

Projekt: Metod för snabbdiagnostisering av pH och tungmetaller som kadmium i jord

Bakgrund

Förekomsten av tungmetaller är vanlig i den naturliga omgivningen, och de finns närvarande både i fri form eller som lösta salter [1,2]. Källor till detta är bl.a. genom vittring från berggrunden, via nedfall från atmosfären eller från mineralgödsling. På senare år har även kunskapen om tungmetallers påverkan på vår hälsa ökat. Många åkrar i Sverige har höga halter av tungmetaller, speciellt bly och kadmium har visat sig förekomma på stora åkerarealer. Mätningar i spannmål på dessa jordar har visat så höga kadmiumhalter att de ligger två till tre gånger högre än det hygieniska gränsvärde [3,4]. Orsaken till att just kadmium anses speciellt hälsofarligt anses vara att höga halter kan ge benskörhet och störa njurfunktionen [2].

En annan viktig parameter i jord är pH, eftersom detta styr tillgängligheten av näringsämnen för växterna, samt är avgörande för den mikrobiella aktiviteten i jorden. Jordens pH är också avgörande för hur föroreningar förblir aktiva och kan sprida sig till grundvattnet.

Vid utbyggnaden av precisionsjordbruk är det av största vikt att kunna mäta många parametrar och få snabba svar helst redan ute på fältet. Det skulle möjliggöra åtgärder "on-the-go" ute på fältet, till exempelvis kalkning. Eftersom jordens egenskaper, jonsammansättning, pH, etc. kan skifta avsevärt under vegetationsperioden och bero av bl.a. olika väderleksförhållanden, kan det dessutom vara viktigt att kunna mäta vid upprepade tillfällen. Detta gäller speciellt för intensiv odlade kulturer och för exempelvis vid nitratbestämning.

Det är därför uppenbart att en snabb och billig och dessutom robust metod för tungmetaller och pH är av stor betydelse för ett effektivt utnyttjande av precisionsodlingsmetodiken. När det gäller pH pågår en utveckling av metodik baserad på bland annat jonkänsliga fälteffekt transistorer (ISFET), vilka anses ha en mycket stor potential, och har nu kommit att få en stor användning. Ett antal olika metoder för bestämning av kadmium och bly har utvecklats, som induktiv plasma-mass spektroskopi, atom adsorption spektroskopi [5,6]. Dessa metoder är dock dyrbara, i storleksordningen 400 – 500 kr/analys. För närvarande finns det ingen metod med potential att bli tillräckligt snabb och känslig för att kunna bli användbar för att bestämma Cd.

Metoder som baserar sig på voltammetri erbjuder mycket användbara, snabba robusta och enkla analysförfaranden för bestämning av tungmetaller. Genom att använda sig av den så kallade stripping-tekniken, där metaller först koncentreras på en elektrodyta och därefter "strippas" ut, kan metoden även göras mycket känslig.

I preliminära försök har vid S-SENCE, Linköpings Universitet, visats att med denna teknik, har spårämngder (0.01 ppm) av vissa tungmetaller (bl.a. bly, kadmium, kvicksilver) kunnat analyseras, dels ur standardlösningar, men även salpetersyra extraherade jordprover.

Det sökta projektet avsågs att vidareutveckla denna metod. Detta innebar att optimera mättekniken samt konstruktion av prototyper för olika mätsituationer. Projektet planerades att initialt pågå under 2 år, vilket också var den tid för vilken medel söktes. Planeringen för första året var att optimera mättekniken för pH-bestämning och bestämning av Cd halt för att fastställa uppnåbara detektionsgränser, repeterbarhet och mätnoggrannhet. Parallellt skulle även elektroniken utvecklas. Efter optimering avsågs att studera möjligheten att utveckla prototyper, dels för ett enkelt labbinstrument dels till ett instrument anpassat till fältbruk. Den första fasen

