

Szymon RÓŻAŃSKI<sup>1</sup>

## OCENA MOBILNOŚCI I FITODOSTĘPNOŚCI PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH PRZY ZASTOSOWANIU EKSTRAKCJI BCR

### ASSESSMENT OF TRACE METAL MOBILITY AND PHYTOAVAILABILITY IN SOILS USING THE BCR EXTRACTION PROCEDURE

**Abstrakt:** Zawartość pierwiastków śladowych w glebach waha się w szerokich granicach, a ich mobilność i dostępność uzależniona jest nie tylko od ich całkowitej zawartości, lecz również od formy, w jakiej występują. Celem niniejszej pracy było poznanie zawartości całkowitej niklu, ołowiu, cynku i miedzi w glebach użytkowanych rolniczo oraz ocena mobilności i fitodostępności tych metali na tle właściwości fizykochemicznych tych gleb. W próbkach pobranych z 3 profili glebowych (czarna ziemia i 2 profile mad rzecznych) oznaczono zawartość Pb, Ni, Zn i Cu, zgodnie z protokołem zmodyfikowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej BCR, uzupełnionej digestią *aqua regia*. Zawartość całkowita badanych metali odpowiadała w większości przypadków wartościom naturalnym, często nie przekraczając poziomu tła geochemicznego. Jedynie w przypadku jednej z badanych mad stwierdzono podwyższoną zawartość cynku i ołowiu, szczególnie w poziomie powierzchniowym, przekraczającą nieznacznie dopuszczalne normy. Najniższą fitodostępnością spośród badanych metali charakteryzowała się miedź (formy wymienne średnio na poziomie 4,73% zawartości całkowitej), a najwyższą cynk (11,49%). Najtrwalej z fazą stałą gleby związany był nikiel, którego zawartość we frakcji rezydualnej sięgała 84,46% zawartości całkowitej. Średnio połowa zawartości całkowitej ołowiu oznaczona została jako frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu, jednocześnie w przypadku tego metalu znaczącą rolę w jego wiązaniu odgrywała materia organiczna (frakcja związana z materią organiczną - średnio 27,5%). Wyraźnie znaczącą rolę w wiązaniu wszystkich badanych metali odgrywały związki żelaza i manganu.

**Słowa kluczowe:** nikiel, ołów, cynk, miedź, BCR, analiza sekwencyjna, gleby uprawne

Określanie takich parametrów pierwiastków, jak np. biodostępność, toksyczność czy mobilność, z całą pewnością nie może być dokonywane na podstawie ich zawartości całkowitej. Wiedza na temat interakcji pomiędzy pierwiastkami śladowymi (ich formami) i składnikami gleby jest niezbędna, aby ocenić ich zachowanie w środowisku. Istnieje wiele analitycznych procedur oznaczania metali w glebie polegających na pojedynczej lub sekwencyjnej ekstrakcji. Najwięcej informacji o formach występowania metali w glebach i osadach dostarczają wyniki analiz sekwencyjnych, lecz ze względu na ich liczbę i wprowadzane przez badaczy modyfikacje wyniki te są trudne do porównywania [1-5]. Jedną z najpopularniejszych metod analizy sekwencyjnej stosowanych obecnie do oznaczania pierwiastków śladowych w badaniach osadów i gleb jest trój etapowa ekstrakcja opracowana przez *European Community Bureau of Reference - BCR* w celu ujednoczenia metodyki w tym zakresie w całej Unii Europejskiej.

Celem niniejszej pracy było poznanie zawartości całkowitej niklu, ołowiu, cynku i miedzi w glebach użytkowanych rolniczo oraz ocena mobilności i fitodostępności tych metali na tle właściwości fizykochemicznych tych gleb.

