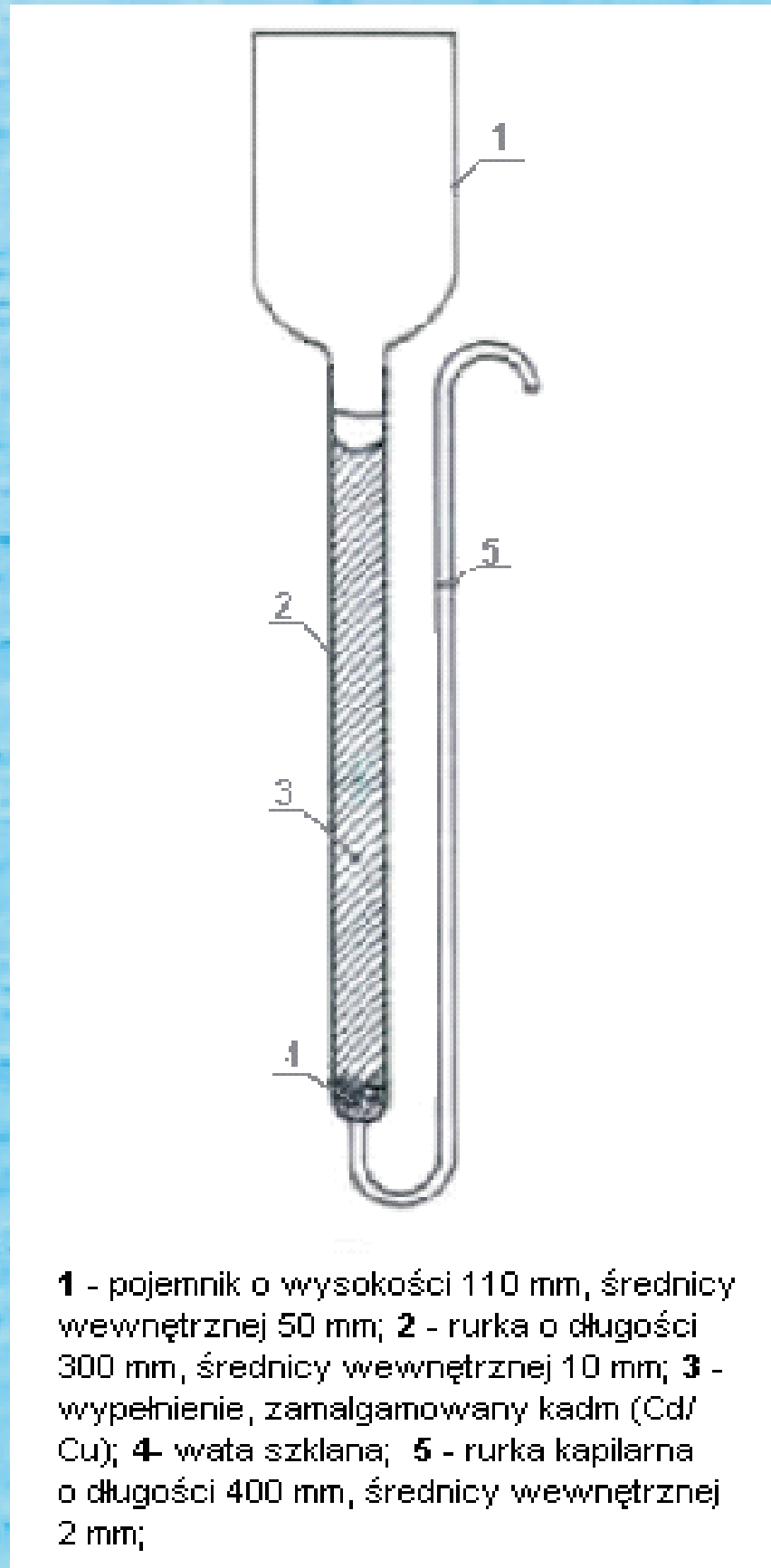


WALIDACJA METOD OZNACZANIA SUBSTANCJI BIOGENNYCH W WODACH MORSKICH

J. Kargol, A. Flasińska, K. Nowogrodzka, J. Chmielewska, P. Jasiński, G. Dembska



Instytut Morski w Gdańsku, Zakład Ochrony Środowiska
Długi Targ 41/42, 80-830 Gdańsk



1 - pojemnik o wysokości 110 mm, średnicy wewnętrznej 50 mm; 2 - rurka o długości 300 mm, średnicy wewnętrznej 10 mm; 3 - wypełnienie, zamalgowany kadm (Cd/Cu); 4 - wata szklana; 5 - rurka kapilarna o długości 400 mm, średnicy wewnętrznej 2 mm;

Rys 1. Budowa kolumny kadmowej [1]

