

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

Zastosowanie *Calamagrostis epigejos* w celu rekultywacji terenów zanieczyszczonych metalami

The use of Calamagrostis epigejos for remediation of soils contaminated with metals

Laura Najduch, Oliwia Orzechowska, Mateusz Spilkowski

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy przedstawiono przebieg badań nad próbkami pobranymi z jednego z zakładów zajmujących się składowaniem odpadów przemysłowych. Przedmiotem badań był rosnący na przyłomie piasku formierskiego, Trzcinnik piaskowy (łac. *Calamagrostis epigejos*). Dodatkowo do badań pobrano próbki piasku formierskiego z tej samej przyłomy, na różnych wysokościach i tej samej głębokości, w celu pozyskania informacji na temat rozkładu stężenia oznaczanych pierwiastków. Celem sprawdzenia użyteczności trzcinnika piaskowego do rekultywacji terenów składowania odpadów, oznaczono zawartość metali, tj. miedzi, żelaza i magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej – ASA w tkankach tej rośliny.

ABSTRACT: The paper presents a study of the samples collected from one of the industrial waste disposal facilities. *Calamagrostis epigejos* growing on a mouldering sand pile was the subject of this study. Additionally, moulding sand samples were taken from the same pile, at different heights and the same depth, in order to obtain information about distribution of the determined elements. In order to check usefulness of reed canary grass for the reclamation of waste disposal areas, the content of metals, i. e. copper, iron and magnesium, was determined by means of atomic absorption spectrometry - ASA.

Słowa kluczowe: atomowa spektrometria atomowa, metale, piaski formierskie, Trzcinnik piaskowy, rekultywacja,

1. Wstęp

Żelazo, magnez i miedź to pierwiastki występujące w środowisku naturalnym, także w glebie. Są one niezbędne do prawidłowego rozwoju i wzrostu roślin.

Miedź jest niezbędnym mikroelementem, który łatwo łączy się ze związkami organicznymi, bierze udział w oddychaniu komórkowym i fotosyntezie, a także odpowiada za odporność roślin na choroby. Niedobór miedzi w dużym stopniu zaburza procesy fizjologiczne, co bezpośrednio oddziałuje na poziom produkcji roślinnej [1].

W przypadku magnezu, stanowi on główny składnik chlorofilu, barwnika niezbędnego w fotosyntezie oraz odgrywa rolę aktywatora w wielu reakcjach enzymatycznych. Ilość pobieranego magnezu zależy od rodzaju rośliny. Najczęściej w górnych poziomach profilu glebowego znajduje się mniej magnezu a więcej wapnia. Na ogół występuje on w postaci soli kwasów o różnej rozpuszczalności, które stanowią bezpośrednie źródło tego składnika dla roślin lub jego zapas [2].

Biorąc pod uwagę żelazo, jest on kluczowym elementem syntezy chlorofilu oraz pełni wiele funkcji w procesie metabolizmu rośliny. Jest dość trudno przyswajalny przez rośliny ze względu występowania tego pierwiastka w formie Fe^{3+} , a rośliny przyswajają go w formie Fe^{2+} . Jednak w przypadku traw, nie ma to większego znaczenia z tego względu, iż rośliny wypracowały system przyswajania żelaza na trzecim stopniu utlenienia.

Mimo, iż wyżej wymienione pierwiastki są niezbędne do rozwoju roślin, przekroczenie pewnego dopuszczalnego stężenia (szczególnie żelaza i miedzi) może niekorzystnie wpływać na środowisko oraz na zdrowie i życie człowieka. Należy wziąć to pod uwagę, chcąc wykorzystać pewne rośliny w celu rekultywacji terenów metalonośnych.

W Polsce istnieje wiele gatunków roślin, które są przywiązane do terenów metalonośnych. Zaliczane są one do grupy “polskich metalofitów”, do których należy m.in. trawa z rodziny wiechlinowatych znana pod nazwą Trzcinnik piaskowy (łac. *Calamagrostis epigejos*) [Ekotoksykologia]. Roślina ta zbudowana jest z grubych i sztywnych źdźbeł, które osiągają do 180 cm wysokości oraz szorstkich szarozielonych liści, które dorastają do 70 cm długości i zwijają się pod wpływem wysokich temperatur. *Calamagrostis epigejos* rozrasta się przy użyciu podziemnych rozłogów i jest niezwykle ekspansywną trawą. Szorstkie, szarozielone liście pod spodem są błyszczące. Na przełomie lipca do września ukazują się prosto wzniesione wiechy. Rośnie w miejscach dobrze nasłonecznionych, jednocześnie dobrze znosi zacienione stanowiska. Najlepiej rośnie na glebach luźnych i kwaśnych. Traktowany jest jako wskaźnik niskiego poziomu wód gruntowych. Warto zwrócić uwagę na Trzcinnik piaskowy, ze względu na jego dużą odporność na zanieczyszczenie miejskie polecany jest do obsadzenia trudnych miejsc oraz nadaje się do rekultywacji gleb [3].

