



IN MARI VIA CUA

UNIWERSYTET GDAŃSKI
WYDZIAŁ CHEMII

Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 2

KWAŚNE DESZCZE - OCENA WŁYWU NA ROŚLINNOŚĆ

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2022

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

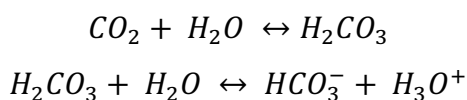
1.1. Opad atmosferyczny

W meteorologii, każdy (ciekły lub stały) produkt kondensacji pary wodnej obecnej w atmosferze, opadający na powierzchnię Ziemi w wyniku grawitacji, nazywa się **opadem atmosferycznym** a jego forma (deszcz, mżawka, śnieg, grad lub mgła) zależy głównie od szerokości geograficznej i pory roku.

Każda postać opadu atmosferycznego opadając grawitacyjnie na powierzchnię Ziemi może usuwać nagromadzone w atmosferze zanieczyszczenia emitowane zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. Proces wymywania zanieczyszczeń wraz z opadem atmosferycznym nosi nazwę **depozycji mokrej**. Usuwanie z atmosfery nagromadzonych indywidualów (takich jak: gazy, pyły, aerozole) może następować poprzez włączanie zanieczyszczeń do kropelek wody już na etapie tworzenia chmury (kondensacja pary wodnej), gdzie mogą one ulegać dalszym przemianom, wówczas określa się to jako wymywanie zanieczyszczeń z chmury, natomiast wyplukiwanie zanieczyszczeń poniżej chmury odnosi się do sytuacji, gdy zanieczyszczenia usuwane są przez opad poniżej chmury. Zanieczyszczenia mogą również osiadać na podłożu samoistnie i wówczas jest to określane mianem **depozycji suchej**.

1.2. Powstawanie kwaśnego opadu atmosferycznego

W warunkach naturalnych, w atmosferze pozbawionej zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, opad atmosferyczny jest słabo kwasowy ze względu na rozpuszczony w nim ditlenek węgla (CO_2) (rozpuszczony CO_2 jest słabym kwasem, którego wodny roztwór pozostający w równowadze z niezanieczyszczonym powietrzem atmosferycznym ma $pH = 5,7$).



Opad, którego pH jest niższe od tej wartości określa się jako **kwaśny opad atmosferyczny**. Z racji tego, iż dominującą formą opadu atmosferycznego jest deszcz, przyjęło się nazywać tego typu opad mianem „kwaśnych deszczy”.

Największy udział w powstawaniu kwaśnych opadów atmosferycznych, powodujących zakwaszenie środowiska, ma antropogeniczna emisja tlenków siarki (SO_x), tlenków azotu (NO_x), jak również siarkowodoru (H_2S), ditlenku węgla (CO_2) i chlorowodoru (HCl), dominująca głównie na

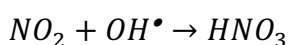
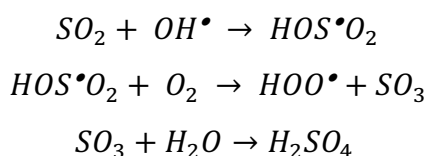
obszarach silnie uprzemysłowionych. Podstawowym źródłem emisji dwutlenku siarki jest energetyczne spalanie paliw kopalnych, głównie stałych takich jak węgiel kamienny i brunatny, zanieczyszczonych siarką. Zawartość siarki w węglu jest zróżnicowana i mieści się w zakresie od 0,1% do ponad 11% wag. Siarka w węglu występuje zarówno w formie **połączeń organicznych**, jak i w postaci mineralnej (**połączenia nieorganiczne**).

W substancji mineralnej można wyróżnić 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), są produktami utlenienia disiarczków żelaza do siarczanów;
- elementarną (S) - występuje bardzo rzadko, prawdopodobnie jako wynik procesów wietrzenia, tworzy białe naloty w szczelinach i pęknięciach pokładów węglowych.

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 i dibenzotiofen i ich pochodnych, głównie metylowych. Głównym nośnikiem siarki w węglach jest siarka pirytowa oraz siarka organiczna. Fizyczne metody wzbogacania węgla pozwalają na usunięcie 40-90 % siarki nieorganicznej. Nie jest to jednak możliwe w przypadku siarki organicznej, która z substancją węglową jest związana chemicznie. Tlenki azotu również mają swój udział w kwaśnych opadach atmosferycznych, natomiast jest on mniej istotny. Ich głównym źródłem jest transport, a także spalanie biomasy i wyładowania atmosferyczne.

