

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Zawartość wybranych metali ciężkich – ołowiu i kadmu w glebach, i ich toksyczny wpływ na rozwój roślin

The heavy metals -cadmium and lead - content in soil and their toxic influence on plants growth

Anna Górka, Anna Kogut, Agnieszka Krzystyniak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości ołowiu i kadmu w glebie na terenie Doliny Kluczwody i określenie ich wpływu na rozwój roślin. Do pomiarów wykorzystano technikę woltamperometrii strippingowej, która umożliwia wykrycie śladowej zawartości tych pierwiastków. Otrzymane wyniki stężenia kadmu i ołowiu pozwoliły określić stan zanieczyszczenia gleby w rejonie, a to z kolei umożliwiło zbadanie wpływu na fizjologię występujących tam roślin.

ABSTRACT: The purpose of this work was to indicate content of cadmium and lead in the soil samples from the Kluczwoda Valley. Also, these heavy metals impact on plants' growth has been investigated. The voltammetry method was used to determine the concentration of these elements. Measured concentrations of cadmium and lead allowed to indicate the level of contamination of the soil. The elements' concentrations in the collected plant material also enabled to analyse the influence these heavy metals on plants growth.

Słowa kluczowe: kadm, ołów, metale ciężkie, woltamperopetria strippingowa, gleba

1. Wstęp

Problem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi występuje w Polsce i w większości dotyczy obszarów uprzemysłowionych. Zauważa się jednak wpływ dużych aglomeracji na zawartości metali ciężkich w glebach w małych miejscowościach, które znajdują się w okolicach źródeł emisji zanieczyszczeń [1].

Metalami ciężkimi nazywamy pierwiastki, które ma masę właściwą większą od 4,5 g/cm³ oraz te, które w wyniku reakcji chemicznych są zdolne do oddawania elektronów, co prowadzi do powstania prostych kationów. Metale ciężkie ze względu na swoje oddziaływanie ze środowiskiem dzieli się na cztery grupy zagrożenia – kadm i ołów należą do grupy o najwyższym stopniu potencjalnego zagrożenia [2].

Liczne badania dowodzą, że pierwiastki takie jak ołów i kadm wykazują istotny, negatywny wpływ na wzrost i rozwój roślin. Metale ciężkie znajdujące się w glebie hamują rozwój żyjących tam mikroorganizmów, co zakłóca ich niektóre funkcje fizjologiczne - głównie procesy prowadzące do rozkładu substancji organicznej. Z kolei zmniejszona aktywność mikroorganizmów hamuje rozwój roślin oraz obniża ich odporność. Jednak niekorzystne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny występuje dopiero przy wysokim zanieczyszczeniu gleb tymi metalami. Metale ciężkie są pobierane poprzez system korzeniowy oraz za pomocą blaszek liściowych, szczególnie łatwo, gdy te występują w glebie w postaci wolnych jonów. Ilość pierwiastków pobieranych przez rośliny zależy od zawartości metalu w glebie od jego rodzaju oraz gatunku rośliny. Metale ciężkie najsilniej absorbowane są przez korzenie i liście zaś najslabiej przez nasiona [2].

Ołów jest pierwiastkiem, który naturalnie występuje w roślinach, ale przy dużych jego ilościach prowadzi do zaburzenia procesu fotosyntezy, czego efektem jest niższe plonowanie oraz zmiany na liściach w postaci ciemnozielonych lub czerwonych plam. Całkowita zawartość ołowiu w glebie wynosząca więcej niż 500 mg/kg jest określana jako toksyczna.

Kadm również wpływa na fizjologię roślin i zaburza podstawowe procesy w nich zachodzące. Ze względu na występowanie kadmu w postaci jonu Cd^{2+} jest on szybko przyswajany przez roślinę. Przekroczenie granicznego stężenia kadmu w glebie (powyżej 30 mg/kg) powoduje występowanie brunatnych plam na liściach oraz ich skręcenie [2].

2. Woltamperometria strippingowa

Oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu wykonano metodą anodowej woltamperometrii strippingowej, która charakteryzuje się bardzo wysoką czułością pomiarową [3].