Piaski formierskie są podstawowym surowcem do sporządzania mas formierskich i rdzeniowych, które służą do wykonywania odlewów staliwnych, żeliwnych oraz odlewów ze stopów innych metali i charakteryzują się wysoką temperaturą spiekania. W zależności od ilości spoiwa i zawartości węglanów wyróżnia się dwa rodzaje piasków formierskich: kwarcowe czyste i o lepiszczu naturalnym [4].

Piaski formierskie będące odpadem nie znajdują zastosowania w odlewniach, ale mogą być wykorzystane w innych gałęziach przemysłu. Stosowane są na przykład w budownictwie i jako materiał inertny do wypełniania nieczynnych kopalni. Zużyte piaski formierskie mogą być również wykorzystane w przemyśle ogrodnictwym, leśniczym i rolniczym do sporządzania mieszanek glebowych [5].

2. Metody i wyniki pomiarów

2.1. Próbkki

Badaniom poddano próbki piasków formierskich oraz wyrastających z nich roślin z gatunku Trzcinnika piaskowego z rodziny wiechlinowatych: gleba z korzeni, korzenie, łodygi. Badane próbki pochodzą z terenu z jednego z zakładów zajmujących się składowaniem odpadów przemysłowych na terenie małopolski. Pobrano je z przyzmy na wysokościach: 1m, 2m, 3m oraz na głębokościach równych 0.25 m. Pobór próbek został przeprowadzony zgodnie ze standardową procedurą analityczną w dniu 12.10.2021 r.

2.1.1. Trzcinnik piaskowy

Roślinność wraz z korzeniami i glebą została pobrana do worka wykonanego z tworzywa sztucznego. Tego samego dnia gleba została oddzielona od korzeni do osobnego pojemnika. Cała roślina została przemyta z użyciem wody destylowanej i pozostawiona do wyschnięcia na wolnym powietrzu. Dwa dni po poborze próbki, roślina została podzielona na osobne tkanki: łodygi, korzenie i kwiatostan. Każda z tkanek została rozdrobniona do wielkości ok. 0.5 cm. Zdecydowano, że kwiatostan nie będzie poddany analizie. Przy użyciu metody kwartowania uśredniono próbki łodyg i korzeni. Tak przygotowane próbki zważono, a ich masy umieszczono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Wartości masy uzyskane dla trzech próbek piasku formierskiego.

Nazwa próbki	Masa [mg]
Piasek formierski 1	102
Piasek formierski 2	100
Piasek formierski 3	104

Próbki przeniesiono do naczynek do mineralizacji wykonanych z teflonu. Dodano 2 ml perhydrofluorowego (Suprapur, Merck, Niemcy) oraz 4 ml HNO₃ (Suprapur, Merck, Niemcy). Naczynka umieszczono i odpowiednio zabezpieczono w mineralizatorze. Rozpoczęto proces mineralizacji w temperaturze 150 °C i ciśnieniu 25 atm. Proces dla każdej próbki trwał około 30 minut. Po zakończonym procesie mineralizacji ekstrakty wraz z pozostałościami po mineralizacji przeniesiono na sączek. Następnie pozostałości przepłukano kilkakrotnie małymi porcjami wody redestylowanej do kolb miarowych o pojemności 100 ml. Przygotowane w ten sposób roztwory poddano analizie.

2.1.2. Piaski formierskie

Piaski formierskie zostały pobrane do naczyń polietylenowych (moczówek), które na czas transportu do laboratorium, szczelnie zamknięto. Następnie do czasu rozpoczęcia analizy znajdowały się w suszarce w stałej temperaturze, nieprzekraczającej 70 °C celem odparowania wilgoci.

Stosując sita o rozmiarze oczek 1.2mm i 0.75mm, przesiano piaski formierskie. Frakcje o najmniejszym rozmiarze rozdrobniono dodatkowo w młynku agalowym. Tak przygotowane próbki zważono, a masy umieszczono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Wartości masy poszczególnych elementów rośliny.

