



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 9

KWAŚNE DESZCZE - OCENA WŁYWU NA ROŚLINNOŚĆ

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

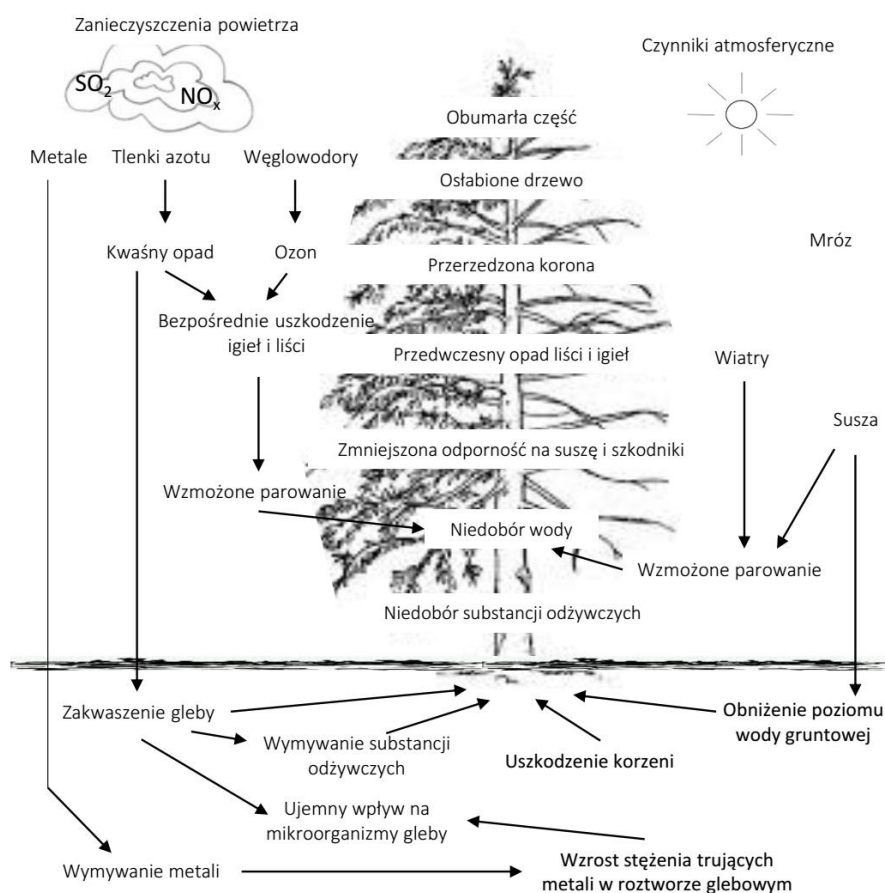
Opad atmosferyczny jest to ogół ciekłych oraz stałych produktów kondensacji i krystalizacji pary wodnej w atmosferze ziemskiej. Forma jego występowania (deszcz, mżawka, śnieg, grad lub mgła) zależna jest głównie od szerokości geograficznej i pory roku. Każda postać opadu atmosferycznego opadając grawitacyjnie na powierzchnię Ziemi absorbuje gazowe składniki atmosfery, a także wypłukuje zawieszone w niej cząstki materii (pyły, aerozole atmosferyczne).

W warunkach naturalnych, w atmosferze pozbawionej zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego kwasowość opadu atmosferycznego określona jest wskaźnikiem pH o wartości odpowiadającej 5,65. Kwasowość ta wynika ze stężenia dwutlenku węgla (CO_2) rozpuszczonego w wodzie opadowej i pozostającego w równowadze dynamicznej z dwutlenkiem węgla w atmosferze. Skład chemiczny opadu atmosferycznego jest w wysokim stopniu zmienny i zależy od położenia geograficznego i wpływu naturalnych i antropogenicznych procesów chemicznych zachodzących w atmosferze w danym regionie. Opad, którego wartość pH jest niższa niż 5,65 określa się jako kwaśny opad atmosferyczny. Z racji, iż dominującą formą opadu atmosferycznego jest deszcz, tego typu opad nazywa się potocznie kwaśnym deszczem.