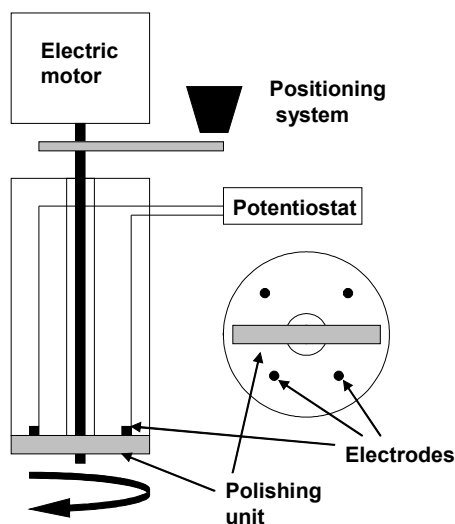
sker i nära samarbete med Precisionsodling Sverige och avd. för Precisionsodling, SLU, Skara, samt AnalyCenAB, Kristianstad och AnalyCen Nordic.

Material och metoder

Mätprincip. Den metod som utvecklats är baserad på stripping voltammetri, kombinerad med multivariat data analys. Genom att applicera en negativ potential på en arbetelektrod, kommer metalljoner att reduceras och deponeras på elektrodytan som en tunn metallfilm. Efter en bestämd deponeringstid, sveps spänningen över elektroden mot en positiv potential, varvid de deponerade metallerna åter oxideras och går ut i lösning vid olika potentialer, beroende på respektive metalls redox-potential. Under svepförloppet registreras strömmen, och det då uppkomna voltammogrammen kan sedan analyseras.

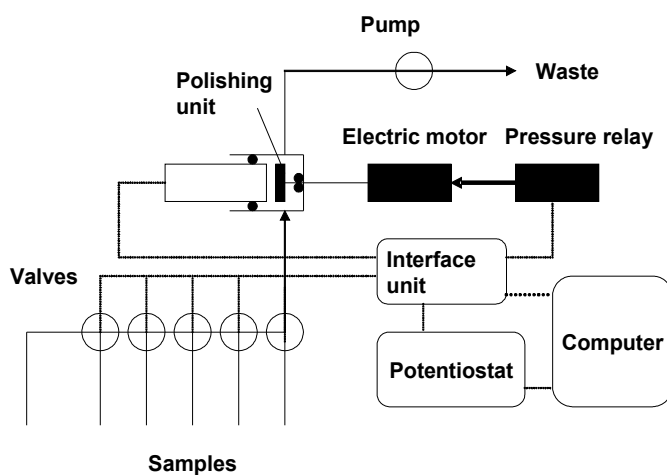
Vid mätningar av komplexa och orena prover med många olika föreningar involverade, kan allvarliga störningar uppstå; dels pga. elektrodbeläggning, samt att komplicerade, överlappande voltammogram erhålles, vilka är mycket svåranalyserade. För att komma över detta har två strategier inom projektet kommit till användning, för att undvika elektrodbeläggning har ett automatiskt elektrod-polersystem utvecklats, och för analys av data används multivariat data analys.

Mätutrustning. Två olika mätsystem har utvecklats inom projektet. Det första är baserad på en probe som används direkt i den undersökta lösningen. Proben har tre arbetelektroder av resp. guld, platina och rhodium, och är även försedd med ett automatiskt slipsystem, se figur 1.



Figur 1. Probesystemet

Det andra systemet är ett helautomatiskt genomflödessystem som möjliggör mätningar från fem olika prover och är även det försett med ett automatiskt slipsystem. Provlösning pumpas kontinuerligt över en probe som har en enda arbetselektrod av platina, och olika provlösningar kan introduceras genom att olika ventiler öppnas, se figur 2.

