

Hanna JAWORSKA¹ i Halina DĄBKOWSKA-NASKRĘT¹

PROFILOWA DYSTRYBUCJA I MOBILNOŚĆ OŁOWIU W WYBRANYCH GLEBACH UPRAWNYCH Z OBSZARU PRADOLINY GŁOGOWSKIEJ

PROFILE DISTRIBUTION AND THE MOBILITY OF LEAD IN THE SELECTED ARABLE SOILS FROM THE PRADOLINA GŁOGOWSKA

Abstrakt: Analiza zawartości form całkowitych mikroelementów w glebach oraz ich mobilności umożliwia ocenę stanu środowiska na danym terenie oraz określenie wpływu czynników antropogenicznych na funkcjonowanie różnych ekosystemów przyrodniczych. Celem niniejszej pracy było określenie mobilności oraz profilowej dystrybucji ołowiu w uprawnych glebach płowych z obszaru Pradoliny Głogowskiej. Całkowitą zawartość ołowiu oznaczono metodą ASA po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO₄, natomiast zawartość form mobilnych Pb, wg analizy sekwencyjnej Millera i in. (1986) w modyfikacji Dąbkowskiej-Naskręt (1998). Morfologia, uziarnienie i właściwości fizykochemiczne pozwoliły zakwalifikować badane gleby do podtypu gleb płowych typowych, wytworzonych z utworów pyłowych oraz do gleb o odczynie w zakresie od lekko kwaśnego do zasadowego. Całkowita zawartość ołowiu wynosiła 17,40÷45,36 mg · kg⁻¹. Wartości te nie przekraczają poziomu tła geochemicznego, co pozwala uznać gleby tego regionu za niezanieczyszczone tym pierwiastkiem. W analizie sekwencyjnej największy udział w zawartości całkowitej dla ołowiu miała frakcja VII (rezydualna) - około 40%, a najmniejszy frakcje 1-3 - poniżej 5% zawartości całkowitej badanego metalu. Uzyskane wyniki wskazują na stosunkowo małą mobilność ołowiu w badanych glebach. Gleby te mogą być przeznaczone pod wszystkie uprawy ogrodnicze i rolnicze zgodnie z zasadami racjonalnego wykorzystania rolniczej przestrzeni produkcyjnej.

Słowa kluczowe: gleba, ołów, analiza sekwencyjna

Naturalna zawartość mikroelementów w glebie zależy między innymi od zasobności w nie skały macierzystej, a przede wszystkim jej produktów wietrzenia. Ponadto mikroelementy mogą dostawać się do gleby z przemysłowymi emisjami gazów i pyłów, a także z chemicznymi środkami ochrony roślin oraz nawozami. Jednym ze źródeł metali ciężkich w glebach jest hutnictwo metali nieżelaznych, w tym hutnictwo miedzi. Na obszarze Pradoliny Głogowskiej (Żukowice) w 1978 roku rozpoczęła produkcję Huta Miedzi Głogów II, której emisje zanieczyszczeń gazowych wpływają na stan okolicznych gleb i jakość plonów. Analiza zawartości form całkowitych mikroelementów w glebach oraz ich mobilności umożliwia ocenę stanu środowiska na danym terenie oraz określenie wpływu czynników antropogenicznych na funkcjonowanie różnych ekosystemów przyrodniczych.

Celem niniejszej pracy było określenie mobilności oraz profilowej dystrybucji ołowiu w uprawnych glebach płowych z obszaru Pradoliny Głogowskiej.