<sup>1</sup> Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 12, email: szymi@utp.edu.pl

## Materiał i metody

Obiektem badań były gleby z obszaru Wysoczyzny Świeckiej i Doliny Fordońskiej. Są to sąsiadujące ze sobą mezoregiony położone na północ od Bydgoszczy. Badaniami w niniejszej pracy objęto 3 profile glebowe: czarną ziemię glejową - *Endogleyic Phaeozem* (profil nr 1 z miejscowości Żołędowo), dwa profile mad rzecznych właściwych - *Endogleyic Luvisol* i *Haplic Luvisol* [6] (profile nr 2 i 3 z miejscowości Zła Wieś i Grabowo). W pobranych próbkach: skład granulometryczny, odczyn, zawartość węglanów, zawartość węgla organicznego, zawartość wolnych i amorficznych tlenków żelaza oraz kationową pojemność wymienną oznaczono metodami ogólnie przyjętymi w gleboznawstwie. Zawartość Pb, Ni, Zn i Cu oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej w płomieniu powietrze-acetylen w roztworach otrzymanych zgodnie z protokołem zmodyfikowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej BCR [3], uzupełnionej digestią *aqua regia* [7]. Oznaczenia zawartości metali w próbkach glebowych weryfikowane były przy użyciu materiału certyfikowanego TILL-3 (Certificate of Analysis 2003 Reference soil sample TILL-3, Canada Center for Mineral and Energy Technology).

## Wyniki i ich omówienie

Badane profile reprezentują dwa typy gleb o zróżnicowanym uziarnieniu, które było wynikiem głównie procesów litogenezy. Czarna ziemia (profil nr 1) powstała z gliny zwałowej, w której zawartość frakcji ilastej mieściła się w granicach od 19 do 23% (tab. 1). Jedynie poziom powierzchniowy wykazywał wyraźne spiaszczenie (frakcja < 0,002 mm - 8%). Bardzo zróżnicowane uziarnienie badanych mad było wynikiem odmiennych warunków sedymentacji, w jakich powstały. Pierwsza z nich (profil nr 2) charakteryzowała się względnie wyrównanym uziarnieniem w całym profilu. Wyróżnione poziomy sklasyfikowano jako pył ilasty, glinę pylasto-ilastą, a poziom powierzchniowy jako il pylasty. Druga z badanych mad (profil nr 3) charakteryzowała się zróżnicowanym uziarnieniem w całym profilu. Poszczególne poziomy miały uziarnienie piasku gliniastego, gliny piaszczystej, gliny zwykłej oraz piasku luźnego [8].

Zawartość węgla organicznego w poziomach powierzchniowych badanych gleb wynosiła 18,75 g·kg<sup>-1</sup> - czarna ziemia oraz 23,45 i 18,00 g·kg<sup>-1</sup> - mady (nr 2 i 3), w poziomach skały macierzystej - 0,10, 11,65 i 7,30 g·kg<sup>-1</sup> odpowiednio (tab. 1). Zarówno stwierdzone zawartości, jak i rozmieszczenie profilowe materii organicznej było cechą typologiczną badanych gleb.

Kwasowość czynna mieściła się w granicach od 6,22 do 7,85 pH, a kwasowość wymienna od 5,78 do 7,42 pH (tab. 1). Wartości te w obrębie badanych profili uzależnione były głównie od zawartości węglanu wapnia. Jego zawartość przekraczającą 1% stwierdzono tylko w części poziomów genetycznych badanych profili glebowych, a tylko w profilu mady rzecznej właściwej ze Złej Wsi (profil nr 2) odnotowano obecność CaCO<sub>3</sub> we wszystkich poziomach genetycznych (3,49÷7,16%).

Całkowita kationowa pojemność wymienna gleb (PWK) mieściła się w granicach od 19,63 do 317,22 mmol(+)·kg<sup>-1</sup> (tab. 1). Glebą o wyjątkowo dużej całkowitej kationowej pojemności wymiennej była mada rzeczna ze Złej Wsi (profil nr 2). W poziomie powierzchniowym tej gleby PWK wynosiła 317,22 mmol(+)·kg<sup>-1</sup> i malała wraz z głębokością do 196,94 mmol(+)·kg<sup>-1</sup>.

