

Dawid Jaremko, Dorota Kalembasa

## **SPECJACJA NIKLU W ORNYCH GLEBACH PŁOWYCH OPADOWO-GLEJOWYCH WYSOCZYŹNY SIEDLECKIEJ**

**Streszczenie.** Celem pracy była ocena zawartości ogólnej niklu oraz we frakcjach wydzielonych z gleb płowych opadowo-glejowych, położonych na Wysoczyźnie Siedleckiej. Sekwencyjne frakcjonowanie przeprowadzono metodą BCR. W badanych glebach zawartość ogólna niklu wynosiła  $14,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  przy zakresie  $4,02\text{-}31,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , i nie przekraczała wartości dopuszczalnego stężenia obowiązującego w polskim prawie dla gleb uprawnych. Najwięcej niklu wydzielono we frakcji rezydualnej (F4), obejmującej formy silnie połączone z fazą stałą gleby, a najmniej we frakcji wymiennej i rozpuszczalnej (F1). W analizowanych glebach stwierdzono istotne korelacje pomiędzy zawartością ogólną Ni i wybranymi pierwiastków (P, K, Mg, Fe, Al, Co, Li, Ba, Sr, V, Pb, Cr, Cu, Zn) oraz procentową zawartością frakcji iltu ( $d < 0,002 \text{ mm}$ ), a także pomiędzy ilością tego metalu oraz wybranymi pierwiastkami w wyekstrahowanych frakcjach.

**Słowa kluczowe:** specjacja niklu, gleby płowe, ekstrakcja sekwencyjna, procedura BCR.

### **WSTĘP**

Pierwiastki chemiczne występują w glebie w wielu postaciach – w różnych związkach mineralnych i organicznych oraz formach jonowych, znajdujących się w roztworze glebowym lub związanych z fazą stałą. Formy te charakteryzują się różną biodostępnością, obejmującą przyswajalność dla roślin, drobnoustrojów oraz innych organizmów bytujących w glebie. Występowanie pierwiastka w różnych formach określa się jako specjację, a jego identyfikację i oznaczenie ilościowe w danej formie definiuje się jako analizę specjacyjną [8, 11]. Analiza specjacyjna jest niezbędna przy ocenie toksyczności i biodostępności metali ciężkich. Do tej grupy zaliczany jest nikiel, który w nadmiarze może być toksyczny dla biotycznej części ekosystemu [1, 4, 7]. Celem pracy było zbadanie zawartości ogólnej niklu oraz we frakcjach wydzielonych z gleb płowych opadowo-glejowych położonych na Wysoczyźnie Siedleckiej.

### **MATERIAŁ I METODY**

Materiał glebowy stanowiły próbki pobrane ze zróżnicowanych morfologicznie poziomów genetycznych, trzech profili ornych gleb płowych, położonych

---

Dawid JAREMKO, Dorota KALEMBASA – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej,  
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce,  
dawidj@uph.edu.pl, kalembasa@uph.edu.pl