Nazwa próbki	Masa [mg]
Ziemia z korzeni	108
Łodygi 1	200
Łodygi 2	200
Korzenie 1	200
Korzenie 2	200

Następnie pod dygestorium przeprowadzono proces ługowania trzech próbek piasku formierskiego oraz gleby z korzeni za pomocą wody królewskiej. Do każdej próbki dodano po 4 ml aqua regia. Uzyskane ekstrakty po ługowaniu przeniesiono na sączek wraz z pozostałym osadem, który przepłukano 1ml HNO₃. Następnie osad przepłukano kilkakrotnie małymi porcjami wody redestylowanej. Przesącz gromadzono w kolbach miarowych o objętości 50 ml, które na koniec uzupełniono do kreski wodą redestylowaną. Przygotowane w ten sposób roztwory poddano analizie.

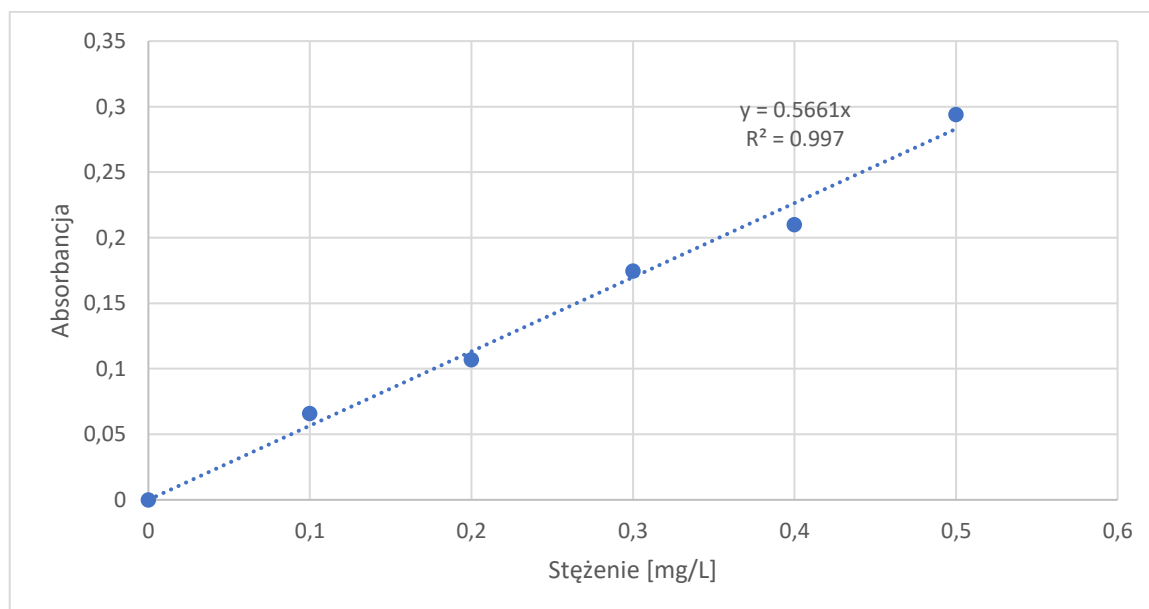
2.2. ASA

Do przeprowadzania pomiarów stężeń magnezu, żelaza i miedzi w badanych próbkach wykorzystano spektrometr absorpcji atomowej firmy Perkin Elmer, model 3110 (prod. USA). Oznaczenie wykonano przy pomocy techniki płomieniowej, stosując palnik powietrzno-acetylenowy. Do oznaczeń wykorzystano lampy HCL, jednopierwiastkowe.

2.2.1. Magnez

Analizę próbek poprzedzono kalibracją aparatury, wykorzystując do tego roztwory wzorcowe jonów magnezu o stężeniach: 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.30 mg/L, 0.40 mg/L oraz 0.50 mg/L. Dla otrzymanych wyników sporządzono krzywą kalibracyjną widoczną na **Rysunku 1**.

Pomiar prowadzono przy długości fali promieniowania 285.2 nm oraz szerokości szczeliny monochromatora równej 0.70 nm.