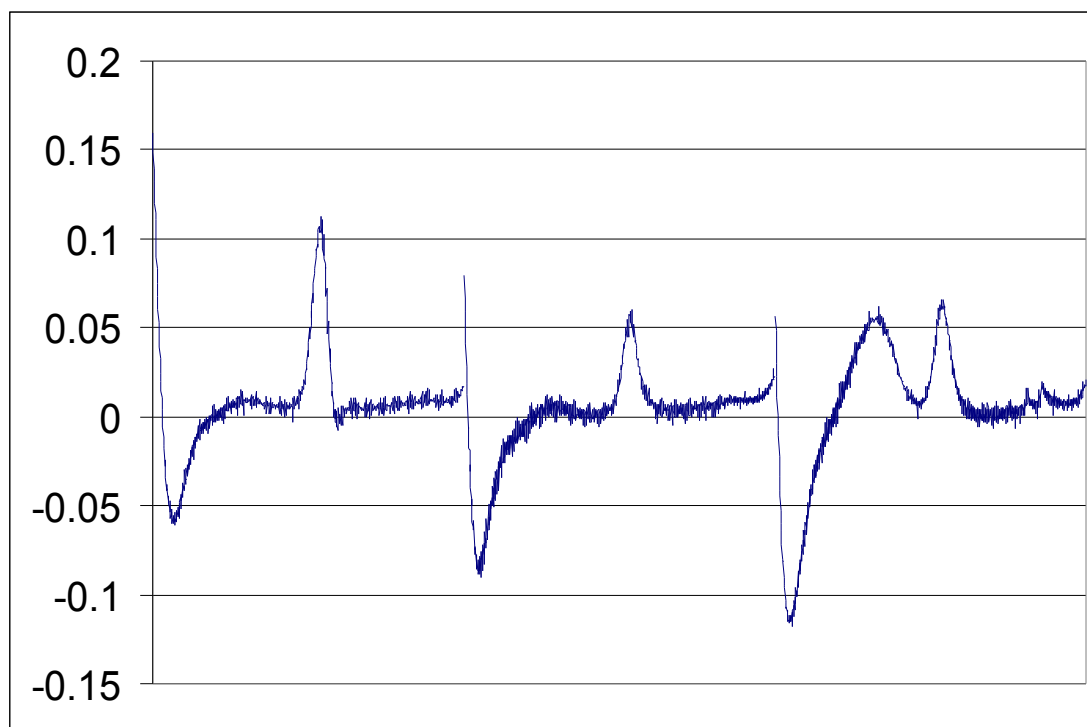


Figur 2. Genomflödessystemet

Jordprover. Jordprover av tre olika typer (mull, ler resp. sand) har undersökts. Dels har direkta mätningar på proverna utförts, dels har extraktioner av ammoniumlaktat, resp. salpetersyra undersökts. Dessa prover har beretts och erhållits från AnalyCen, Kristianstad. Där har även koncentrationen av metallerna järn, aluminium, kadmium, zink, koppar, bly, krom, mangan, kobolt, nickel, strontium, och barium bestämts genom ICP-MS.

Mätförfarande För proben startar en mätsekvens med ett polersteg, därefter ställs potentialen till -0.9V för att reducera metall på elektrodytan under en bestämd tid, sedan ökas potentialen stegvis för att återoxidera utfälld metall under det att genererad ström mäts. Om man i ett diagram uppställer denna ström mot den pålagda potentialen får man ett voltammogram, som sedan ligger till underlag för dataanalysen. För genomflödessystemet används ett liknande förfarande, men skiljer sig från det tidigare; dels genom att upp till fem olika prover automatiskt kan analyseras, dels genom att mätningarna utförs differentiellt, dvs. att först genomförs en mätning på ett 0-prov (ren AL lösning) sedan en mätning på det riktiga provet, därefter beräknas differensen mellan mätningarna. Detta medför mindre påverkan av ex. drift samt att mätnoggrannheten (och därmed även känsligheten) förbättras. Ett exempel på tre sålunda uppkomna voltammogram visas i figur 3 för en guldelektrod, det första från

ett rent AL-prov (där en oxidationstopp från guld tydligt kan ses), det nästa ett AL-extrakt från ett jordprov (av mulltyp), det sista ett AL-extrakt från ett jordprov med en tillsatt mängd kadmium (50 µg/L) där den extra kadmiumtoppen (till vänster om guldoxidtoppen) tydligt framgår.