w miejscowości Pruszyń (profil I; N: 52° 11' 3", E: 22° 24' 17"), Biernaty Średnie (profil II; N: 52° 12' 31", E: 22° 39' 51") i Jartypory (profil III; N: 52° 25' 58", E: 22° 6' 29"), na Wysoczyźnie Siedleckiej. Powietrznie suche próbki gleby przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm, celem oddzielenia części szkieletowych od części ziemistych, które posłużyły do dalszych analiz. Podstawowe, fizyczne i chemiczne właściwości tych gleb oznaczono metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. Zawartość ogólną niklu i wybranych pierwiastków (P, K, Ca, Mg, Na, S, Fe, Al, Mn, Co, Li, Ti, Ba, Sr, V, Pb, Cr, Cu i Zn) –w wyciągach uzyskanych po rozkładzie próbek w wodzie królewskiej, za pomocą mineralizatora mikrofalowego Multiwave, firmy Anton Paar – oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES), na spektrometrze Optima 3200 RL, firmy Perkin Elmer. W badanych ornych glebach płowych przeprowadzono frakcjonowanie sekwencyjne niklu, za pomocą procedury analitycznej, zgodnej z metodyką proponowaną przez European Community Bureau of Reference [12, 13], w wersji zmodyfikowanej [9], określaną w skrócie jako metoda BCR. Metoda ta umożliwia wydzielenie pierwiastka we frakcji: wymiennej i łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F1), ekstrahowanej 0,11M CH<sub>3</sub>COOH; redukowalnej (F2), obejmującej połączenia z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, wydzielanej 0,5M NH<sub>2</sub>OH·HCl przy pH=1,5 oraz utleniającej (F3), związanej z substancją organiczną i siarczkami, wydzielanej 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> przy pH=2. Zawartość Ni w poekstrakcyjnej pozostałości (F4) obliczono z różnicy pomiędzy zawartością ogólną niklu a sumą frakcji F1, F2 i F3. Zawartość tego metalu w poszczególnych frakcjach oznaczono metodą ICP-AES.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wybrane fizyczne, fizykochemiczne i chemiczne właściwości badanych gleb, były charakterystyczne dla gleb płowych opadowo-glejowych, wytworzonych z materiału zwałowego zlodowacenia środkowopolskiego. Badane gleby charakteryzowały się odczynem kwaśnym i lekko kwaśnym (poziomy powierzchniowe) oraz obojętnym i zasadowym (poziomy skały macierzyste), akumulacją węgla związków organicznych w poziomach próchnicznych oraz charakterystycznym dla glin zwałowych składem granulometrycznym (gliny lekkie, średnie i ciężkie, często spiaszczone w stropowej części profilu).

Zawartość ogólna niklu w poszczególnych poziomach badanych gleb płowych opadowo-glejowych wahała się od 4,02 do 31,3 mg·kg<sup>-1</sup>, przy średniej 14,4 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 1). Zawartość badanego metalu ciężkiego nie przekraczała wartości tła geochemicznego dla glin zwałowych [2] oraz dopuszczalnego stężenia w glebie, obowiązującego w polskim prawie dla gleb uprawnych [10].

**Tabela 1.** Zawartość ogólna niklu i w poszczególnych frakcjach ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) oraz procentowy jego udział w zawartości ogólnej, w poziomach genetycznych badanych gleb płowych opadowo-glejowych

**Table 1.** Total content, fractions of nickel and percentage of these fractions in total content in genetic horizons of examined Stagnic Luvisols

Poziom Horizon	Zawartość ogólna Total content	Frakcje i ich procentowy udział Fractions and percentage of fractions							
		F1	%F1	F2	%F2	F3	%F3	F4	%F4
Profil I Profile I									
Ap	4,59	0,380	8	0,186	4	0,097	2	3,92	86
EB	8,02	0,192	2	0,505	6	0,300	4	7,02	88
Btg1	13,2	0,000	0	0,292	2	0,742	6	12,2	92
Btg2	18,6	0,040	0	1,62	9	1,55	8	15,4	83
Cg	31,3	2,56	8	11,2	36	4,26	14	13,2	42
Ccag	18,9	0,967	5	4,86	26	2,40	13	10,7	56
Profil II Profile II									
Ap	5,06	0,139	3	0,196	4	0,072	1	4,65	92
Ectg	6,14	0,000	0	0,028	0	0,052	1	6,06	99
Btg1	12,6	0,031	0	0,603	5	0,918	7	11,1	88
Btg2	22,0	0,365	2	3,51	16	2,59	12	15,5	71
C	23,4	1,56	7	5,77	25	3,30	14	12,8	55
IIC1	12,7	0,438	3	3,25	26	1,05	8	7,96	63
IICca	8,18	0,184	2	1,53	19	0,507	6	5,96	73
Profil III Profile III									
Ap	4,02	0,130	3	0,186	5	0,210	5	3,49	87
Ectg	4,92	0,027	1	0,065	1	0,277	6	4,55	92
Btg1	12,4	0,000	0	0,237	2	0,727	6	11,4	92
Btg2	13,9	0,027	0	0,502	4	1,08	8	12,3	88
Btg3	17,0	0,164	1	2,52	15	1,86	11	12,5	73
C1	26,3	1,33	5	9,17	35	3,31	13	12,5	48
C2	24,9	0,897	4	5,92	24	5,32	21	12,7	51
średnia mean	14,4	0,471	3	2,61	13	1,53	8	9,80	76
odch. stand. SD	8,15	0,675	3	3,26	12	1,53	5	3,93	18
minimalna minimum	4,02	0	0	0,028	0	0,052	1	3,49	42
maksymalna maximum	31,3	2,56	8	11,2	36	5,32	21	15,5	99