Woltamperometria opiera się na pomiarze prądu związanego z przebiegiem reakcji elektrodowej, która prowadzona jest w odpowiednio dobranych warunkach – tak, aby prąd reakcji nie odzwierciedlał procesów przeszkadzających, tylko takie, których przebieg interesuje analityka wykonującego określony pomiar. Do oznaczenia ołowiu i kadmu zastosowano układ trójelektrodowy [3].

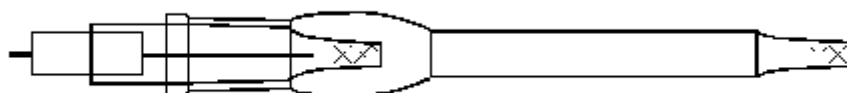
2.1. Warunki przeprowadzenia pomiaru

Elektroda pracująca – CGMDE, czyli kropłowa elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście powierzchni (ang. controlled growth mercury drop electrode).

Elektroda CGMDE w kontakcie roztworem wodnym tworzy idealnie gładką powierzchnię, jest polaryzowalna, zachowuje bardzo wysoki potencjał redukcji wodoru, z większością metali tworzy amalamaty – również z kadmem i ołowiem. Jest ona najbardziej uniwersalną i wygodną w stosowaniu spośród elektrod rtęciowych, ponieważ:

- odtwarza naturalny proces narastania kropli,
- umożliwia kształtowanie charakterystyki wzrostu kropli,
- umożliwia wzorcowanie i automatyczne kalibrowanie wielkości kropli.

Elektroda odniesienia – chlorosrebrowa (Ag/AgCl), wypełniona 3-molowym roztworem KCl z podwójnym płaszczem (kluczem elektrolitycznym), wypełnionym 2.5-molowym roztworem KNO_3 przedstawiona na **Rys. 1**.



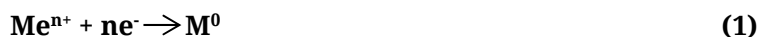
Rys.1 Schemat budowy elektrody chlorosrebrowej z podwójnym kluczem elektrolitycznym [3].

Elektroda Ag/AgCl/KCl jest najczęściej stosowana w woltamperometrii ze względu na zwartość konstrukcji i brak toksycznej. Jest niepolaryzowana, czyli jej potencjał nie ulega zmianie, nawet przy przepływie prądu.

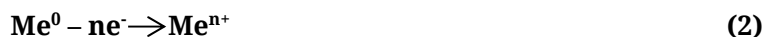
Elektroda pomocnicza – wykonana z metalu szlachetnego, tutaj z platyny. Przyjmuje prąd płynący przez elektrodę pracującą, a na jej powierzchni zachodzi również reakcja elektrochemiczna, dlatego musi być systematycznie wymieniana [3].

2.2 Anodowa woltamperometria strippingowa - ASV (Anodic Stripping Voltammetry).

Proces elektrolizy realizowany jest, poprzez elektrochemiczną redukcję oznaczanej substancji przy stałym potencjale, a dla zintensyfikowania jej transportu połączony z jednoczesnym mieszaniem roztworu. Proces nagromadzania analitu przebiega zgodnie z reakcją redukcji (1):



Zatężany elektrolitycznie metal ulega rozpuszczeniu w rtęci. Po zakończeniu etapu elektroda polaryzowana jest w kierunku anodowym i przy odpowiedniej wartości potencjału roztwarzania (utleniania). Dla ołowiu i kadmu anodowy zakres polaryzacji elektrody wynosi -650 do -200 mV. Wydzielony metal (ołów lub kadm) przechodzi do roztworu w formie jonów, co potwierdza reakcja jego utlenienia (2):



Metoda anodowej woltamperometrii strippingowej dzięki wysokiej czułości i niskiej granicy oznaczalności znajduje zastosowanie w analizie wielu próbek naturalnych oraz przemysłowych [3].