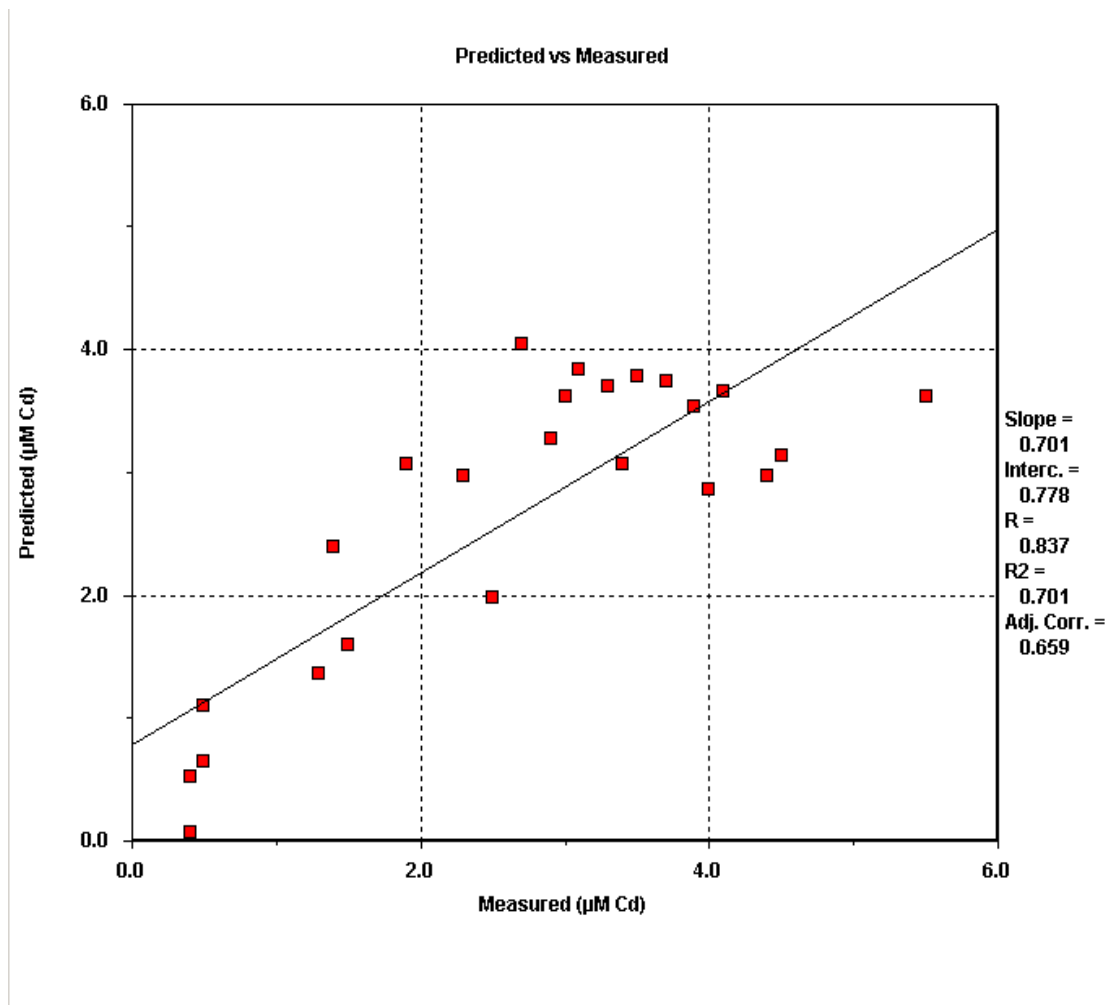


Figur 3. Tre differentiella voltammogram från genomflödessystemet. Den vänstra kurvan är från ett rent AL-prov, den mellersta från ett Al-extraherat jordprov och den högra kurvan från ett Al-extraherat jordprov med en tillsatt mängd kadmium ("spikat").