Frakcje: F1- wymienna i rozpuszczalna (biodostępna), F2 – redukowalna (związana z tlenkami Fe i Mn), F3 – utleniaalna (związana z materią organiczną), F4 – rezydualna (poekstrakcyjna pozostałość)

Fractions: F1 – exchangeable, water and acid soluble (bioavailable), F2 – reducible (bonded with iron and manganese oxyhydroxides, F3 – oxidisable (bonded with organic matter and sulphides), F4 – residual (residue obtained after sequential extractions)

Ogólna zawartość niklu w glebach obszaru objętego badaniami była nieduża w porównaniu ze średnią zawartością tego metalu w glebach Polski [3]. Zbliżone zawartości tego metalu w poziomach genetycznych gleb Wysoczyzny Siedleckiej podaje Kalembasa i Majchrowska-Safaryan [5] oraz Kalembasa i Pakuła [6]. Dystrybucja niklu w analizowanych glebach była determinowana dwuczłonową budową profilu glebowego. Mniejsze zawartości tego pierwiastka stwierdzono w poziomach próchnicznych Ap i poziomach wymywania (luvic) Eet, a większe w poziomach wzbogacania (argillic) Bt i skały macierzystej C. Podobną zależność stwierdzili Kalembasa i Pakuła [6]. Ogólna zawartość Ni była dodatnio skorelowana z ogólną zawartością P, K, Mg, Fe, Al, Co, Li, Ba, Sr, V, Pb, Cr, Cu i Zn (tab. 2). Stwierdzono także istotną dodatnią korelację pomiędzy zawartością ogólną Ni i ilością iłu w glebie. Zawartość najdrobniejszej frakcji była głównym czynnikiem decydującym o ilości tego pierwiastka w glebie; nie wpływał na nią natomiast odczyn. Ujemna wartość współczynnika korelacji pomiędzy zawartością niklu i węgla w związkach organicznych ( $C_{org}$ ) wynika z małej ilości tego metalu w poziomach próchnicznych.

**Tabela 2.** Współczynniki korelacji prostej  $r$  pomiędzy ogólną zawartością niklu a wybranymi pierwiastkami oraz fizykochemicznymi właściwościami badanych gleb płowych opadowo-glejowych

**Table 2.** Correlation coefficients  $r$  between total content of nickel and selected elements and physicochemical properties of examined Stagnic Luvisols

P	K	Ca	Mg	Na	S	Fe	Al	Mn	Co	Li	Ti
0,46*	0,92**	0,09	0,90**	0,44	-0,34	0,87**	0,86**	0,29	0,79**	0,89**	-0,19
Ba	Sr	V	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	% iłu	pH <sub>KCl</sub>	$C_{org}$	$C_{inorg}$
0,87**	0,53*	0,84**	0,47*	0,89**	0,91**	0,85**	1,00	0,78**	0,25	-0,53*	-0,08

\*\* istotność na poziomie  $\alpha < 0,01$ , significance at  $\alpha < 0,01$

\* istotność na poziomie  $\alpha < 0,05$ , significance at  $\alpha < 0,05$

% iłu – procentowa zawartość frakcji iłu, % content of clay

$C_{org}$  – zawartość węgla w związkach nieorganicznych; organic carbon content

$C_{inorg}$  – zawartość węgla w związkach nieorganicznych, inorganic carbon content