3. Materiały i metody

Badany materiał stanowiły próbki gleby pobrane w Dolinie Kluczwody w trzech różnych miejscach. Pierwsza z nich została pobrana w lesie (lokalizacja: 50°09'39.5''N 19°49'43.4''E), druga w pobliżu potoku (lokalizacja: 50°09'43.7''N 19°49'37.6''E), a ostanía przy drodze lokalnej (lokalizacja: 50°09'46.6''N 19°49'10.2''E). Wszystkie próbki pobrano z głębokości 30 cm. W celu poboru próbek reprezentatywnych posłużono się metalową łyżką, pobrane próbki gleby umieszczono i przechowywano w plastikowych pojemnikach przez okres siedmiu dni. Po tym okresie przystąpiono do analizy, przedmiotem ilościowego oznaczania były wybrane metale ciężkie.

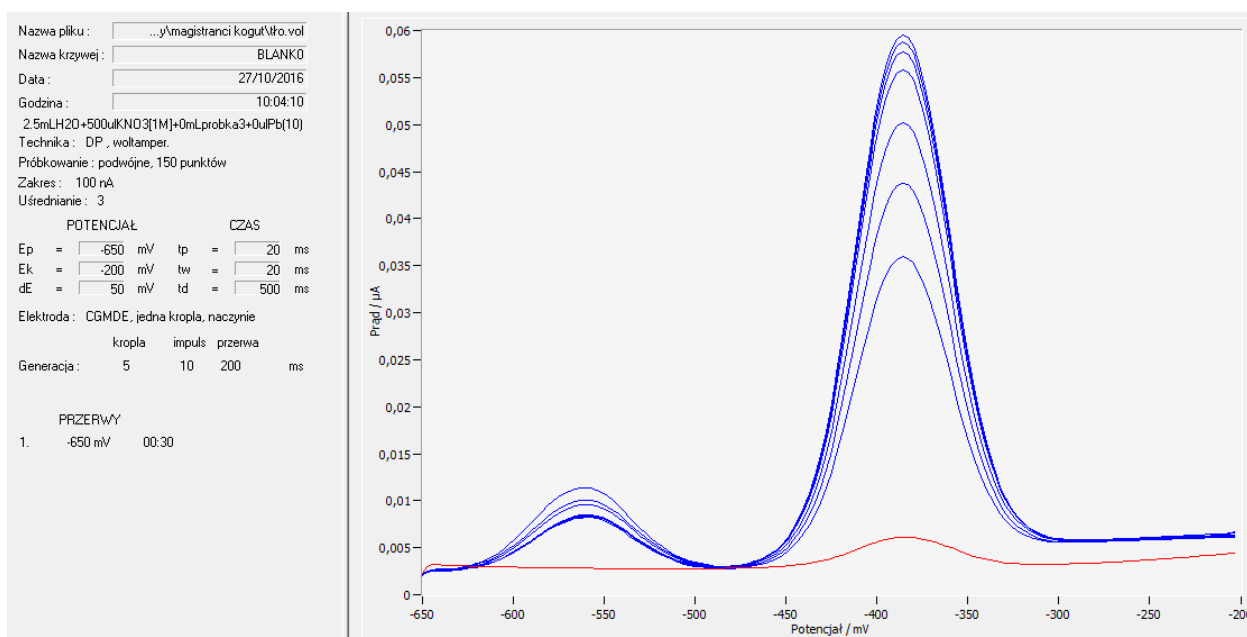
W pracy oznaczono zawartość kadmu i ołowiu w próbkach gleby, wykorzystując metodę woltamperometrii strippingowej. Przygotowanie próbki do badań polegało na usunięciu z nich kamieni, gałązek oraz liści. Następnie próbki ujednorodniono poprzez zmiżdżenie w moździerz. Na drodze ekstrakcji przeprowadzono związki ołowiu i kadmu do roztworu. W tym celu, do kolbek miarowych wprowadzono 1.000 g ujednorodnionej próbki gleby oraz 40 ml 1 M kwasu octowego. Zawartość kolbek wytrząsano przez 1 godzinę w wytrząsarce z prędkością 100 obr/min. Po zakończeniu wytrząsania roztwory z kolbek przesączono. Celem wykonania analizy woltamperometrycznej, do naczynka pomiarowego wprowadzono w następującej kolejności: 2.5 ml wody restylowanej, 0.5 ml 2.5 M roztworu KNO₃ (w celu zwiększenia przewodności i eliminacji akładowej migracji prądu) oraz 2.5 ml roztworu badanej próbki. Przed wykonaniem właściwych pomiarów roztwory w naczynku odtleniono, przepuszczając przez nie argon, przez okres 3 minut. Metale oznaczono metodą 3-krotnego dodatku wzorca.