Resultat och diskussion

Det visade sig vid initiala förberedande försök på jordextrakt att elektrodbeläggning orsakade försämrad känslighet och reproducerbarhet, vilket var motiveringen till att ett automatiskt polersystem utvecklades. Vidare var de voltammogram som erhöles vid analys av jordprovsextrakten mycket komplexa, vilket var anledningen till att metoder baserade på multivariat data analys användes. Genom att utföra principal komponent analys (PCA) kan korrelationer mellan olika prover bestämmas, och genom att använda en matematisk modellering baserad på projektion på latenta variabler (PLS), kan koncentrationer av kadmium predikteras.

Mätningar med proben AL-extrakt av olika jordtyper mättes vid två olika tillfällen. I en första mätserie undersöktes 24 olika prover, med kadmiumkoncentrationer i området 0.5 µg/L till 5 µg/L. Resultat från modellering med PLS för korsvaliderade data visas i figur 4, Det erhållna värdet på prediktionsfelet, RMSEP (root mean square error of prediktion) = 0.88, innebär att modellen kan prediktera bra, resultaten indikerar även att kadmium kan detekteras ner till en koncentration av 0.5 µg/L. Att känslighet är så låg beror även på att när man använder multivariat dataanalys, används även indirekta korrelationer till modelleringen.



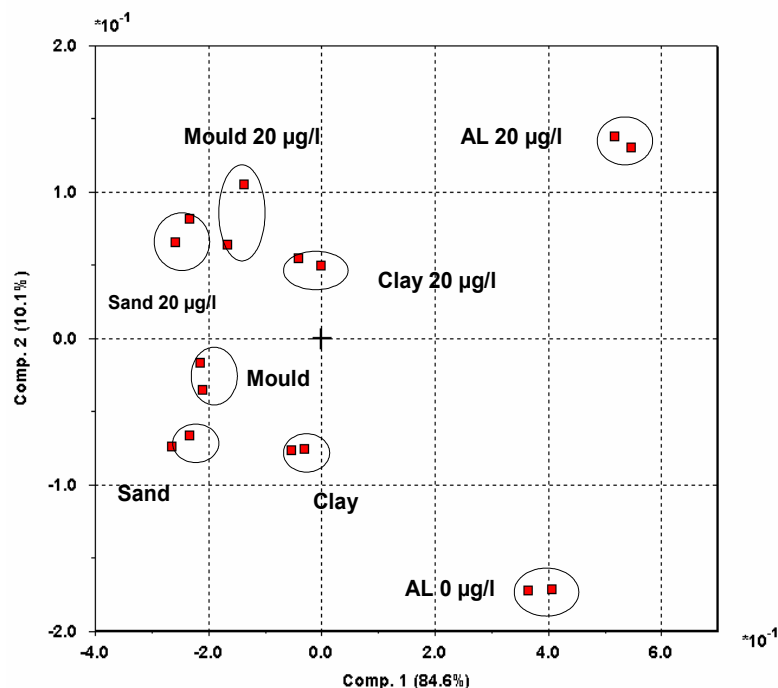
Figur 4. Korsvaliderade korrelationer mellan sanna och predikterade värden.

I den andra mätserien som bestod av 36 prover, erhöles liknande resultat för korsvaliderade värden. I denna mätserie utnyttjades även en annan metod för att utvärdera systemets användbarhet utnyttjades, data delades å upp i två omgångar, en omgång bestod av de första 25 värdena, den andra omgången av de återstående 11 data. Träningen med PLS utfördes på den första omgången, och predikteringen på den andra, och (ej visat i figur) resultaten överensstämde bra, RMSEP = 0.86. Denna metod innebär ett noggrannare sätt att validera mätresultaten, då träningsdata och valideringsdata är separerade i tiden, vilket efterliknar verkliga förhållanden bättre.

I dessa jordextrakt har även koncentrationen av metallerna järn, aluminium, zink, koppar, bly, krom, mangan, kobolt, nickel, strontium, och barium bestämts. Modeller för prediktion av dessa metaller utfördes även, och det är intressant att notera att "bra" prediktioner (med ett RMSEP större än 0.8) erhöles för metallerna koppar, järn, aluminium, men var sämre för de övriga metallerna. Nu har ju metoden optimerats för kadmianalys, att optimera den även för de övriga metallerna kommer även medföra att de också skulle kunna predikteras korrekt.