Analiza chemiczna wykazała zróżnicowaną zawartość niklu w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach w poszczególnych poziomach genetycznych badanych gleb. Procentowy udział Ni w wydzielonych frakcjach, w jego zawartości ogólnej, uszeregowano w następującej kolejności malejących wartości:

dla profilu I		dla profilu II		dla profilu III	
Ap	%F4 > %F1 > %F2 > %F3	Ap	%F4 > %F2 > %F1 > %F3	Ap	%F4 > %F3 > %F2 > %F1
EB	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	Eetg	%F4 > %F3 > %F2 > %F1	Eetg	%F4 > %F3 > %F2 > %F1
Btg1	%F4 > %F3 > %F2 > %F1	Btg1	%F4 > %F3 > %F2 > %F1	Btg1	%F4 > %F3 > %F2 > %F1
Btg2	%F4 > %F2 = %F3 > %F1	Btg2	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	Btg2	%F4 > %F3 > %F2 > %F1
Cg	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	C	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	Btg3	%F4 > %F2 > %F3 > %F1
Ccag	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	IIC1	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	C1	%F4 > %F2 > %F3 > %F1
		IICca	%F4 > %F2 > %F3 > %F1	C2	%F4 > %F2 > %F3 > %F1

Najwięcej niklu wydzielono we frakcji rezydualnej F4, w której udział tego metalu (w zawartości ogólnej) wynosił średnio 76% i wahał się od 42 do 99%. Udział we frakcji redukowalnej F2 stanowił 13% (zakres 0-36%), a utleniającej F3 8% (zakres 1-21%). We frakcji wymiennej i rozpuszczalnej (F1) nikiel występował w śladowych ilościach, a jego udział w poziomie próchnicznym zawierał się w granicach 3-8%. Najczęściej spotykaną sekwencją niklu w wydzielonych frakcjach był szereg: F4>F2>F3>F1 lub F4>F3>F2>F1; wyjątek stanowiły dwa poziomy próchniczne, w których większy udział miały formy rozpuszczalne i wymienne (F1).

Analiza korelacji (tab. 2) wykazała duże powinowactwo niklu we frakcjach do frakcji iłu. Stwierdzono wysoko istotną lub istotną zależność ilości niklu we frakcji utleniającej F3 i rezydualnej F4 od zawartości iłu. Silne połączenie z najdrobniejszą częścią fazy stałej było także cechą innych pierwiastków, co potwierdzają duże wartości współczynników korelacji pomiędzy zawartością niklu we frakcjach a większością wybranych pierwiastków we frakcji F2, F3 i F4 (tab. 3).

**Tabela 3.** Współczynniki korelacji prostej pomiędzy zawartością niklu w wydzielonych frakcjach, a wybranymi pierwiastkami, oraz wybranymi fizykochemicznymi właściwościami gleb

**Table 3.** Correlation coefficients r between fractions of nickel and selected elements and physicochemical properties of examined Stagnic Luvisols

F1	P	K	Ca	Mg	Na	S	Fe	Al	Mn	Co	Li	Ti
	0,71**	0,14	0,12	0,23	0,50*	0,36	-0,06	-0,04	0,21	0,17	0,76**	-0,10
	Ba	Sr	V	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	% iłu	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>
	0,64**	0,17	-0,18	0,04	0,20	-0,23	-0,19	1,00	0,39	0,51*	-0,20	0,06
F2	P	K	Ca	Mg	Na	S	Fe	Al	Mn	Co	Li	Ti
	0,20	0,58**	0,70**	0,83**	0,00	0,43	0,58**	0,53*	0,57**	0,57**	0,88**	0,16
	Ba	Sr	V	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	% iłu	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>
	0,83**	0,69**	0,72**	0,41	0,74**	0,76**	0,89**	1,00	0,53*	0,48*	-0,37	0,05
F3	P	K	Ca	Mg	Na	S	Fe	Al	Mn	Co	Li	Ti
	-0,43	0,78**	0,83**	0,94**	0,00	-0,38	0,60**	0,64**	0,61**	0,76**	0,85**	-0,46*
	Ba	Sr	V	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	% iłu	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>
	0,89**	0,93**	-0,69**	0,38	0,85**	0,25	0,63**	1,00	0,70**	0,29	-0,44	-0,05
F4	P	K	Ca	Mg	Na	S	Fe	Al	Mn	Co	Li	Ti
	0,82**	0,95**	-0,27	0,97**	0,17	0,08	0,94**	0,94**	-0,28	0,71**	0,91**	0,00
	Ba	Sr	V	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	% iłu	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>
	0,79**	0,83**	0,93**	0,34	0,95**	0,92**	0,89**	1,00	0,84**	-0,07	-0,59**	-0,20