Stężenie kadmu i ołowiu w ekstraktach glebowych zostało oznaczone metodą anodowej woltamperometrii strippingowej (ASV). Woltamogramy DP ASV zarejestrowano techniką impulsowej woltamperometrii różnicowej (DP). Sygnały analityczne przetwarzano i interpretowano w środowisku programu EALab. Wszystkie woltamogramy zarejestrowano za pomocą Analizatora Elektrochemicznego EA9 model M161 oraz statywu elektrodowego typ M164. Pomiary wykonywano z użyciem elektrody pracującej (elektroda rtęciowa o kontrolowanej powierzchni kropli - CGMDE), elektrody odniesienia (chlorosrebrowa elektroda z podwójnym płaszczem) oraz elektrody pomocniczej (platynowy drucik). Ekstrakty glebowe mineralizowano korzystając z mineralizatora UV produkcji firmy Mineral, z lampą rtęciową o mocy 400 W. Warunki zatężania oraz instrumentalne parametry rejestru woltamogramów DPV przedstawiono w **Tabeli 1**. Na **Rysunku 2**. Przedstawiono przykładowe krzywe woltamperometryczne uzyskane dla roztworu ekstraktu glebowego nr 3, przed i po dodaniu wzorca bu metali. Po stronie lewej rysunku (niższe piki) widoczne sygnały utleniania kadmu, po stronie prawej (wyższe piki) sygnały utleniania ołowiu.

W celu wyznaczenia stężenia jonów kadmu i ołowiu poszczególnych ekstraktach glebowych wykorzystano metodę 3- krotnego dodatku wzorca.

Tabela.1 Parametry rejestracji woltamogramów DP dla kadmu i ołowiu metodą w ekstraktach glebowych metodą woltamperometrii strippingowej.

Amplituda impulsu	50 mV
Wysokość schodka	2 mV
Czas odtleniania	3 min
Czas zateżenia	20 s
Czas próbkowania	20 ms
Czas oczekiwania	20 ms
Zakres polaryzacji	-650 do -200 mV

**Rys.2** Pomiar zawartości kadmu i ołowiu w Próbcie 3, gdzie czerwona krzywa DP jest pomiarem bez dodatku wzorców kadmu i potasu, natomiast niebieskie pokazują wzrost stężenia kadmu (niższe piki) oraz ołowiu (wyższe piki) po dodaniu odpowiednich wzorców kadmu i ołowiu.

4. Opracowanie wyników

Korzystając z programu EALab opracowano krzywe kalibracyjne (**Rys. 3-8**) dla każdej próbki, osobno dla kadmu i ołowiu, z których można było wyznaczyć równanie (**3**):