Materiał i metody

Badania prowadzono na terenach rolniczych położonych na obszarze oddziaływania emisji gazowych i pyłowych Huty Miedzi Głogów. Materiał badawczy stanowiły 4 profile glebowe położone w odległości 3,0÷6,8 km od huty. W próbkach glebowych pochodzących z każdego poziomu genetycznego wykonano następujące analizy laboratoryjne: uziarnienie

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, tel. 52 374 95 12, email: hjawor@utp.edu.pl

metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH metodą potencjometryczną w H₂O i w roztworze KCl o stężeniu 1 mol/dm³, C_{org} metodą Tiurina, zawartość CaCO₃ metodą objętościową Scheiblera [4]. Całkowite zawartości ołowiu oznaczono po mineralizacji gleby w mieszaninie kwasów HF i HClO₄ [1]. Ekstrakcję mobilnych form ołowiu przeprowadzono za pomocą analizy sekwencyjnej wg Millera i in. [2] w modyfikacji Dąbkowskiej-Naskręt [3]. Dla sprawdzenia poprawności analizy i dokładności pomiaru przeprowadzono analizę materiału certyfikowanego Till-3 i SV-M oraz wykonano próby zerowe, które poddano identycznej procedurze analitycznej jak materiał glebowy. Pomiar zawartości form całkowitych i mobilnych Pb wykonano metodą spektrometrii atomowej (ASA) za pomocą spektrometru PU 9100X. Analizę wykonano w trzech powtórzeniach, w tabelach podano wartości średnie.

Wyniki i ich omówienie

Cechy morfologiczne badanych profili glebowych pozwoliły na zaliczenie ich do podtypu gleb płowych typowych wytworzonych z utworów pyłowych [5]. Skąty macierzyste analizowanych gleb wykazują uziarnienie pyłów gliniastych (tab. 1), a poziomy wzbogacenia - pyłów ilastych, co wynika z zachodzącego w nich procesu płowienia [6]. W kategoriach agrotechnicznych [6] należą one do gleb średnich (P1 Wierzowice i P2 Modła) oraz ciężkich (P3 Kurowice i P4 Nielubia).

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Table 1

Physico-chemical properties of the soils

Profil Poziom genetyczny	Miaższość [cm]	Procentowa zawartość frakcji [mm]				pH		CaCO ₃ [%]	C _{org} [g·kg ⁻¹]
		>2	2÷0,05	0,005÷0,002	<0,002	H ₂ O	KCl		
P1 Wierzowice									
Ap	0÷20	10,3	35	55	10	7,33	6,07	<1	18,1
Eet	20÷45	3,2	25	63	12	7,54	5,91	<1	3,2
Bt	45÷90	4,3	23	60	17	7,95	5,81	<1	n.o.
C	90÷100	1,2	85	9	6	8,16	6,62	<1	n.o.
C1	>100	9,7	34	57	9	8,14	6,58	<1	n.o.
P2 Modła									
Ap	0÷30	13,0	66	25	9	7,53	6,89	<1	7,2
Eet	30÷60	10,0	48	45	7	8,20	7,50	<1	3,9
Bt	60÷100	7,7	28	55	17	7,82	6,46	11,6	n.o.
C	>100	5,7	23	66	11	8,48	7,65	<1	n.o.
P3 Kurowice									
Ap	0÷25	112,6	35	51	14	8,19	7,49	1,93	7,0
Eet	25÷48	12,9	26	67	7	8,55	7,72	<1	1,2
Bt	48÷90	5,9	25	58	17	8,13	7,30	6,72	n.o.
C	>90	7,1	27	63	10	8,38	7,75	8,58	n.o.
P4 Nielubia									
Ap	0÷20	11,5	20	65	15	7,55	7,22	<1	18,4
Eet	20÷45	9,1	29	59	12	7,53	7,05	<1	4,9
Bt	45÷95	6,2	28	56	16	7,67	6,98	3,46	n.o.
C	>95	8,0	27	61	12	8,01	7,30	5,82	n.o.

Zawartość części szkieletowy w zakresie od 5 do 15% pozwala zaklasyfikować badane gleby do utworów słabo szkieletowych (PTG 2008). Odczyn badanych gleb wahał się w zakresie $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,33÷8,55 oraz pH_{KCl} 5,81÷7,75, przyjmując najniższe wartości w poziomach wzbogacenia większości badanych próbek (tab. 1). Poza profilem z Wierzchowic (P1) stwierdzono obecność węglanu wapnia (tab. 1). Najzasobniejsze w ten składnik były poziomy skały macierzystej profili P3 i P4 oraz poziomy wzbogacenia profili P2, P3 i P4. Wysokiej zawartości CaCO_3 w badanych glebach nie zawsze odpowiada wysoka wartość odczynu.