objaśnienia jak w tabeli 2  
 explanations as in table 2

## WNIOSKI

1. Zawartość ogólna niklu w poszczególnych poziomach badanych gleb płowych opadowo-glejowych położonych na Wysoczyźnie Siedleckiej nie przekraczała wartości tła geochemicznego oraz dopuszczalnego stężenia, obowiązującego w polskim ustawodawstwie. W poziomach próchnicznych oraz wymywania zawartość niklu była mniejsza, niż w poziomach niżej leżących – wzbogacania i skałach macierzystych.
2. Zawartość ogólna nilu była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością frakcji iłu oraz większością wybranych pierwiastków.
3. Analiza specjacyjna niklu wykazała, że występował on głównie w silnych, trwałych połączeniach z mineralną stałą fazą gleby (frakcja rezydualna), z których jest niedostępny dla roślin (86-92%). W poziomach próchnicznych udział tego metalu we frakcji najłatwiej biodostępnej był niewielki (3-8%), podobnie we frakcji redukowalnej (4-5%) i utleniającej (1-5%).

## PIŚMIENNICTWO

1. Adriano D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer-Verlag, New York.
2. Czarnowska K. 1996. Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb. Roczn. Glebozn., 47, supl.: 43-50.
3. Dudka S. 1992. Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowej warstwie gleb Polski. Wyd. IUNG w Puławach, Seria R (293), 71 ss.
4. Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa: 398 ss.
5. Kalembasa D., Majchrowska-Safaryan A. 2007. Degradacja gleb na stoku morenowym Wysoczyzny Siedleckiej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 520: 83-92.
6. Kalembasa D., Pakuła K. 2009. Heavy metals fractions in soils fertilized with sewage sludge. Environment Protection Engineering, 35, 2: 157-164.
7. Kuziemska B. 2009. Wpływ wzrastających ilości niklu w glebie na plonowanie i skład chemiczny wybranych gatunków roślin bobowatych. Rozprawa Naukowa. Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce, 100 ss.
8. Nordberg M., Duffus J., Templeton D.M. 2004. Glossary of terms used in toxicokinetics (IUPAC Recommendations 2003), Pure Appl. Chem., 76, 5: 1033-1082.
9. Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Lück D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph. 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. J. Environ. Monit., 2: 228-233.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359).
11. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L-G., Muntau H., Herman P., van Leeuwen H.P., Lobinski R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). Pure Appl. Chem., 72, 8: 1453-1470.

12. Ure A.M., Davidson C.M. 2002. Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction, In: Ure A.M., Davidson C.M. (eds.) Chemical Speciation in the Environment. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
13. Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B., 1993. Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.

## **THE SPECIATION OF NICKEL IN ARABLE STAGNIC LUVISOLS LOCATED ON SIEDLCE UPLAND**

**Abstract.** The aim of this study was speciation analysis of nickel in genetic horizons of arable Stagnic Luvisols located on Siedlce Upland. Sequential fractionation was performed by the BCR method. The total content of nickel was averaged  $14,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and range was within 4,02 and  $31,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The content of studied heavy metal wasn't exceeded permissible concentration obliged in Polish law. Predominant fraction of nickel was residual fraction. The mobile and bioavailable forms of this metal (exchangeable and soluble fraction) were negligible part of total concentration. The total content of nickel was significant correlated with total content of selected analyzed elements. It was also found significant correlations between the amount of nickel and others elements in the particular fractions.

**Keywords:** nickel speciation, Luvisols, sequential extraction, BCR procedure.