$$y = a + b \cdot C \quad (3)$$

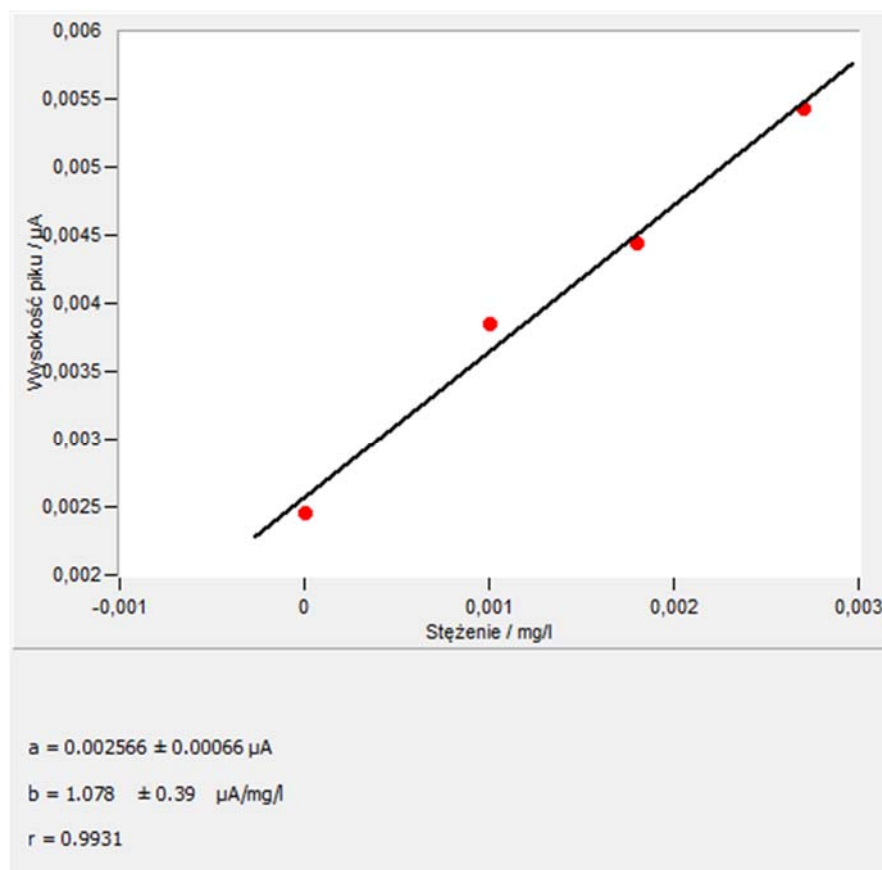
Gdzie:

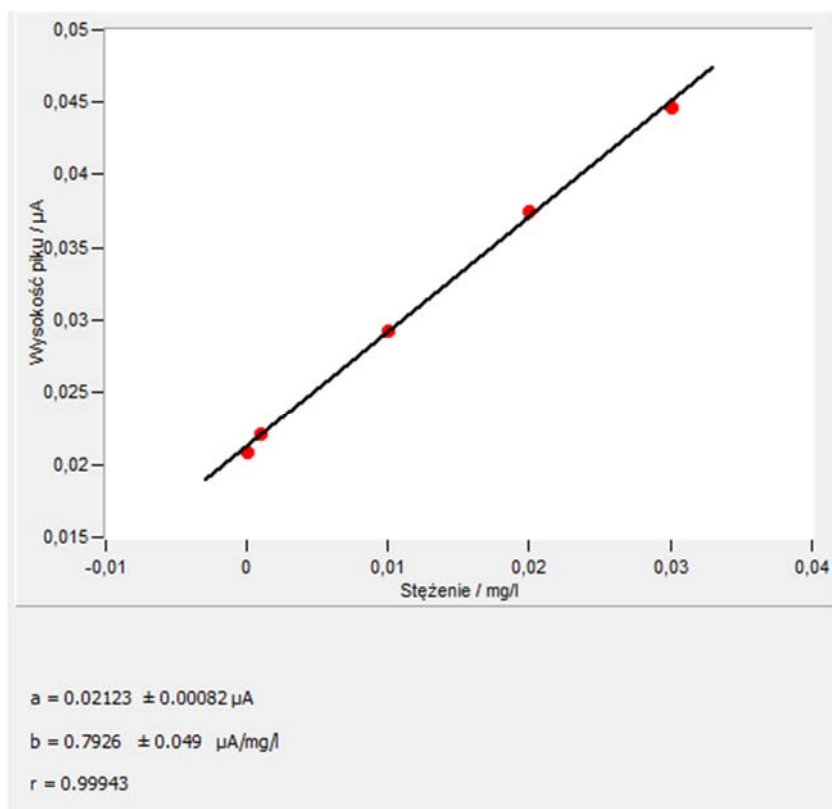
- y – wysokość piku odczytana z wykresów, [μA],
- a – wartość sygnału dla próbki ślepej,
- b – charakteryzuje czułość układu pomiarowego,
- C- stężenie oznaczanego pierwiastka.