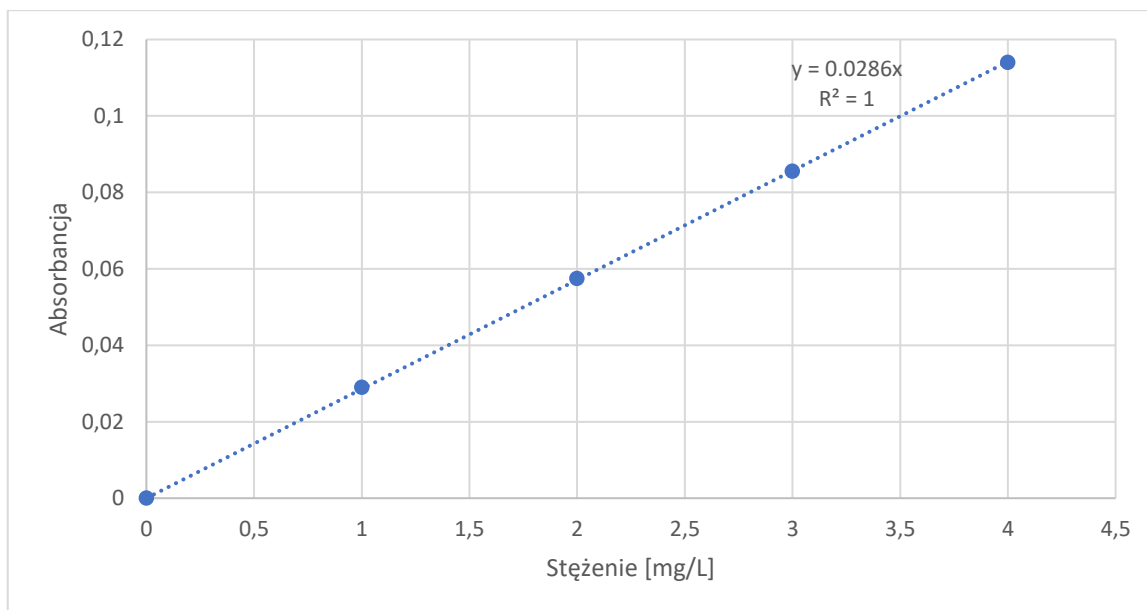


Rysunek 1. Krzywa kalibracyjna do przeprowadzenia analizy ilościowej magnezu w badanych próbkach (metoda ASA, technika płomieniowa).

2.2.2. Żelazo

Aparaturę pomiarową poddano kalibracji wykorzystując roztwory wzorcowe jonów żelaza o stężeniach: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L oraz 4 mg/L. W oparciu o uzyskane wyniki, sporządzono krzywą kalibracji przedstawioną na **Rysunku 2**.

Przy zastosowaniu długości fali promieniowania równą 248.3 nm oraz szerokości szczeliny monochromatora 0.2 nm przeprowadzono ilościowe oznaczenie żelaza.

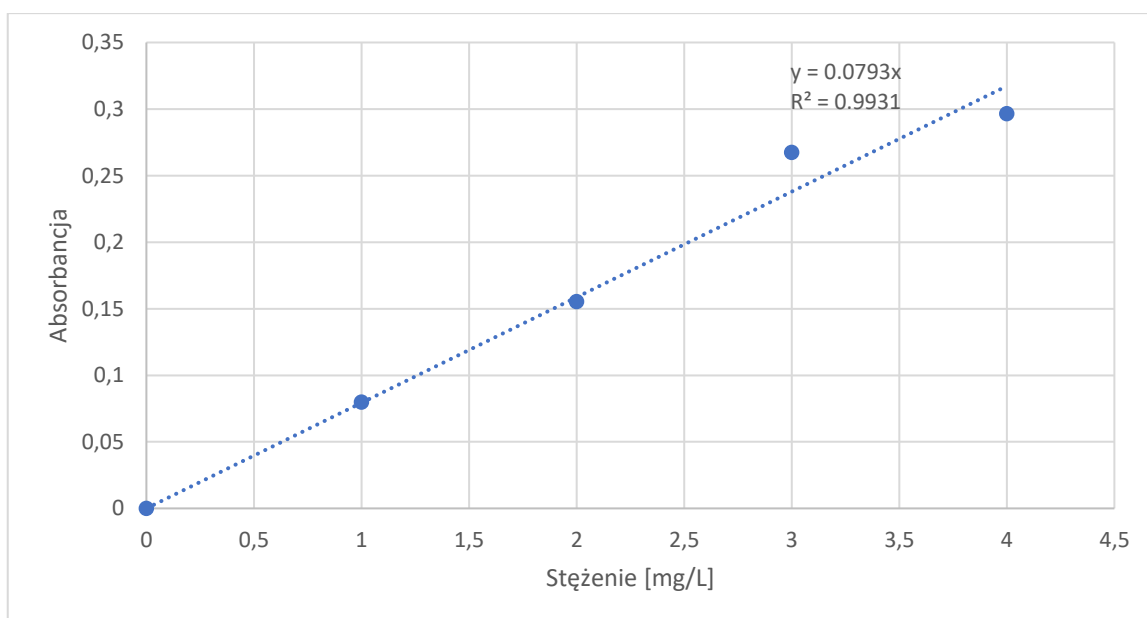


Rysunek 2. Krzywa kalibracyjna do przeprowadzenia analizy ilościowej żelaza w badanych próbkach (metoda ASA, technika płomieniowa).