Największy udział w powstawaniu kwaśnych opadów atmosferycznych, powodujących zakwaszenie środowiska, ma antropogeniczna emisja tlenków siarki (SO_x) oraz tlenków azotu (NO_x), jak również siarkowodoru (H_2S), dwutlenku węgla (CO_2) i chlorowodoru (HCl), dominujące głównie na obszarach silnie uprzemysłowionych. Podstawowym źródłem emisji dwutlenku siarki jest energetyczne spalanie paliw kopalnych, głównie stałych – takich jak węgiel kamienny i brunatny, zanieczyszczonych siarką. Zawartość siarki w węglu jest zróżnicowana i mieści się w zakresie od 0,1% do ponad 11% wag. Średnia zawartość siarki w węglach wydobywanych w Polsce wynosi 1,2% wag. Udział węgla o podwyższonej zawartości siarki (zawierających powyżej 1,5% wag. S) szacuje się na około 1,5%. Siarka w węglu występuje zarówno w formie połączeń organicznych jak i w postaci mineralnej (połączenia nieorganiczne). W postaci mineralnej wyróżniamy siarkę:

- **siarczkową** (S^{2-}), głównie siarczki FeS_2 (piryt, markazyt), siarka pirytowa w takich węglach o średniej i dużej zawartości siarki stanowi ponad 50% siarki całkowitej;
- **siarczanową** (SO_4^{2-}), w mniejszych ilościach, zazwyczaj jako siarczan(VI) wapnia(II) i siarczan(VI) żelaza(II), jako produkt utlenienia disiarczków żelaza do siarczanów;
- **elementarną** (S), występuje bardzo rzadko, prawdopodobnie jako wynik procesów wietrzenia, tworzy białe naloty w szczelinach i pęknięciach pokładów węglowych.

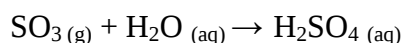
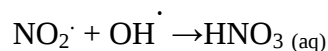
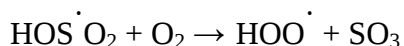
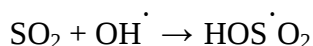
Stosując fizyczne metody wzbogacania węgla, takie jak wzbogacanie grawitacyjne bądź flotację, możliwe jest usunięcie od 40 do 90% siarki nieorganicznej. Z racji, iż siarka organiczna jest chemicznie związana z substancją węglową, nie jest możliwe usunięcie jej tymi metodami. Siarka organiczna w węglu występuje w postaci aromatycznych i alifatycznych tioli (-SH), sulfidów (-S-) i disulfidów (-S-S-) oraz związków heterocyklicznych takich jak tiofen (C_4H_4S), benzotiofen, dibenzotiofen i ich pochodnych, głównie metylowych. Głównym nośnikiem siarki w węglach jest siarka pirytowa oraz siarka organiczna. Tlenki azotu również mają swój udział w kwaśnych opadach atmosferycznych, natomiast jest on mniej istotny. Ich głównym źródłem jest transport.



Rys. 1. Oddziaływania zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na roślinność [2]

Kwaśny opad atmosferyczny wyraża się jako suma opadu mokrego, czyli tzw. depozycji mokrej oraz depozycji suchej, obejmującej proces adsorpcji kwaśnych składników gazowych atmosfery na powierzchni podłoża. Kwasowość opadu atmosferycznego powodowana jest powstawaniem silnych kwasów nieorganicznych, jak: siarkowy(VI) (H_2SO_4), czy azotowy(V) (HNO_3), w szeregu reakcji

chemicznych wprowadzanych do atmosfery tlenków niemetali z wodą i gazowymi składnikami powietrza.



Powstające kwasy wraz z parami kwasu chlorowodorowego (HCl) w wyniku depozycji mokrej opadają w postaci kwaśnych deszczy.

