

CHEMIA ŚRODOWISKA

MOBILNOŚĆ JONÓW METALI W GLEBIE – SYMULACJA WYMYWANIA PRZEZ DESZCZE O RÓŻNYM pH

mgr inż. Anna Dańczak, dr inż. Katarzyna Grudniewska

Wstęp teoretyczny

Zawartość poszczególnych pierwiastków w glebie zależy przede wszystkim od składu chemicznego skały macierzystej oraz procesów geologicznych i glebotwórczych. Na stężenie jonów metali w glebie ma wpływ również skład granulometryczny gleby, zawartość substancji organicznej, odczyn oraz potencjał oksydoredukcyjny. Warunki klimatyczne w znacznym stopniu modyfikują właściwości gleby i tym samym oddziałują również na zawartość pierwiastków.

Działalność człowieka w dużym stopniu wpływa na zanieczyszczenie gleb. Można wyróżnić wiele źródeł skażenia gleby: nawozy, metale ciężkie, rozpuszczalniki, detergenty oraz przypadkowe wycieki różnych produktów przemysłowych. Najbardziej szkodliwe zanieczyszczenia powstają w takich gałęziach przemysłu, jak górnictwo, metalurgia, hutnictwo, elektrociepłownictwo oraz podczas spalania węgla, rozpylania pestycydów i nawozów, wykorzystania osadów ściekowych.

Gleba może absorbować i degradować wiele rodzajów środków skażających, szczególnie odpadów organicznych, jednak jej możliwości nie są nieograniczone. W przypadku przekroczenia własnych zdolności do degradacji skażeń, gleba sama w sobie może stać się środkiem powodującym skażenie. Pod wpływem erozji wodnej i eolitycznej materia glebowa oraz skażenie jakie przenosi, mogą osadzać się w wielu miejscach np. strumykach, czy sadzawkach i tym samym powodować zatrucie roślin i zwierząt.

Metale ciężkie są jednym z potencjalnych źródeł skażenia gleby. Niektóre z nich (łącznie z żelazem, manganem, miedzią, niklem, kobaltem, cynkiem, molibdenem, wolframem i wanadem) są produktami pośrednimi procesu oksydacyjno-redukcyjnego lub też dopełniaczami enzymów, a także składnikami witamin i tym samym są potrzebne w małych ilościach organizmom żywym. Inne metale ciężkie (np. ołów, kadm, rtęć, srebro) nie spełniają takich funkcji. Wszystkie metale ciężkie mogą stać się toksyczne, gdy występują w większych ilościach w postaci rozpuszczalnej. Przekroczenie dopuszczalnego poziomu zawartości tych pierwiastków w glebie może wpływać szkodliwie na jej aktywność biologiczną, działać toksycznie na rośliny i kumulować się w nich, a w konsekwencji trafiać do łańcucha żywnościowego i stwarzać zagrożenie dla organizmów wyższych.

Rozpuszczalność metali ciężkich zależy od czynników środowiskowych takich jak pH, potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz obecność jonów i cząsteczek helatujących. W środowisku kwaśnym, metale zawarte w glebie, mogą zostać uruchomione, zwłaszcza w glebach piaszczystych o ograniczonej adsorpcji kationów i niskiej zawartości substancji organicznych. Występowanie kwaśnego środowiska w glebie może być uwarunkowane m. in. występowaniem kwaśnych deszczy, które tworzą się w wyniku rozpuszczania siarki i tlenków azotu w powietrzu w wodzie deszczowej. Zakwaszenie gleby powoduje rozpuszczanie

i wypłukiwanie metali z gleby. Kwas siarkowy, tworzący się w wyniku połączenia siarki obecnej w powietrzu z wodą deszczową, może wejść w reakcje z niektórymi minerałami znajdującymi się w glebie oraz skale macierzystej. Szczególnie działając na skały osadowe, kwaśny deszcz może uwolnić potencjalnie toksyczne stężenia metali, takich jak ołów, arsen i kadm.

Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi występuje w Polsce lokalnie i dotyczy głównie obszarów uprzemysłowionych oraz rejonów w sąsiedztwie dawnych lub obecnych źródeł emisji. Potencjalne źródła zanieczyszczenia gleb na terenie Polski to:

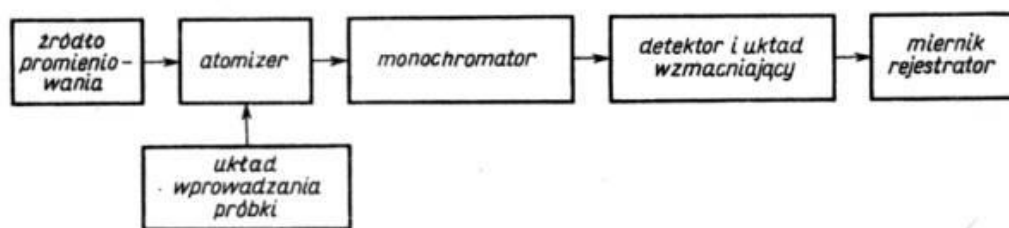
- stare hałdy po wydobyciu rud metali,
- drogi i szlaki komunikacyjne,
- nielegalne wysypiska odpadów,
- funkcjonujące obecnie zakłady przemysłowe.

Gleba i uprawy, mające tendencję do gromadzenia metali ciężkich, powinny być dokładnie monitorowane, aby nie były zagrożeniem dla zdrowia publicznego. Zawartość jonów metali wymywanych z próbek glebowych można oznaczyć m. in. metodami absorpcyjnej lub emisyjnej spektrometrii atomowej.

Metody spektrometrii atomowej są oparte na przejściach elektronów pomiędzy określonymi poziomami energetycznymi. W standardowych warunkach temperatury oraz ciśnienia atomy znajdują się w elektronowym stanie podstawowym i nie mają możliwości emitowania promieniowania. Elektrony na poziomie podstawowym mogą pochłonąć promieniowanie o określonej długości fali i energii równej różnicy poziomów elektronowych w atomie. Wówczas następuje zjawisko absorpcji, które jest podstawą metod absorpcyjnych. Po zaabsorbowaniu energii atom znajduje się w stanie wzbudzonym. Następnym etapem jest przejście elektronu na niższy poziom energetyczny, czemu towarzyszy emisja promieniowania o określonej częstotliwości. Emisja promieniowania przez atomy znajdujące się w elektronowym stanie wzbudzonym jest podstawą metod emisyjnych.

Podczas realizowanych zajęć laboratoryjnych, do oznaczenia stężenia metali ciężkich w glebie, zostanie wykorzystana metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS). Metoda ta polega na pomiarze promieniowania monochromatycznego emitowanego przez wolne atomy danego związku. Metoda wymaga odparowania, atomizacji i wzbudzenia próbki. Czynności te mogą być wykonywane przy użyciu płomienia (metoda płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej) lub elektrotermicznie z zastosowaniem pieca grafitowego (metoda bezpłomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej).

Podstawą absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest prawo promieniowania Kirchoffa, zgodnie, z którym pierwiastek absorbuje promieniowanie o takiej długości fali, jaką emituje w stanie wzbudzonym. Zasadę działania atomowego spektrometru absorpcyjnego można opisać w następujący sposób: promieniowanie ze źródła emitującego widmo liniowe, charakterystyczne dla danego pierwiastka, przechodzi przez atomizer i pada na szczelinę monochromatora, który oddziela linie rezonansową od pozostałych, a następnie w detektorze zostaje przetworzone na sygnał elektryczny, mierzony w mierniku. Blokowy schemat budowy atomowego spektrometru absorpcyjnego został przedstawiony poniżej.



Rysunek.1 Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej.

Literatura:

- 1) J. Kaszubkiewicz, D. Kawałko, „Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach i roślinach na terenie powiatu jeleniogórskiego”, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 40, 2009
- 2) M. Koncewicz-Baran, K. Gondek, „Zawartość pierwiastków śladowych w glebach użytkowanych rolniczo”, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, Nr 14/2010, s. 65–74
- 3) E. Myśliwska „Laboratoryjne badania gruntów i gleb”, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego 2010
- 4) D. Hillel, „Gleba w środowisku”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012
- 5) A. Kabata-Pendias, H. Pendias, „Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa 1999
- 6) A. Cygański, „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009