2.2.3. Miedź

Zanim przystąpiono do badania, aparaturę pomiarową poddano kalibracji wykorzystując roztwory wzorcowe jonów miedzi o stężeniach: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L oraz 4 mg/L. W oparciu o uzyskane wyniki, sporządzono krzywą kalibracji przedstawioną na **Rysunku 3**.

Przy zastosowaniu długości fali promieniowania równą 324,8 nm oraz szerokości szczeliny monochromatora 0,7 nm przeprowadzono ilościowe oznaczenie miedzi.



Rysunek 3. Krzywa kalibracyjna do przeprowadzenia analizy ilościowej miedzi w badanych próbkach (metoda ASA, technika płomieniowa).

Wyniki analizy ilościowej wszystkich oznaczanych pierwiastków zebrano w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Wyniki analizy ilościowej oznaczanych pierwiastków – miedzi, żelaza i magnezu.

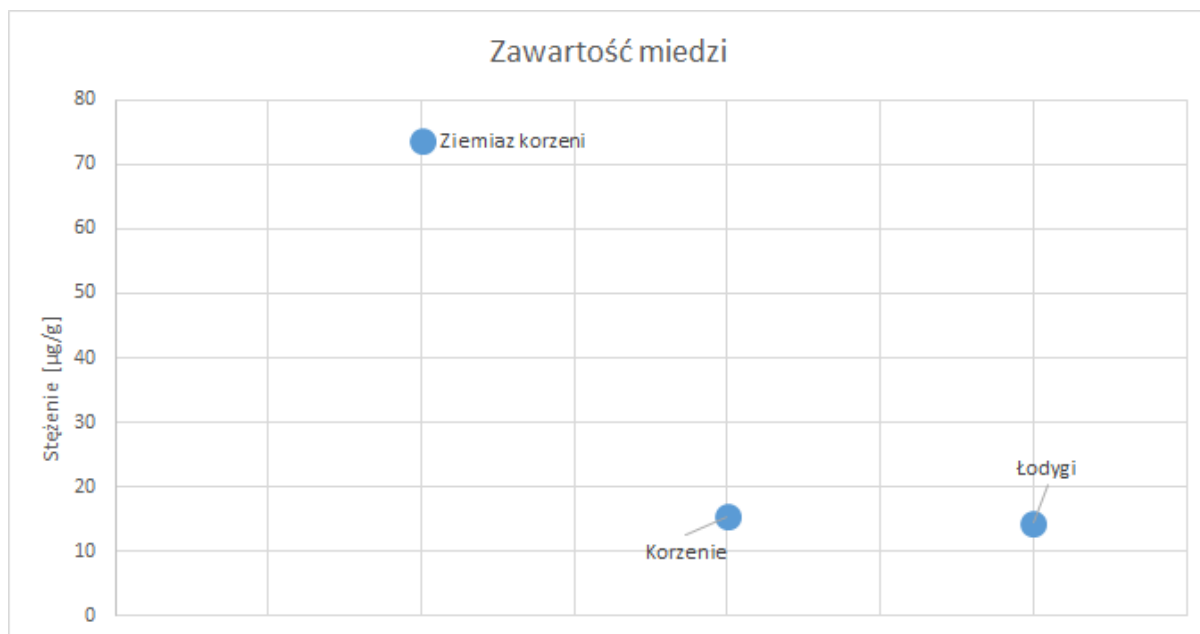
Próbka	Stężenia [$\mu\text{g/g}$]		
	Miedź	Żelazo	Magnez
Piasek formierski 1	106.10 \pm 1,56	5498.00 \pm 50.91	242.75 \pm 3.18
Piasek formierski 2	17.22 \pm 0.95	875.25 \pm 21.57	156.45 \pm 0.21
Piasek formierski 3	58.84 \pm 2.51	9282.50 \pm 101.12	502.35 \pm 0.21
Ziemia z korzeni	73.65 \pm 3.10	33080.00 \pm 989.95	464.50 \pm 4.10
Łodygi 1	13.20 \pm 0.33	1858.50 \pm 14.85	1085.00 \pm 4.24
Łodygi 2	15.52 \pm 0.09	2108.50 \pm 3.54	1089.00 \pm 2.83
Korzenie 1	21.07 \pm 0.12	1641.50 \pm 26.16	695.50 \pm 0.00
Korzenie 2	9.65 \pm 0.57	2400.00 \pm 18.39	633.05 \pm 1.63