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Tabela 1

Physico-chemical properties of the analysed soils

Table 1

Nr profilu Profile No.	Wartość Value	< 0,002 mm [%]	C <sub>org.</sub> [g · kg <sup>-1</sup> ]	pH		PWK CEC [mmol(+)-kg <sup>-1</sup> ]	CaCO <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>d</sub> [g · kg <sup>-1</sup> ]	Fe <sub>o</sub> [g · kg <sup>-1</sup> ]
				H <sub>2</sub> O	KCl				
1	min.	8	0,10	6,22	5,78	106,83	p.d.	1,83	0,26
	max	23	18,75	7,85	7,31	150,93	5,00	10,54	0,67
2	min.	20	11,65	7,48	7,02	196,94	3,49	10,13	3,42
	max	42	23,45	7,81	7,21	317,22	7,16	18,90	8,05
3	min.	2	7,30	7,04	6,70	19,63	p.d.	0,93	0,43
	max	15	18,00	7,82	7,42	153,07	2,03	6,96	3,78

C<sub>org.</sub> - węgiel organiczny, PWK - całkowita kationowa pojemność wymienna, Fe<sub>d</sub> - żelazo wolne, Fe<sub>o</sub> - żelazo amorficzne, p.d. - poniżej granicy detekcji

Zawartość żelaza wolnego wahała się w granicach od 0,93 do 18,90 g·kg<sup>-1</sup> i uzależniona była głównie od zawartości frakcji ilastej. Zawartość żelaza amorficznego była na poziomie 0,26÷8,05 g·kg<sup>-1</sup> i nie wykazywała większego zróżnicowania profilowego.

Zawartość całkowita niklu w badanych glebach mieściła się w zakresie od 2,776 do 39,118 mg·kg<sup>-1</sup>. Zawartość ta w czarnej ziemi i w drugiej z badanych mad (profil nr 1 i 3) była charakterystyczna dla niezanieczyszczonych gleb północnej Polski [9] i zbliżona do wartości tła geochemicznego [10]. Dwukrotnie wyższą zawartością całkowitą Ni charakteryzowała się mada o cięższym uziarnieniu (profil nr 2 - 39,118 mg·kg<sup>-1</sup> w poziomie powierzchniowym). Spośród badanych metali nikiel był najtrwalej związany z fazą stałą gleby, jego formy rezydualne (F4) stanowiły od 48,83 do 84,84% zawartości całkowitej. Bardzo istotną rolę w wiązaniu tego pierwiastka odgrywały związki żelaza i manganu (F2 średnio 20,18%), natomiast formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie (F1) oraz związane z materią organiczną (F3) stanowiły kilka procent zawartości całkowitej niklu (tab. 2).

Całkowita zawartość niklu oraz jego frakcji w badanych glebach

Tabela 2

The total content of nickel and its fractions in analysed soils

Table 2

Nr profilu Profile No.	Wartość Value	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
1	min.	0,201	0,551	0,458	4,176	6,332
	max	0,739	2,154	1,584	12,988	15,379
2	min.	1,192	5,836	1,012	14,143	22,611
	max	2,489	15,119	2,408	19,291	39,118
3	min.	0,651	p.d.	p.d.	2,125	2,776
	max	1,394	4,422	p.d.	11,708	16,692

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita, p.d. - poniżej granicy detekcji