Następnie z otrzymanych parametrów obliczono stężenie pierwiastków w każdej z próbek, a wyniki zestawiono w **Tabela 2**:

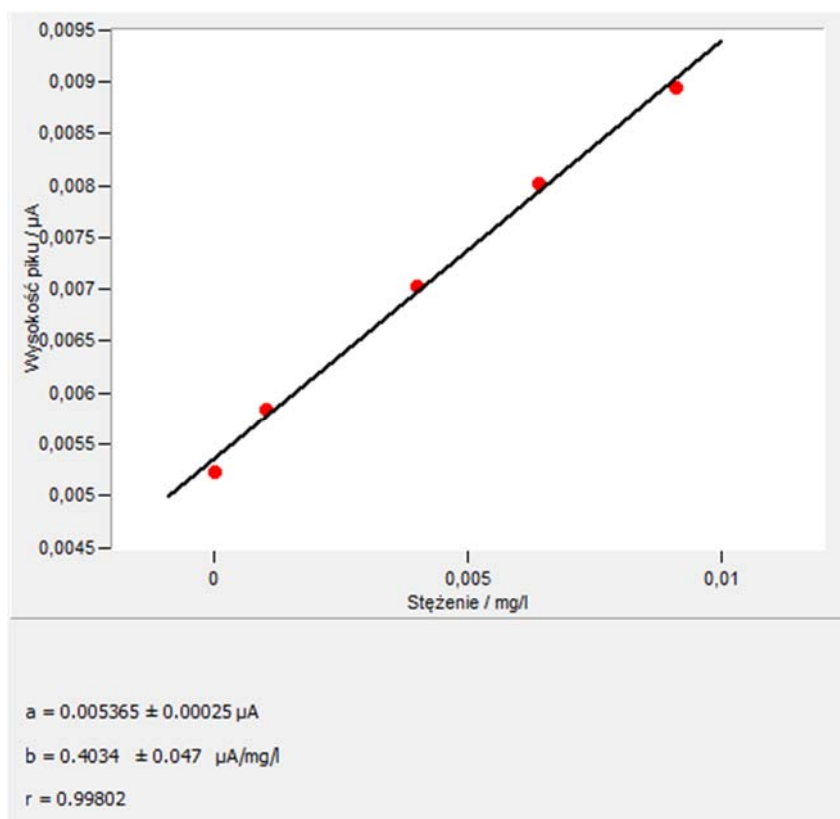
Tabela.2 Stężenia oznaczanych pierwiastków.

Oznaczone pierwiastki	Stężenie [mg/l]		
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Kadm	0,0022	0,0097	0,0158
Ołów	0,0037	0,0035	0,0088