Substancje biogeniczne (azot ogólny, azotany, azotyny, amoniak, fosfor ogólny i fosforany) spośród wszystkich składników wody morskiej odgrywają największą rolę w rozwoju biologicznym organizmów. Są to tak zwane substancje odżywcze wchodzące w skład przemian biochemicznych, np. „fosfor jest pierwiastkiem energetycznym a azot jest podstawowym substratem do budowy białkowych składników protoplazmy” [1]. Substancje odżywcze dostają się do Bałtyku z różnych źródeł, min.: z lądowych źródeł punktowych (kolektory zrzutowe oczyszczalni ścieków), ze źródeł rozproszonych (odpływy z kanalizacji miejskich), dopływ z atmosfery czy też z osadów morskich, w wyniku czego następuje stopniowe wzbogacanie zbiornika wodnego w substancje pokarmowe, a w rezultacie jego eutrofizacja. Zjawisko to prowadzi do zachwiania równowagi ekosystemu. Zagrożenia wynikające z eutrofizacji, to przede wszystkim intensywny wzrost i masowe zakwity fitoplanktonu, wzrost zawartości materii organicznej w wodzie, wzrost sedimentacji materii organicznej, spadek zawartości tlenu w wodach przydennych oraz na skutek tego śmierć organizmów bentosowych i ryb przydennych. W niniejszej pracy przedstawiono walidację metod oznaczania substancji biogenicznych w wodach Morza Bałtyckiego metodą spektrofotometryczną w oparciu o procedury zalecane przez HELCOM (Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM, 17.01.2014 [2,3]).



Rys 2. Oznaczanie zawartości azotanów z wykorzystaniem kolumn kadmowych

Tab 1. Zestawienie wyników analizy certyfikowanego materiału odniesienia VKI Reference Material QC SW3.1B i QC.SW3.2B

Analit	Wartość referencyjna [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Dopuszczalny zakres [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Wartość średnia oznaczona [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Odzysk [%]	Błąd bezwzględny [%]	SD	RSD%
N-og	14,9	13,9 - 16,0	15,1	101	1,18	0,75	4,94
NH_4^+	2,03	1,81 - 2,25	1,98	97	2,54	0,13	6,66
NO_3^-	11,5	11,2 - 11,8	11,3	98	1,86	0,06	0,54
NO_2^-	0,86	0,84 - 0,89	0,87	101	0,66	0,01	0,62
P-og	2,19	1,99 - 2,38	2,21	101	0,98	0,04	1,60
PO_4^{3-}	2,11	2,01 - 2,20	2,06	98	2,23	0,03	1,39



Rys 3. Pobieranie próbek wody przy użyciu rozety

Wszystkie omawiane metody oparte są na spektrofotometrycznym pomiarze intensywności zabarwienia otrzymanych kompleksów barwnych, przy odpowiedniej długości fali. Z uwagi na złożoność analizy, najtrudniejszymi w oznaczeniu są N-og, NO_3^- oraz P-og. Azot całkowity stanowi sumę azotu organicznego oraz amonowego, azotanowego i azotynowego. Próbkę poddaje się mineralizacji w obecności czynnika utleniającego (utlenienie do azotanów), a następnie wykonuje się oznaczenie azotu azotanowego. Azotany w środowisku alkalicznym ulegają redukcji w kolumnach kadmowych pokrytych miedzią do azotynów, których zawartość oznacza się spektrofotometrycznie. W przypadku oznaczenia zawartości fosforu ogólnego, pomiar spektrofotometryczny również poprzedzony jest mineralizacją próbki w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. W wyniku tego procesu związki fosforu obecne w analizowanej próbce ulegają utlenieniu i oznaczane są w postaci fosforanów.

WNIOSKI

- Analiza wód morskich jest trudna, min. ze względu na małe ilości substancji biogenicznych (μmol), krótki okres utrzymywania się substancji odżywczych w próbce wody, jak również wysokie zasolenie, które może utrudniać przeprowadzenie badań.
- Siarkowodor w stężeniach do $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie zakłóca przebiegu analizy, jednak przy wyższych wartościach należy zastosować rozcieńczenie próbek.
- Podjęto próbę analizowania substancji biogenicznych metodą chromatografii jonowej na chromatografie Dionex ICS-1100 firmy Thermo Scientific, jednak z uwagi na dużą liczbę chlorków, oraz cenę kolumnienek Ag^+/Na^+ (kolumnienki usuwające chlorki) podjęto decyzję o pozostaniu przy analizach spektrofotometrycznych.
- Wyżej opisane metody Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku zastosowało w ramach Projektu finansowanego przez NCBiR (BIOSTRATEG III - "Water Puck" Projekt Nr. BIOSTRATEG3/343927/3/NCBR/2017) do badania wody morskiej z Bałtyku. Oznaczano N-og i P-og metodą spektrofotometryczną z mineralizacją.

Tab 2. Zestawienie wyników walidacji

Analit	Zakres oznaczalności [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Precyzyja w granicach powtarzalności [%]	Poprawność – dokładność [%]	Niepewność rozszerzona, $k=2^*$ [%]
N-og	5,0 - 15	10,0	9	36
	15 - 60	7,0		
NO_2^-	0,2 - 0,3	4,0	2	25
	0,31-3,0	2,0		
NO_3^-	0,20 - 0,30	18,5	2	42
	0,31 - 0,50	8,5		
	0,51 - 15	5,0		
NH_4^+	0,2 - 2,0	12,0	10	34
	2,1 - 10	9,0		
	10,0 - 15	5,0		
P-og	0,3 - 0,5	10,0	4	20
	0,51 - 10	2,0		
PO_4^{3-}	0,3 - 0,5	8,0	2	26
	0,51 - 10	2,0		

* przy poziomie prawdopodobieństwa 95%

Literatura:

- [1] L. Falkowska, J. Bolałek, E. Łysiak – Pastuszek, 1999, Analiza chemiczna wody morskiej tom 2. Pierwiastki biogeniczne N, P, Si, Fe.; Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego
[2] K. Grasshoff, 1976, Verlag Methods of seawater analysis Chem., Weinheim
[3] Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM, 17.01.2014.