Zanieczyszczenia zawarte w powietrzu nie są obojętne dla środowiska naturalnego i oddziałują na nie w sposób kompleksowy. W postaci kwaśnych deszczy powodują szereg niekorzystnych następstw w ekosystemach leśnych, bezpośrednio wpływając na części zielone roślin i system korzeniowy, a także zakwaszając wody i glebę, przyczyniając się do skażenia tych środowisk. Kwaśne deszcze wpływają na roślinność. Oddziaływanie to może być zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie. To pierwsze, w przypadku drzew, uwidacznia się w postaci uszkodzeń igieł i liści. Kwaśny opad atmosferyczny wywołuje też biochemiczne i fizjologiczne zmiany w komórkach całej rośliny. Zakwaszony deszcz opadając na powierzchnię liści, bądź igieł, niszczy ochronną warstwę wosku (kutykulę). Następnie przenikając do ich wnętrza, uszkadza błony komórkowe i powoduje zaburzenia w funkcjonowaniu organelli komórkowych. Zmiany te są przyczyną zakłóceń odżywiania, a także gospodarki wodnej roślin. Prowadzi to do zachwiania równowagi w funkcjonowaniu komórek i zmniejszenia zawartości chlorofilu, wywołując przez to zaburzenia procesu fotosyntezy. Na powierzchni roślin można zauważyć wówczas objawy chlorozy (np. żółknięcie liści) oraz nekrozy (obumieranie liści). W zależności od zakwaszenia opadów atmosferycznych wyróżnia się trzy typy zmiany aktywności fotosyntetycznej:

- **reakcję obronną** – obejmuje wzrost aktywności biologicznej przy niskich stężeniach kwasów w opadzie atmosferycznym, bądź na początku działania stężeń wyższych;
- **odwracalny spadek aktywności** – występuje w roślinach poddanych okresowemu narażeniu na wyższe stężenia kwaśnych elementów opadu, jednakże szybkość i możliwość regeneracji rośliny zależna jest od wrażliwości rośliny, czasu ekspozycji oraz pH opadu atmosferycznego;
- **nieodwracalny zanik aktywności** – zachodzi w wyniku działania na rośliny opadu o stężeniu kwasów powodującym wystąpienie zmian nekrotycznych.

W wyniku zmniejszenia aktywności fotosyntetycznej rośliny następuje zahamowanie rozwoju, ograniczenie przyrostu masy drzewnej, a także zmniejszenie odporności na działanie czynników atmosferycznych, mikroorganizmów oraz żerowanie owadów. Kwaśny opad atmosferyczny przyczynia się również do wystąpienia postępującego niedoboru substancji odżywczych poprzez wypłukiwanie z gleby takich składników mineralnych jak wapń, magnez i potas. Jednocześnie, zakwaszenie gleby powoduje uwalnianie glinu i metali ciężkich toksycznych dla roślin.

Kwaśne opady atmosferyczne są jedną z istotnych przyczyn zamierania lasów na całym świecie, a przykładem tego w Polsce jest obumieranie lasów w Karkonoszach. Prowadzone pomiary wskazują, iż w 2014 roku na obszarze Polski występowały opady, których wartość pH zawierała się w przedziale wartości 4,45 – 6,30, przy czym na większości obszarów wartość pH nie przekraczała 5,5.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Przygotowanie wodnych roztworów: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl

Przygotować wodne roztwory kwasów: siarkowego (VI), azotowego (V) oraz solnego, tak aby odczyn pH każdego z nich wynosił 4,5 (kontrolę pH dokonać za pomocą pH-metru).

1. Zlewkę o pojemności 2 dm^3 , napęlić wodą dejonizowaną do połowy, a następnie umieścić na mieszadle magnetycznym. Zanurzyć elektrodę pHmetru w roztworze.
2. Za pomocą pipety Pasteura ostrożnie dodawać odpowiedni kwas do wody do momentu osiągnięcia pożądanego odczynu pH.
3. Gotowe roztwory kwasów, należy przechowywać w zakręcanych butlach szklanych.

Podczas pracy z kwasami należy pamiętać o zakładaniu rękawic oraz okularów ochronnych!