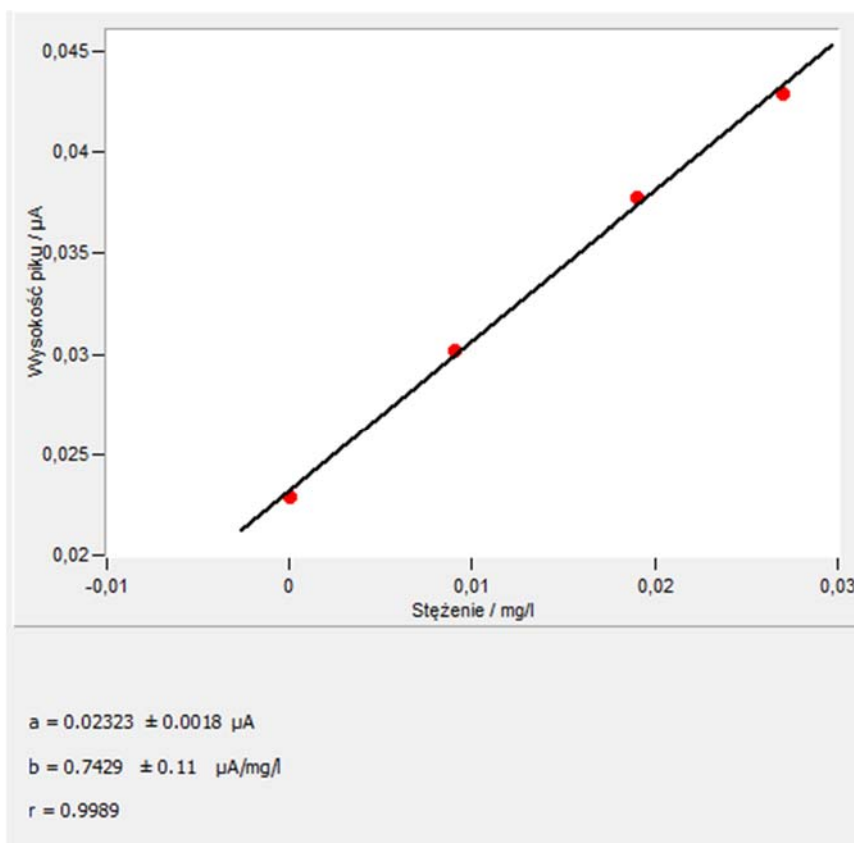
**Rys.3** Krzywa kalibracyjna zawartości kadmu w Próbce 1.



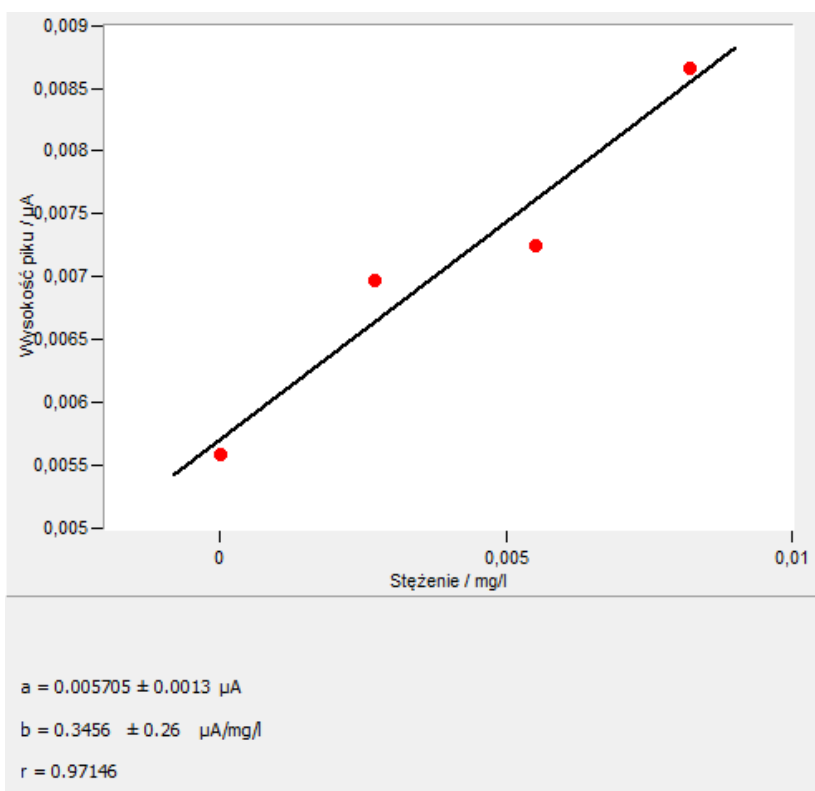
Rys.4 Krzywa kalibracyjna zawartości ołowiu w Próbcie 1.