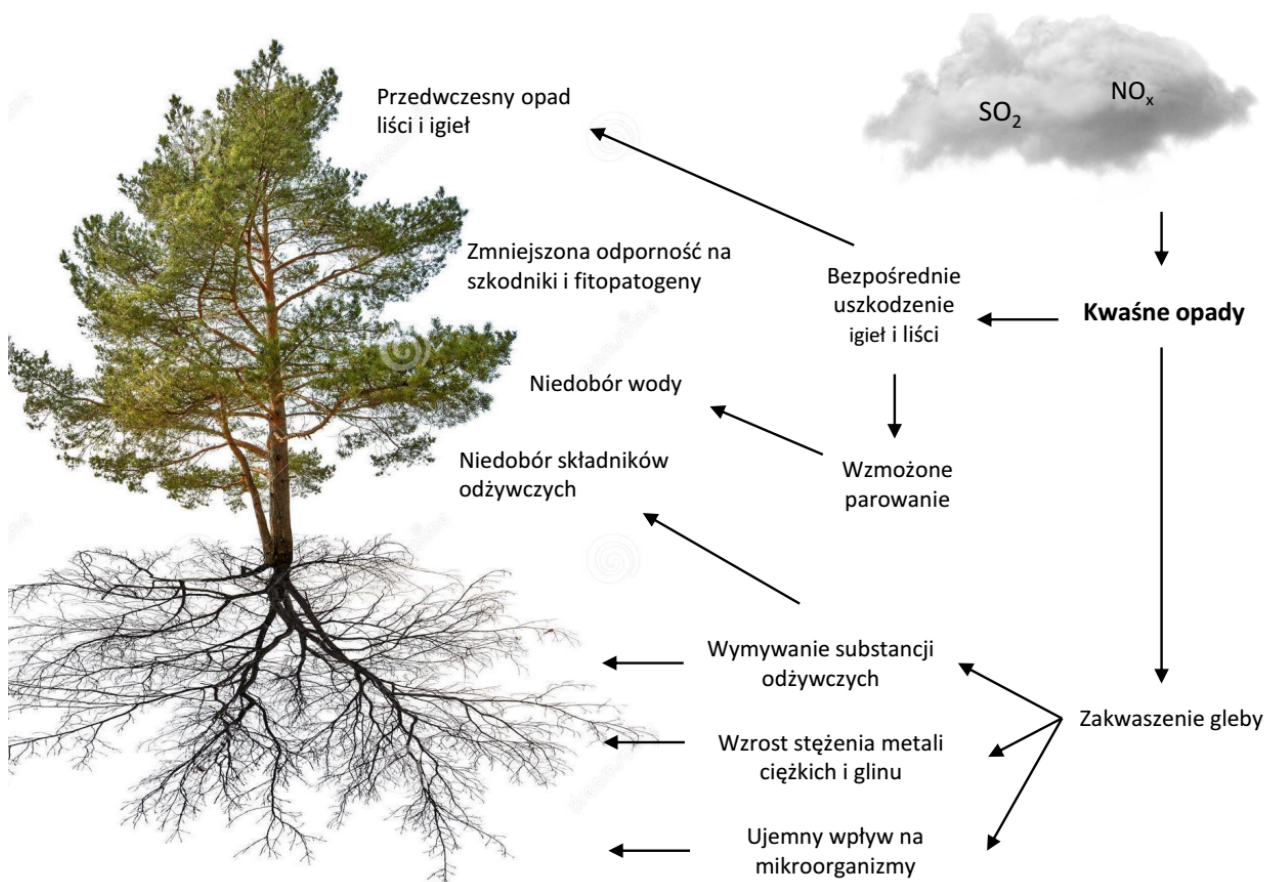
Kwaśny opad atmosferyczny wyraża się jako suma opadu mokrego, czyli tzw. depozycji mokrej oraz depozycji suchej, obejmującej proces adsorpcji kwaśnych składników gazowych atmosfery na powierzchni podłoża. Kwasowość opadu atmosferycznego powodowana jest powstawaniem silnych kwasów nieorganicznych, jak: 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.

1.3. Wpływ kwaśnego opadu atmosferycznego na roślinność

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 w ten sposób do skażenia tych środowisk. Oddziaływanie kwaśnych deszczy na roślinność może być bezpośrednie lub pośrednie. Najłatwiejsze do zaobserwowania są uszkodzenia igieł i liści. Kwaśny opad atmosferyczny wywołuje też biochemiczne i fizjologiczne zmiany w komórkach całej rośliny. Na powierzchni liści i igieł niszczy ochronną warstwę wosku (kutykulę), natomiast przenikając do ich wnętrza uszkadza błony komórkowe, powoduje zaburzenia w funkcjonowaniu komórek i enzymów. Zmiany te są przyczyną zaburzeń w odżywianiu i gospodarce wodnej roślin. Konsekwencją jest również zmniejszenie zawartości chlorofilu i zakłócenia procesu fotosyntezy. Na powierzchni roślin można



Rysunek 1. Wpływ kwaśnych opadów atmosferycznych na roślinność

zauważyć wówczas objawy **chlorozy** (żółknięcie liści) oraz **nekrozy** (obumieranie liści). W wyniku zmniejszenia aktywności procesu fotosyntezy następuje zahamowanie rozwoju rośliny, obniżenie odporności na działanie czynników atmosferycznych, fitopatogenów oraz szkodników roślin. W zależności od stopnia zakwaszenia opadów można wyróżnić się trzy rodzaje zmian w aktywności fotosyntetycznej roślin: reakcję obronną - wzrost aktywności biologicznej (niskie stężenia kwasów w opadzie; krótki okres narażenia na wyższe stężenia), odwracalny spadek aktywności (okresowe narażenie na wyższe stężenia kwasów w opadzie; możliwa regeneracja rośliny, która zależy od typu rośliny, czasu ekspozycji i pH opadu) oraz nieodwracalny spadek aktywności (wyższe stężenia kwasów; wystąpienie zmian nekrotycznych). 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 toksycznych dla roślin glinu i metali ciężkich (Rys. 1).