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- butla szklana poj. 1 dm^3 – 3 szt.
- pH-metr
- pipety Pasteura
- mieszadło magnetyczne
- zlewka szklana poj. 2 dm^3 – 3 szt.
- kwasy H_2SO_4 , HNO_3 , HCl

2.2 Ekspozycja liści i igieł w warunkach symulujących działanie kwaśnego opadu atmosferycznego

1. Liście i igły podzielić na cztery równe części tak, aby każda porcja ważyła ok. 2g.
2. Każdą naważkę umieszczamy osobno w szklanej zlewce i każdą zalewamy innym roztworem kwasu lub wodą dejonizowaną (kontrola) tak aby były całkowicie zanurzone.
3. Tak przygotowane próbki przykrywamy szalkami i pozostawiamy na 7 dni.

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- waga laboratoryjna techniczna
- pensety laboratoryjne
- zlewka szklana poj. 500 cm³ (do liści) – 4szt
- zlewka szklana poj. 200 cm³ (do igieł) – 4szt.
- szalki szklane – 8 szt.

2.3 Przygotowanie próbek do przeprowadzenia oznaczenia zawartości chlorofilu

1. Po upływie tygodnia wyjąć próbki liści i igieł ze zlewek i w razie potrzeby osuszyć bibułą.
2. Odważyć dokładnie 2g każdej z próbek.
3. Próbki rozdrobnić wstępnie przy użyciu nożyczek a następnie ucierać w porcelanowym moździerzu z dodatkiem 5 cm³ wody dejonizowanej do uzyskania jednolitej konsystencji.
4. Otrzymaną „papkę” przenieść ilościowo do odpowiednio podpisanej kolby stożkowej o pojemności 50 cm³, a następnie dodać 15 ml acetonu.
5. Zawartość kolby wytrząsać ok. 3-5 minut. Otrzymamy ekstrakt przesączyć za pomocą szklanego lejka Schotta z sączkiem, do czystej kolby stożkowej o pojemności 100 cm³.
6. Z surowcami z pozostałych zlewek postępować analogicznie.

2.4 Oznaczanie zawartości chlorofilu

1. Za pomocą pipety Pasteura, napełniamy kuwetę pomiarową ekstraktem i wykonujemy pomiar absorbancji barwnego roztworu przy długości fali $\lambda = 666 \text{ nm}$ (w razie potrzeby ekstrakt rozcieńczyć acetonem!). Jako ślepą próbę stosujemy wodę dejonizowaną.
2. Pomiar absorbancji, dla każdego ekstraktu wykonujemy dwukrotnie.
3. Porównać zmiany zawartości chlorofilu w zależności od użytego roztworu kwasu. Porównać wyniki otrzymane dla liści i igieł. Jako odniesienie stosować wyniki uzyskane dla liści/igieł eksponowanych na wodę dejonizowaną.

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- pensety laboratoryjne
- nożyczki
- moździerz – 8 szt.
- pipeta jednomiarowa poj. 10 cm³ – 4 szt.
- kolba stożkowa z korkiem poj. 50 cm³ – 8 szt.
- kolba stożkowa z korkiem poj. 100 cm³ – 8 szt.
- cylinder miarowy lub pipeta o poj. 25 cm³
- szklany lejek Schotta - 8 szt.
- sączki
- pipety Pasteura – 8szt.
- kuwety pomiarowe – 2szt
- spektrofotometr UV-Vis

Część eksperymentalną opracowano na podstawie skryptu Wachowski L. , Kirszensztejn P. „Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska” pozycja 2 spisu literatury

3. LITERATURA

1. Wykład z Chemii Środowiska
2. Wachowski L., Kirszensztejn P. *Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 1999
3. Zakrzewski S. *Podstawy toksykologii środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997
4. van Loon G.W., Duffy S.J. *Chemia środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007
5. Jasieński S. *Chemia i fizyka węgla*, Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2005
6. Bielicka A., *Kwaśne deszcze – przyczyny i skutki*, dostęp online 14.11.2016 r. http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/PCCh_w_UE/Rozdzialy/p22.pdf
7. Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i ocena depozycji zanieczyszczeń w województwie pomorskim w 2014 roku, dostęp online 14.11.2016 r. <http://www.gdansk.wios.gov.pl/monitoring/50-informacje-o-stanie-srodowiska/chemizm/309-chemizm-14.html>