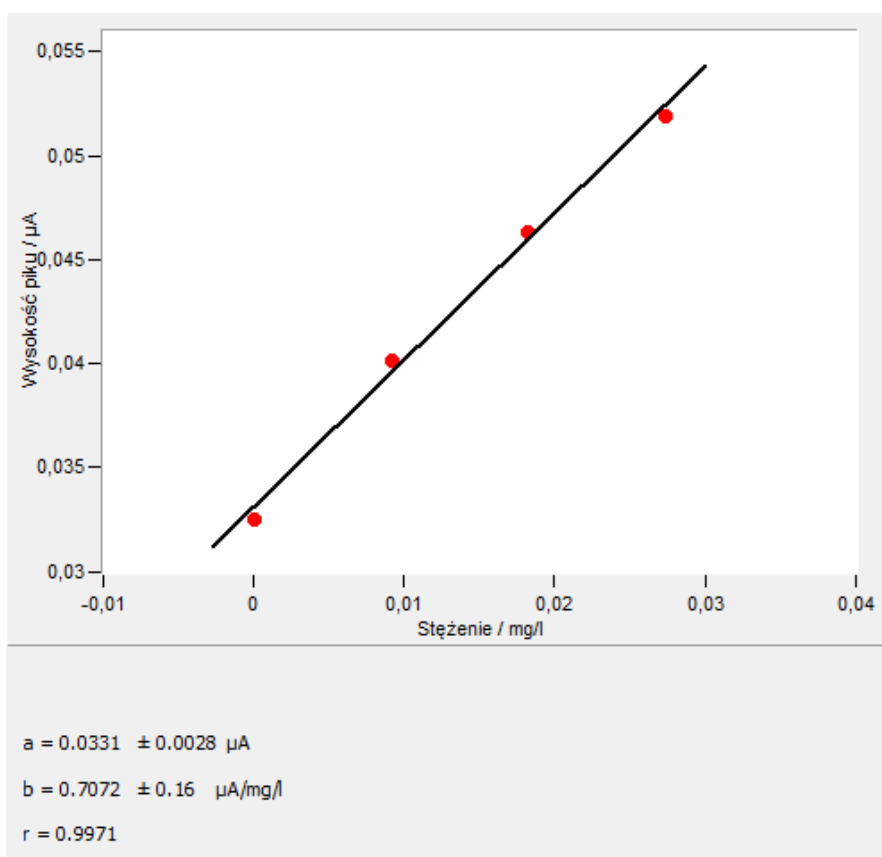
Rys.5 Krzywa kalibracyjna zawartości kadmu w Próbcie 2.



Rys.6 Krzywa kalibracyjna zawartości ołowiu w Próbcie 2.



Rys.7 Krzywa kalibracyjna zawartości kadmu w Próbcie 3.



Rys.8 Krzywa kalibracyjna zawartości ołowiu w Próbce 3.

4. Podsumowanie

Najwyższe stężenia ołowiu (0,0088 mg/l) i kadmu (0,0158 mg/l) znajdowały się w Próbce 3, co może być spowodowane miejscem jej poboru. Próbka ta została pobrana przy ulicy, gdzie występuje niewielki ruch samochodowy, w związku z czym gleba jest zanieczyszczona pierwiastkami metali ciężkich, pochodzącymi ze spalin samochodowych. Stężenie badanych pierwiastków w Próbce 1 i Próbce 2 jest niższe niż w poprzedniej próbce. Na tej podstawie można stwierdzić, że zarówno las jak i okolice potoku są miejscami o niskim stopniu zanieczyszczenia.

Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że stężenie metali ciężkich takich jak kadm i ołów w glebach na terenie Doliny Kluczwoły jest śladowe, a zatem nie ma znaczącego wpływu na rozwój i fizjologię roślin. Potwierdzają to również dokonane obserwacje, podczas których nie zauważono zmian w wyglądzie roślin tj. brunatnych plam na liściach czy też ich skręcenia, co ma miejsce w przypadku wysokiej zawartości badanych metali ciężkich w glebie.

Literatura

- [1] J. Kaszubkiewicz, D. Kawalko, Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach i roślinach na terenie powiatu jeleniogórskiego, Ochrona środowiska i zasobów naturalnych nr. 40, 2009 r.
- [2] A. Ociepa–Kubicka, E. Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, Inżynieria i ochrona środowiska, 2012, t. 15, nr 2, s. 169-180
- [3] W.W. Kubiak, R. Piech, Wstęp do polarografii i voltamperometrii