Mätningar med genomflödessystemet .

AL-extrakt från jordtyperna mull, lera och sand samt ren AL lösning, samt ”spikade” dvs. en bestämd mängd kadmium har tillsatts provet, analyserades med systemet, resultaten visas i en PCA plott i figur 5.

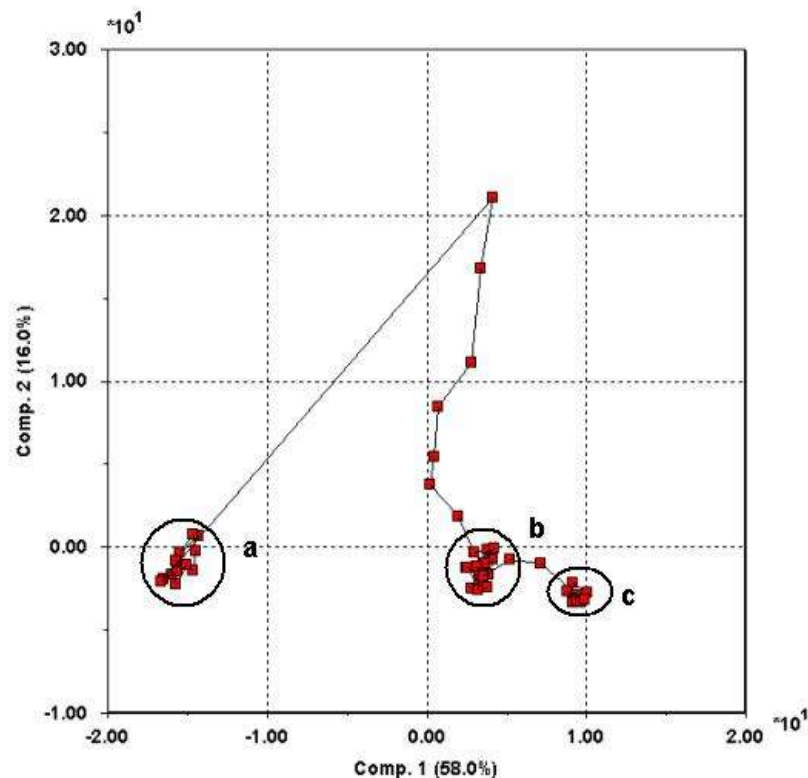


Figur 5. PCA analys av olika spikade AL-extraherade jordprover

Man kan se en klar skillnad mellan dels jordtyperna, samt de spikade proverna. Skillnader i jordtyp visar sig i den första principalkomponenten, och tillsatt kadmium i den andra.

Ett flertal liknande försök har utförts, och känsligheten för systemet har beräknats ligga kring koncentrationen $0.2\mu\text{g/L}$.

Direkta mätningar på jordprover En tänkt framtida användning av metodiken är för mätningar på fält, direkt på jordprover. För att utvärdera möjligheten till detta med den beskrivna metoden placerade proven i en salpetersyralösning och mätningar (enl. tidigare förfarande) utfördes varannan minut. Efter en given tid tillsattes en bestämd mängd jordprov och efter ytterligare en tid spikades provet med kadmium. Ett exempel från ett sådant försök finns representerat i en PCA-plott nedan, figur 6. En mätning utförs varannan minut.



Figur 6. PCA plott från mätning av jordprov (mulltyp) i salpetersyra

De första 19 mätningarna utgörs av mätning i salpetersyra (område **a**), därefter tillsattes jordprovet (av mulltyp) varvid en stor förändring sker under 16 minuter till område **b**. Provet spikades sedan med 50 µg/L kadmium som då utgörs av område **c**. Liknade mätningar har även utförts på andra jordtyper och olika spikningsgrad, och liknade resultat har erhållits. Den tid som uppgår för att en jämvikt skall ställa in sig efter tillsats av jordprov är dock tämligen lång – upp till 20 minuter. Detta är ju egentligen inte tillräckligt snabbt för att gör on-line fältmätningar. För vissa ändamål, då bara enstaka prover på ett fält behöver undersökas kan det emellertid vara tillräckligt. Det finns dock möjlighet att snabba på analystiden, som för närvarande undersöks. Dessa metoder är bl.a. att utnyttja ultraljud, komplexbindare eller att öka temperaturen.