3. Metody i wyniki pomiarów

W przypadku ilościowego oznaczenia miedzi metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykazano obecność oznaczanego pierwiastka w każdej oznaczanej próbce. W przypadku próbek piasków formierskich, wyniki oznaczeń stężeń zawartości miedzi charakteryzują się znacznym rozrzutem. Największe stężenie miedzi o wartości 106.10 $\mu\text{g/g}$ zanotowano dla próbki piasku formierskiego pobranego z przyzmy na wysokości 1 m opisanego w **Tabeli 3** jako “Piasek formierski 01”. Najmniejsze stężenie żelaza zaobserwowano w próbce piasku formierskiego pobranego z wysokości 2 metrów przyzmy i osiągnęło wartość poniżej 900 $\mu\text{g/g}$. Najmniejsza zawartość magnezu spośród badanych próbek występuje w piaskach formierskich oznaczonych jako “Piasek formierski 02” i “Piasek formierski 01” i ich wartości niewiele różnią się od siebie i wynoszą odpowiednio 156.45 $\mu\text{g/g}$ oraz 242.75 $\mu\text{g/g}$.

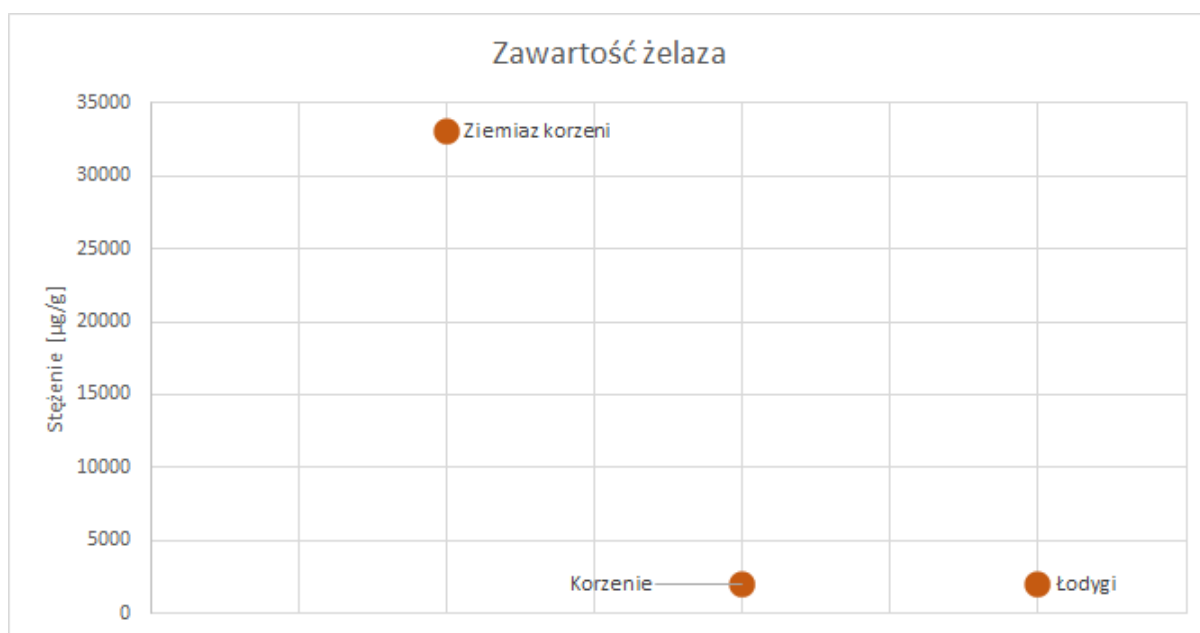
Badając rozkład zawartości poszczególnych metali w próbkach roślinnych, najmniejsze stężenie miedzi zaobserwowano dla próbki korzeni opisanej w tabeli jako “Korzenie 02”. Zawartość miedzi w obu próbkach łądyg plasuje się na porównywalnym poziomie, poniżej 16 $\mu\text{g/g}$. W przypadku ilościowego oznaczenia żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykazało obecność oznaczanego pierwiastka w każdej oznaczanej próbce. Ziemia z korzeni okazała się być najbardziej bogata w żelazo spośród badanych próbek, a jego wartość przekracza 33000 $\mu\text{g/g}$. Wartości stężenia żelaza dla łądyg, podobnie jak w przypadku zawartość miedzi niewiele od siebie odbiegają. W przypadku ilościowego oznaczenia magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykazano, że największe stężenie magnezu występuje w próbkach łądyg oznaczonych “Łodyga 02” i “Łodyga 01” i wynosi odpowiednio 1089.0 $\mu\text{g/g}$ i 1085.0 $\mu\text{g/g}$. Na drugim miejscu pod względem zawartości magnezu znalazły się obie próbki korzeni, w których stężenie analogicznie jest na podobnym poziomie