Przykładowe pytania kontrolne

1. Co to są kwaśne deszcze i jaki jest ich wpływ na środowisko naturalne?
2. Jakie są potencjalne źródła skażenia gleby?
3. Spośród znanych metali ciężkich wymień te, które zaliczane są do mikroelementów – pierwiastków niezbędnych do życia dla organizmów żywych w niewielkich ilościach. Podaj przykłady funkcji, jakie pełnią w organizmach żywych.
4. Spośród znanych metali ciężkich, wymień te, których obecność w organizmach żywych nawet w niewielkich ilościach zaburza procesy metaboliczne.
5. Podaj prawo Bouguera-Lamberta-Beera
6. Na czym polega technika krzywej wzorcowej?
7. Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebne są roztwory wzorcowe. Opisz, w jaki sposób można przygotować roztwory wzorcowe o stężeniach kolejno: 0,1; 0,2 i 0,4 ppm i objętości 50cm³, mając do dyspozycji wzorzec standardowy o stężeniu 100ppm (napisz odpowiednie obliczenia oraz sposób postępowania)
8. Jakie zjawisko wykorzystują techniki spektrometrii atomowej?
9. Wymień najważniejsze elementy budowy atomowego spektrometru absorpcyjnego (ASA), opisz krótko ich funkcje.
10. Oblicz, jaką objętość stężonego roztworu kwasu solnego (36-procentowego) należy odmierzyć i wprowadzić do kolby miarowej o poj. 100cm³, aby po uzupełnieniu kolby wodą destylowaną do kreski, stężenie przygotowanego roztworu wynosiło 0,5 mol/dm³.

Część eksperymentalna

Cel ćwiczenia:

- a) zbadanie zawartości metali ciężkich w glebie,
- b) określenie wpływu pH symulowanego deszczu na proces wymywania metali ciężkich z gleby.

1. Przygotowanie próbek gleby i roztworów ekstrakcyjnych

Z otrzymanej do analizy gleby odważyć trzy próbki o masie 5 g, z dokładnością do 10 mg. Zapisać w zeszycie laboratoryjnym dokładne masy naważek oraz numer gleby otrzymanej do analizy. Odważone próbki przenieść do trzech kolb stożkowych o pojemności 200 cm³. Przygotować roztwory ekstrakcyjne kwasu octowego (CH₃COOH), kwasu solnego (HCl) oraz wodę destylowaną. Stężenia roztworów zostaną podane przez prowadzącego.

Po przygotowaniu roztworów ekstrakcyjnych należy zmierzyć ich pH i zapisać w zeszycie laboratoryjnym.

2. Wymywanie jonów metali z gleby

Do przygotowanych wcześniej próbek gleby dodać 50ml roztworów ekstrakcyjnych: H₂O, CH₃COOH, HCl. Następnie kolby stożkowe zamknąć szklanym korkiem i umieścić w wytrząsarce laboratoryjnej. Prędkość oraz czas mieszania zostaną podane przez prowadzącego. Podczas trwania procesu wytrząsania przygotować zestawy do sączenia uzyskanych ekstraktów.

3. Sączenie ekstraktów

Ekstrakty przesączyć przez sączonek średni (nie należy zwilżać sączoneka wodą destylowaną przed rozpoczęciem sączenia). Przed przystąpieniem do sączenia należy zważyć wszystkie sączoneki. Uzyskany przesącz zebrać w kolbie miarowej o poj. 100 cm³. (Uwaga: nie uzupełniać kolby wodą destylowaną do kreski!). Sączoneki z pozostałością gleby umieścić na szalkach Petriego, podpisać je i włożyć do suszarki (temperatura grzania: 90°C, czas suszenia: 24h).

4. Przygotowanie roztworów do oznaczenia zawartości metali (Co, Cu, Fe i Ni) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Przed przystąpieniem do pomiaru metodą ASA każdy roztwór otrzymanego przesącza należy rozcieńczyć 10, 100, 1000 – krotne. W tym celu należy pobrać za pomocą pipety automatycznej odpowiednią ilość roztworu, umieścić w kolbie miarowej o poj. 50 cm³, uzupełnić kolbę wodą destylowaną do kreski, a następnie wymieszać zawartość kolby. Należy również przygotować roztwory wzorcowe dla wszystkich oznaczanych jonów metali. Postępować zgodnie z poleceniami podanymi przez prowadzącego zajęcia.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki wstęp teoretyczny (proszę skupić się głównie na wpływie obecności w glebie oznaczanych metali ciężkich na organizmy żywe)
- dokładny opis wykonanego doświadczenia,
- wszystkie wykonywane obliczenia,
- wyniki: zawartość poszczególnych pierwiastków w zebranych wyciekach podać w ppm, jak również w przeliczeniu na jednostkę masy gleby (mg/ kg),
- porównanie zawartości pierwiastków w roztworach oraz porównanie otrzymanych zawartości pierwiastków z wartościami dopuszczalnych stężeń pierwiastków w glebie (**Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi Dz.U. 2016 poz. 1395**),
- wnioski.

Po wykonanym ćwiczeniu sprawozdanie należy oddać w ciągu 1 tygodnia.