Zawartość całkowita ołowiu mieściła się w granicach od 11,611 do 105,297 mg·kg<sup>-1</sup>. Ilości te są charakterystyczne dla gleb niezanieczyszczonych tym metalem z wyjątkiem próbki z poziomu powierzchniowego mady ze Złej Wsi (profil nr 2), w której zawartość Pb nieznacznie przekroczyła dopuszczalną normę [11]. Jednocześnie w tej samej próbce stwierdzono podobne przekroczenie w zawartości całkowitej cynku. Główną rolę w wiązaniu ołowiu w badanych glebach odgrywały związki żelaza i glinu (F2 średnio 51,31%) oraz materia organiczna (F3 średnio 27,50%). Niewielka część tego metalu pozostawała trwale związana z fazą stałą gleby (F4 średnio 15,73%), a jeszcze mniejsza była potencjalnie dostępna dla roślin (F1 średnio 5,46%, tab. 3). Podobny stan stwierdzono w glebach Słowacji i Wielkiej Brytanii [12, 13], a niewielkie zróżnicowanie w dominującej roli tlenków żelaza przemienne ze związkami organicznymi w wiązaniu tego metalu związane były głównie ze zróżnicowaniem typologicznym tych gleb.

Tabela 3

Całkowita zawartość ołowiu oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 3

The total content of lead and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg <sup>-1</sup> ]				
1	min.	0,201	3,609	5,053	1,604	11,611
	max	1,584	5,507	6,984	2,737	14,469
2	min.	0,331	16,158	4,499	4,269	26,078
	max	1,131	88,878	7,175	8,679	105,292
3	min.	0,909	1,541	4,634	3,014	14,594
	max	1,905	19,737	6,163	5,301	23,079

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

Tabela 4

Całkowita zawartość cynku oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 4

The total content of zinc and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg <sup>-1</sup> ]				
1	min.	0,347	5,274	1,607	14,917	26,347
	max	2,866	12,132	2,308	27,575	41,350
2	min.	8,881	42,301	11,148	44,199	105,886
	max	84,095	112,561	52,856	154,891	386,925
3	min.	2,460	2,349	0,917	2,151	7,877
	max	29,152	39,033	6,488	31,348	106,021

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

Całkowita zawartość cynku w badanych glebach mieściła się w granicach od 7,877 do 386,925 mg·kg<sup>-1</sup>. Wzrost zawartości Zn we wszystkich kolejnych poziomach profilu glebowego stwierdzono tylko w czarnej ziemi (profil nr 1), w badanych madach zawartość ta malała wraz z głębokością. Niemal połowa zawartości całkowitej tego metalu oznaczona została w formie rezydualnej (F4 średnio 47,16%), a jedna trzecia związana była ze

związkami Fe i Mn (F2). Stosunkowo niewielka ilość cynku związana była z materią organiczną (średnio 7,87%), a jego formy mobilne stanowiły średnio 11,49% zawartości całkowitej tego metalu (tab. 4). Z badań dostępnych w literaturze wynika, że podobny udział poszczególnych składników gleby w wiązaniu tego metalu stwierdzono w glebach o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych [4, 13].

Koncentracja miedzi przyjmowała znacznie niższe wartości w porównaniu z zawartością cynku i wahała się od 6,238 do 52,614 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 5). Dystrybucja w profilach glebowych była zbliżona do rozmieszczenia cynku. Również udział oznaczonych form tego metalu był podobny, układając się w następujący szereg: F4 > F2 > F3 > F1. W porównaniu z wynikami innych badaczy [12, 14, 15] zwraca uwagę niewielki udział materii organicznej w wiązaniu miedzi w badanych glebach.

Tabela 5

Całkowita zawartość miedzi oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 5

The total content of copper and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg <sup>-1</sup> ]				
1	min.	0,031	1,593	0,274	3,341	6,238
	max.	0,481	4,129	0,441	6,786	10,222
2	min.	0,734	9,205	1,465	8,136	19,955
	max.	1,149	27,268	5,491	18,706	52,614
3	min.	0,625	2,606	1,007	3,871	3,871
	max.	1,515	7,091	1,942	8,011	8,011