Na **Rysunkach 4, 5 i 6** przedstawiono rozkład zawartości poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach. Celem wykresów jest zobrazowanie jak stężenia oznaczanych metali rozkładają się w obrębie rośliny i jej elementach.



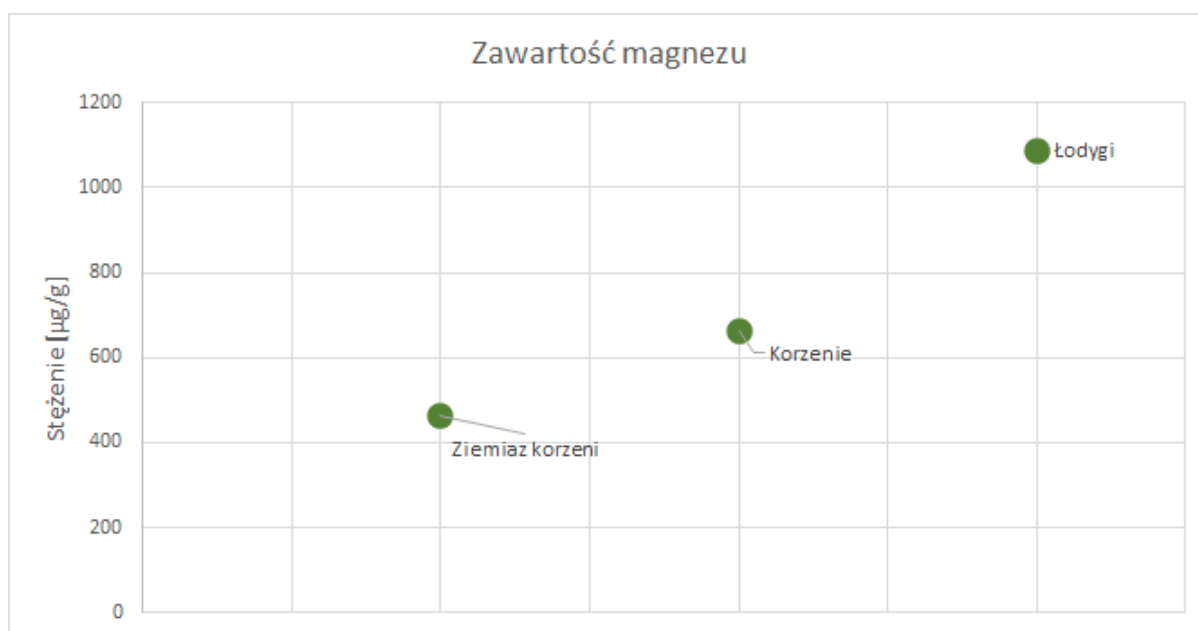
Rysunek 4. Stężenie miedzi w podłożu i tkankach roślinnych.

Na **Rysunku 4** przedstawiono rozkład miedzi w ziemi z korzeni, korzeniach i łodygach. Zgodnie z wykresem najwięcej miedzi znajduje się w ziemi z korzeni, a w przypadku korzeni i łodyg zawartość tego metalu jest na podobnym poziomie.



Rysunek 5. Stężenie żelaza w obrębie rośliny i jej elementów.

Zgodnie z wykresem przedstawiającym rozkład zawartości żelaza w elementach rośliny widać analogię do rozkładu zawartości miedzi, przy czym wartości poszczególnych stężeń są znacznie większe.



Rysunek 6. Wykres zawartości magnezu w obrębie rośliny i jej elementów.

Na **Rysunku 6** obserwujemy wzrost stężenia magnezu w kierunku wzrostu rośliny, tj. najwyższe stężenie zarejestrowano dla łodyg a najniższe dla ziemi z korzeni.