Kwaśne opady atmosferyczne są jedną 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 występują opady, których wartość pH zawiera się w przedziale wartości 4,45 – 6,30, przy czym na większości obszarów wartość pH nie przekracza 5,5.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

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

1. Przygotować 3 porcje liści i 3 porcje igieł o wadze ok. 2g każda.
2. 2 naważki liści i 2 naważki igieł umieszczamy osobno w szklanych zlewkach i każdą zalewamy innym roztworem kwasu tak, aby były całkowicie zanurzone (wodne roztwory kwasów o pH 4,5: siarkowego (VI) i azotowego (V)).
3. Tak przygotowane próbki przykrywamy folią aluminiową i pozostawiamy na 7 dni.
4. Próbki kontrolne liści i igieł zawijamy w folię aluminiową i zamrażamy.

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- waga laboratoryjna techniczna
- pensety laboratoryjne
- zlewka szklana poj. ok. 500 cm³ (do liści) – 3 szt.

- zlewka szklana poj. ok. 200 cm³ (do igieł) – 3 szt.
- folia aluminiowa

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. Wyjąć i rozmrozić próbki kontrolne.
3. Odważyć dokładnie 2 g każdej z próbek.
4. Próbki rozdrobnić wstępnie przy użyciu nożyczek a następnie ucierać w porcelanowym moździerzu z dodatkiem 5 cm³ wody dejonizowanej do uzyskania jednolitej konsystencji.
5. Otrzymaną „papkę” przenieść ilościowo do odpowiednio podpisanej kolby stożkowej o pojemności 50 cm³, a następnie dodać 15 ml acetonu.
6. Zawartość kolby wytrząsać ok. 3-5 minut. Otrzymamy ekstrakt przesączyć za pomocą szklanego lejka z sączkiem, do czystej kolby stożkowej o pojemności 100 cm³.
7. 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!). 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 kontrolnych (nie eksponowanych na działanie kwasów).

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- pensety laboratoryjne
- nożyczki
- moździerz – 2 szt.
- pipeta o poj. 10 cm³ – 2 szt.
- cylinder miarowy lub pipeta o poj. 25 cm³
- naciągaczki do pipet
- kolba stożkowa z korkiem poj. 50 cm³ – 4 szt.
- kolba stożkowa z korkiem poj. 100 cm³ – 4 szt.
- szklany lejek - 2 szt.

- sączki
- pipety Pasteura – 8 szt.
- aceton
- kuwety pomiarowe, spektrofotometr UV-Vis

Część eksperymentalną opracowano na podstawie skryptu Wachowski L. , Kirszensztein P. „Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska” pozycja 7 spisu literatury

3. SPRAWOZDANIE

1. **Cel ćwiczenia** – opisanie głównego celu ćwiczenia i celów pobocznych (jeżeli występują)
2. **Część metodyczna** w formie mieszczącego się na jednej stronie schematu przedstawiającego najważniejsze etapy wykonanego eksperymentu umożliwiającego powtórzenie doświadczenia.
3. **Wyniki/ opracowanie wyników** - zebranie i zamieszczenie wszystkich uzyskanych na ćwiczeniu wyników i wykonywanych obliczeń*
4. **Dyskusja i podsumowanie** - odwołanie do celu ćwiczenia; podsumowanie ćwiczenia; interpretacja uzyskanych wyników doświadczeń w oparciu o posiadaną wiedzę; w razie potrzeby odwołanie się do danych literaturowych.
5. **Spis wykorzystanej literatury**

WYMAGANIA OGÓLNE:

- tekst powinien być wyjustowany
- strony należy ponumerować
- wszystkie rysunki i tabele powinny zostać podpisane (tabele podpisujemy „nad tabelą”, rysunki „pod rysunkiem”) i powinny występować nawiązania do nich w tekście.
- *zamieścić obliczenia niezbędne do wykonania doświadczenia i opracowania wyników; w sytuacji, gdy wykonuje się kilka obliczeń wg tego samego schematu zamieścić jedno przykładowe obliczenie
- stosować jednostki wszędzie, gdzie jest to wymagane
- sprawozdanie należy oddać w ustalonym terminie

4. LITERATURA

1. Wykład z Chemii Środowiska
2. Zakrzewski S. *Podstawy toksykologii środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997
3. van Loon G.W., Duffy S.J. *Chemia środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007
4. Jasiński S. *Chemia i fizyka węgla*, Wyd. Politechnika Wroclawska, Wrocław 2005
5. Bielicka A., *Kwaśne deszcze – przyczyny i skutki*, dostęp online 14.11.2016 r. http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/PCh_w_UE/Rozdzialy/p22.pdf
6. 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>
7. Wachowski L., Kirszensztejn P. *Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 1999