Mätningar på mjöl: Det finns ett stort intresse av att kunna göra kadmium analyser på mjöl, antingen direkt eller i samband med falltalsmätning på ”fallvätskan”. Svårigheten är att kadmium är i olika grader komplexbundet till proteiner i mjölet, och därför till stor del oåtkomligt vid vanlig stripping analys. En intressant och möjlig framkomlig väg är att använda sig av komplexbindare, dvs. molekyler som kan komplexbinda en metalljon. Ett exempel är ju cyanids förmåga att komplexbinda järn (och därmed slå ut cell-andningen i mitokondrierna). En känd och pålitlig komplexbindare är etylendiamintetraättiksyra, EDTA, där dessutom komplexbindningsstyrkan är pH-beroende. Vid pH 7 binder EDTA mycket starkt till kadmium, vid pH 2 (då EDTA är protoniserad) är bindningen betydligt mindre. Strategin för mjölanalys byggde då på att extrahera mjölet med 50 mM EDTA vid pH 7, filtrera bort fasta partiklar, sedan sänka pH till omkring 1.5 med salpetersyra och

mäta med (i första hand) proben. Detta visade sig vara lovande; preliminära försök med spikade prover visade på en känslighet ner till $2\mu\text{g/L}$ kadmium. Liknade resultat, om och preliminära har även erhållits från falltalsprover.

pH mätningar: Enligt ansökan skulle även metoden utvecklas för pH bestämning i jord. Utvecklingen och mätningarna av kadmium har dessvärre varit av en sådan omfattning att bara enstaka pH mätningar skett. Dessutom har vi vid kontakter med JTI studerat deras system med kontinuerlig pH mätning, baserad på en pH-känslig ISFET. Detta system fungerar uppenbarligen så pass bra, att om vi skall utveckla en pH sensor baserad på voltammetri, behöver vi omformulera forskningsmålen.

Slutsatser

I denna rapport har utvecklandet av olika mätsystem beskrivits för analys av kadmium i jord och mjöl. För genomflödessystemet har en känslighet av ner till $0.2\mu\text{g/L}$ kunnat uppnås. Diskussioner har först med AnalyCen för att köra detta system parallellt med ordinarie ICP-MS analyser för att utvärdera användbarheten och noggrannheten. Vid JTI, Uppsala, har en fältprovtagningssystem utvecklat för direktanalys av pH i jord. Vid besök vid JTI under hösten -05 gavs möjlighet att studera enheten samt diskutera möjligheten att integrera systemet för kadmiumanalys, vilket ansågs möjligt och önskvärt. Ett ytterligare intressant resultat ur projektet är möjligheten att genomföra enkla och snabba kadmiummätningar (och även andra metaller) i mjöl.

Resultatspridning

De resultat som projektet har gett upphov till anses så intressanta att en artikel "Measurements of cadmium in soil extracts using multivariate data analysis and electrochemical sensors" har skrivits. Denna avses att publiceras i en internationell tidskrift inom branschen.

Referenser

- [1] Lindqvist O., "Environmental impact of mercury and other heavy metals", J. of Power Sources, 57 (1995), 3-7
- [2] Granero S., Domingo J.L., "Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks", Environ. International, 28 (2002), 159-164
- [3] Sedin R., "Åkermarkens kvalitet-Naturvårdverket" (in Swedish), www.environ.se
- [4] www.svensksigill.se
- [5] Eriksson J., Ledin S., "Changes in phytoavailability and concentration of cadmium in soil following long term salix cropping", Water, Air, and Soil Pollution, 114 (1999), 171-184
- [6] Alriksson A., Eriksson H. M., "Distribution of Cd, Cu, Pb AND Zn in soil and vegetation compartments in stands of five boreal tree species in the North East Sweden", Water, Air, and Soil Pollution: Focus 1, (2001), 461-475