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

## Wnioski

1. Zawartość całkowita badanych metali odpowiadała w większości przypadków wartościom naturalnym, często nie przekraczając poziomu tła geochemicznego. Jedynie w przypadku jednej z badanych mad stwierdzono podwyższoną zawartość cynku i ołowiu, w poziomie powierzchniowym przekraczającą nieznacznie dopuszczalne normy.
2. Najtrwalej z fazą stałą gleby związany był nikiel (do 84,46% we frakcji rezydualnej), jednocześnie istotną rolę w jego wiązaniu odgrywały związki Fe i Mn.
3. Średnio połowa zawartości całkowitej ołowiu związana była z tlenkami żelaza i manganu, a około jedna trzecia z materią organiczną.
4. Cynk i miedź w dużej mierze występował w formie rezydualnej (ok. 50%), a pozostałość związana była głównie z tlenkami żelaza i manganu.
5. Badane metale generalnie charakteryzowały się niewielką mobilnością i fitodostępnością, co szczególnie w przypadku miedzi może skutkować jej niedoborem dla bytujących roślin.

## Literatura

- [1] Hall GEM, Gauthier G, Pelchat JC, Pelchat P, Vaive JE. J Anal At Spectrom. 1996;11:787-796.
- [2] Miller WP, Martens DC, Zelazny LW. Soil Sci Soc J Amer. 1986;50:598-601.

- [3] Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph. *J Environ Monit.* 1999;1:57-61.
- [4] Sutherland RA, Tack FMG. *Adv Environ Res.* 2003;8:37-50.
- [5] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. *Anal Chem.* 1979;51(7):844-850.
- [6] IUSS Working Group WRB.: 2007, 103, FAO, Rome.
- [7] Polska Norma PN-ISO 11466: 2002.
- [8] Polskie Towarzystwo Gleboznawcze: *Roczn Glebozn.* 2009;60(2):5-16.
- [9] Czarnowska K, Gworek B. *Roczn Glebozn.* 1987;38(2):41-57.
- [10] Czarnowska K. *Roczn Glebozn.* 1996;47:43-50.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. DzU, Nr 165, poz. 1359.
- [12] Bacon JR, Hewitt JI, Cooper P. *Sci. Tot Environ.* 2005;337:191-205.
- [13] Žemberyová M, Barteková J, Hagarová I. *Talanta.* 2006;70:973-978.
- [14] Alvarez JM, Lopez-Valdivia LM, Novillo J, Obrador A, Rico MI. *Geoderma.* 2006;132:450-463.
- [15] Tokalioglu Ş, Kartal Ş, Birol G. *Turk J Chem.* 2003;27:333-346.

## ASSESSMENT OF TRACE METAL MOBILITY AND PHYTOAVAILABILITY IN SOILS USING THE BCR EXTRACTION PROCEDURE

Department of Soil Science and Soil Protection, University of Technology and Life Science in Bydgoszcz

**Abstract:** The content of trace elements in soils varies widely and their mobility and availability depends not only on the total content but also on the form of their occurrence. The aim of this study was to determine the total content of nickel, lead, zinc and copper in soils used for agriculture, and mobility and phytoavailability assessment of these metals against a background of physical and chemical properties of these soils. In samples taken from three soil profiles (black earth and 2 alluvial soils) according to the protocol of modified BCR sequential extraction procedure supplemented with *aqua regia* digestion the contents of Pb, Ni, Zn and Cu were determined. The total content of analyzed metals in most cases corresponded to the natural values, often not exceeded the geochemical background level. Only in the one profile of the alluvial soils higher concentration of zinc and lead was noticed (especially in the surface horizon), slightly exceeding the legal limit. Among the studied metals the lowest phytoavailability was characterized by a copper (exchangeable forms on average 4.73% of the total), and the highest by a zinc (11.49%). Nickel was the most permanently bound with soil solid phase, and its content in the residual fraction reached 84.46% of the total. Approximately half of the total lead content was determined as a fraction bound with iron and manganese oxides, while in the case of this metal a significant role in the binding of this metal was playing organic matter (fraction bound with organic matter - an average of 27.5%). Significant role in the binding of all investigated metals was playing an iron and manganese compounds.

**Keywords:** nickel, lead, zinc, copper, BCR, sequential extraction procedure, agricultural soils