4. Podsumowanie

Trzcinnik piaskowy znajdujący się na terenie składowiska odpadów jest łatwo dostępnym materiałem badawczym. Zgodnie z literaturą [ekotoksykologia] takie tereny są powszechnym miejscem występowania tej rośliny.

Zebrane wyniki w postaci tabel i wykresów obrazują rozkład oznaczanych metali w badanej roślinie i piaskach formierskich, na których rośnie Trzcinnik piaskowy. Odnosząc się do tych wyników widać, że roślina pobiera z głębi przyzmy potrzebne jej pierwiastki, stąd można wysunąć wniosek, że stężenie wybranych metali w górnych partiach przyzmy piasku formierskiego jest największe, ze względu na magazynowanie ich najbliżej rośliny. Skutkiem tego jest charakterystyczny rozkład poszczególnych metali w profilu analizowanej przyzmy. Można zauważyć, iż stężenie wszystkich metali w próbkach piasku formierskiego pobranego z wysokości przyzmy 2 m, jest najmniejsze. Może to oznaczać, iż roślina jest w stanie pobierać niezbędne mikro- i makroelementy do pewnego poziomu profilu glebowego. W próbce piasku formierskiego pobranego z poziomu najbardziej oddalonego od rośliny, zawartość metali jest większa niż dla próbki pobranej z wysokości 2 m. Oznacza to, że system korzeniowy, którym roślina pobiera potrzebne pierwiastki nie sięga na głębokości 3 m. Oczywiście, nie można jednak wykluczyć zjawisk fizycznych mających wpływ na rozkład metali w piaskach, takich jak wymywanie, utlenianie itp.

Niemniej jednak widoczne jest, że Trzcinnik piaskowy jest w stanie magazynować pewne pierwiastki, z pewnych głębokości gleby, blisko swoich elementów lub w swoich elementach. Poprzez swoją charakterystykę, Trzcinnik piaskowy mógłby być wykorzystywany w celu oczyszczania obszarów zanieczyszczonych metalami takimi jak miedź i żelazo. W przypadku tych dwóch pierwiastków, Trzcinnik piaskowy jest w stanie magazynować je bardzo blisko swojego systemu korzeniowego, o czym świadczą najwyższe ich stężenia w próbce oznaczanej jako "ziemia z korzeni", co zostało przedstawione w postaci **Rysunków 4 i 5**.

Jeśli chodzi o magnez, nie jest on typowym pierwiastkiem zanieczyszczającym glebę tylko elementem niezbędnym do rozwoju i życia roślin. Z tego powodu nie można rozpatrywać Trzcinnika piaskowego jako rośliny oczyszczającej glebę z magnezu. Można natomiast wysnuć wniosek, że

magnez jest bardzo mobilnym pierwiastkiem, dlatego w przypadku Trzcinnika piaskowego magazynowany jest on w jego łodygach. Zatem można wysnuć wniosek, że magnez jest transportowany w wyższe partie roślin tj. łodygi i liście, ponieważ w tych elementach zachodzi proces oddychania i fotosyntezy, które nie byłyby możliwe bez chlorofilu, którego głównym składnikiem jest właśnie ten pierwiastek.

Ze względu na to, iż miedź i żelazo są mikroelementami, wartości ich stężeń są najwyższe w obrębie ich systemu korzeniowego i dużo mniejsze w górnych partiach rośliny. Jest to spowodowane tym, że jako mikroelementy nie są wykorzystywane w dużych ilościach przez roślinę. W przypadku magnezu sytuacja jest odwrotna ze względu na to, że jest makroelementem ciągle wykorzystywanym przez roślinę do procesów oddychania i fotosyntezy, które zachodzi w górnych partiach rośliny.

Literatura

- [1] Wierzbicka, M. (2015). Ekotoksykologia. Rośliny, gleby, metale. Warszawa: Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego
- [2] Gleboznawstwo
- [3] <https://www.dobrepole.pl/products/5293/calamagrostis-epigejos> (odwiedzono 19.11.2021 r. o godzinie 14:55)
- [4] http://geoportal.pgi.gov.pl/css/surowce/images/2009/pdf/09_39_piaski_formierskie.pdf (odwiedzono 19.11.2021 r. o godzinie 14:55)
- [5] Bożym, M. (2018). Alternatywne kierunki wykorzystania odpadów odlewniczych ze szczególnym uwzględnieniem energetycznego zagospodarowania. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.