO: Application of ion chromatography with ICP-MS or MS detection to the determination of selected halides and metal/metalloids species. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2011, Vol. 41, pp. 133–150.
15. M. JABLONSKA, S. SZOPA: Badania form specjacyjnych chromu w wodach wodociągowych miasta Zabrze w układzie HPLC-ICP-MS. W: Chromatografia Jonowa, Wyd. SWSZ, Katowice 2011.
16. M. JABLONSKA, S. SZOPA: Zastosowanie techniki sprzężonej IC-ICP-MS w analizie specjacyjnej. *Laboratorium Przegląd Ogólnopolski* 2010, vol. 7, ss. 44–48.
17. M. SIEPAK, J. PRZYBYŁEK, P. NIEDZIELSKI: Wykorzystanie analizy specjacyjnej mikrośladowych zawartości metaloidów w badaniach przepływu wód podziemnych na obszarze infiltracyjnego ujęcia „Dębina” w Poznaniu. *Ekologia i Technika* 2004, vol. 12, ss. 22–31.
18. M. SIEPAK, P. NIEDZIELSKI, M. PEŁECHATY, A. PEŁECHATA, H. GRAMOWSKA: Mikroskładowa analiza specjacyjna wybranych metaloidów w próbkach wody jeziora Jaroślawieckiego. *Ekologia i Technika* 2004, vol. 12, ss. 35–39.
19. A. KUBIŃSKI, P. NIEDZIELSKI: Oznaczenia form arsenu(III) i arsenu(V), antymonu(III) i antymonu(V) oraz seleniu(IV) i seleniu(VI) w wodach powierzchniowych miasta Poznań. *Ekologia i Technika* 2004, vol. 12, ss. 120–131.
20. K. BARBUSIŃSKI, W. NOCOŃ: Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 13–17.
21. K. BARBUSIŃSKI, W. NOCOŃ, K. NOCOŃ, J. KERNERT: Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich w wodach powierzchniowych na przykładzie Kłodnicy. *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 2, ss. 33–38.
22. J. KOZŁOWSKI, M. KOSTECKI, W. NOCOŃ: Wpływ zmian jakości wody w Potoku Toszeckim w latach 1976–2004 na stopień zanieczyszczenia wody w zbiorniku zaporowym Pławniowice. *Ochrona środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 35–40.
23. M. KOSTECKI: Stosunki termiczno-tlenowe zbiornika zaporowego Pławniowice (woj. śląskie) po 23 latach eksploatacji. *Archiwum Ochrony Środowiska* 2001, vol. 27, ss. 97–124.
24. M. KOSTECKI: Specyfika warunków termicznych zbiornika wodnego „Rybnik” jako efekt zrzutu wód podgrzanych. *Problemy Ekologii* 2005, vol. 9, ss. 151–161.
25. K. LOSKA, D. WIECHUŁA, J. CEBUŁA, J. KWAPULIŃSKI: Zawartość sodu, potasu i wapnia w Zbiorniku Rybnickim. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 2001, vol. 35, ss. 229–234.
26. D. WIECHUŁA, K. LOSKA, I. KORUS: Lead partitioning in the bottom sediment of Rybnik reservoir (southern Poland). *Water, Air, & Soil Pollution* 2005, Vol. 164, pp. 315–327.
27. K. LOSKA, D. WIECHUŁA: Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere* 2003, Vol. 51, pp. 723–733.
28. K. LOSKA, D. WIECHUŁA, J. CEBUŁA: Changes in the forms of metal occurrence in bottom sediment under conditions of artificial hypolimnetic aeration of Rybnik Reservoir, southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 2000, Vol. 9, pp. 523–530.

29. K. LOSKA, D. WIECHULA: Effects of pH and aeration on copper migration in above-sediment water. *Polish Journal of Environmental Studies* 2000, Vol. 9, pp. 433–437.
30. K. LOSKA, J. CEBULA, R. J. PELCZA: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, & Soil Pollution* 1997, Vol. 93, pp. 347–365.
31. K. LOSKA, I. KORUS, D. WIECHULA: Arsenic speciation in Rybnik Reservoir. *Architecture Civil Engineering Environment* 2009, Vol. 2, pp. 109–116.
32. A. CZAPLICKA-KOTAS, Z. ŚLUSARCZYK, J. ZAGAJSKA, A. SZOSTAK: Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007. *Ochrona środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 51–56.
33. E. SZALIŃSKA, A. KOPERCZAK, A. CZAPLICKA-KOTAS: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 21–25.
34. A. CZAPLICKA-KOTAS: Przestrzenne i czasowe zmiany stężeń żelaza w Goczałkowickim Zbiorniku Wodnym. *Środowisko* 2005, vol. 102, ss. 63–73.
35. J. KWAPULIŃSKI, K. KORCZAK, D. KMAK-KAPUSTA, J. BONDARUK: Zmiany zawartości miedzi w Zbiorniku Goczałkowickim w aspekcie procesów hydrochemicznych. *Ekologia i Technika* 2007, vol. 15, ss. 219–224.
36. J. KWAPULIŃSKI, D. WIECHULA: Występowanie litu w zbiorniku Goczałkowice. *Problemy Ekologii* 2003, vol. 7, ss. 120–125.
37. A. CZAPLICKA-KOTAS, E. SZALIŃSKA, A. SZOSTAK, Z. ŚLUSARCZYK: Mangan w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2007, nr 1, ss. 14–17.
38. J. POLAK, M. BARTOSZEK, A. KOS: Properties of humic substances extracted from sediment at Goczałkowice dam reservoir. *Fresenius Environmental Bulletin* 2010, Vol. 19, pp. 2873–2882.
39. J. ZHENG, H. HINTELMANN, B. DIMOCK, M.S. DZURKO: Speciation of arsenic in water, sediments, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003, Vol. 377, pp. 14–24.
40. L.O. ISERTE, A.F. ROIG-NAVARRO, F. HERNANDEZ: Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 2004, Vol. 527, pp. 97–104.
41. M. SIEPAK, P. NIEDZIELSKI, J. PRZYBYŁEK: Arsen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty na południe od Poznania. *Współczesne Problemy Hydrogeologii* 2005, vol. XII, ss. 663–669.
42. P. NIEDZIELSKI: Speciation and occurrence of arsenic, antimony and selenium in river water by the anthropogenic intensification of self-cleaning process (Cybina, Poland). *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, Vol. 14, pp. 55–62.

Jabłońska, M., Kostecki, M., Szopa, S., Lyko, A., Michalski, R. Speciation of Inorganic Arsenic and Chromium Forms in Selected Water Reservoirs of Upper Silesia. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 3, pp. 25–32.

Abstract: Determined were the concentrations of selected inorganic arsenic and chromium ions in the water and bottom sediments of three Upper-Silesian dam reservoirs (Lake Plawniowickie, Lake Rybnickie and Lake Goczałkowickie). The lakes perform diverse functions and are characterized by a different degree of anthropogenic pressure. Speciation of arsenic and chromium was carried out using an HPLC chromatograph coupled with an ICP-MS detector. Quantitative and qualitative analyses

of the speciation of inorganic chromium and arsenic forms in lake water and bottom sediments detected significant differences in the concentrations of these analytes at various states of oxidation. The concentrations of arsenic and chromium forms were found to range from limits of detection up to several tens mg/m³. The results of the study have revealed marked differences in the content of these forms of chromium and arsenic between the water samples and the bottom sediment samples, depending on the season of the year, extent of oxygenation and nature of the reservoir.

Keywords: Species analytics, HPLC-ICP-MS, arsenic, chromium, dam reservoirs.