Obojętny odczyn gleby, mimo wysokiej zawartości CaCO_3 , powodować mogą wmyte do tego poziomu i tam uruchamiane pierwiastki zakwaszające środowisko glebowe, jak Fe, Al, Mn [7]. W próbkach z poziomów Eet i C w profilu P2 odczynowi zasadowemu nie towarzyszy wysoka zawartość CaCO_3 , co świadczy o tym, że wysokie pH może być spowodowane obecnością innych form metali alkalizujących środowisko glebowe, występujących w postaci soli czy wodorotlenków. Zawartość węgla organicznego w poziomach próchnicznych badanych gleb przyjmowała wartości w zakresie 7,0÷18,1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Są to zawartości typowe dla gleb tego regionu [8-11].

Całkowita zawartość ołowiu w badanych profilach mieściła się w zakresie od 17,40 do 45,36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wyraźnie wyższe całkowite zawartości Pb stwierdzono w poziomach powierzchniowych badanych profili (tab. 2), co może mieć charakter wzbogacenia o charakterze antropogenicznym. Ołów jest pierwiastkiem o małej mobilności oraz łatwo wchodzi w połączenia z substancją organiczną. Wyraźną koncentrację Pb w poziomach akumulacyjnych potwierdzają badania innych autorów [12-14], co tłumaczą wyższą zawartością C_{org} w tych poziomach oraz wpływem czynników antropogennych. Całkowite zawartości Pb pozwalają uznać badane gleby płowe za niezanieczyszczone, o naturalnej zawartości badanego metalu [7]. Gleby te mogą być przeznaczone pod wszystkie uprawy ogrodnicze i rolnicze zgodnie z zasadami racjonalnego wykorzystania rolniczej przestrzeni produkcyjnej [15]. Określenie mobilności metali ciężkich pozwala na ocenę stanu środowiska i możliwości ich przejścia do obiegu biogeochemicznego [16]. W przeprowadzonej analizie sekwencyjnej wyodrębniono siedem frakcji (tab. 2). W badanych glebach wyraźnie dominowała frakcja VII, czyli formy rezydualne (tab. 2), które są trudno rozpuszczalne i niedostępne dla roślin. Ich zawartość mieściła się w zakresie od 8,72 do 14,20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, co stanowiło od 29 do 55% zawartości całkowitej ołowiu. Najwyższe zawartości tej frakcji stwierdzono w poziomach próchnicznych badanych gleb. Wśród frakcji związanych z tlenkami żelaza (frakcje V i VI), dominowała frakcja V, czyli formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza. Ich zawartość stanowiła od 26 do 42% całkowitej zawartości Pb (tab. 2). Zawartość form związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza stanowiła od 6 do 26% zawartości całkowitej. Wyraźne wzbogacenie we frakcje związane z tlenkami żelaza ma miejsce w poziomach akumulacji próchnicy. Podobnie jak w przypadku frakcji IV, czyli form ołowiu związanych z materią organiczną, ich zawartość stanowi od 4 do 18% całkowitej zawartości ołowiu. Zawartość form rozpuszczalnych w wodzie i wymiennych (frakcja I) oraz form rozpuszczalnych w kwasach (frakcja II), a więc decydujących o bioprzyswajalności i toksyczności ołowiu, jest poniżej progu wykrywalności. Wiązać to należy ze stosunkowo wysokim odczynem badanych gleb.

Tabela 2

Całkowita zawartość ołowiu oraz frakcji mobilnych

Table 2

The total content of lead and metal fractions in soils

Profil Poziom genetyczny	Całkowita zawartość Pb [mg·kg ⁻¹]	F I	F II	F III	F IV	F V	F VI	F VII*
		[mg·kg ⁻¹]						
P1 Wierzchowice								
Ap	44,64	p.d	p.d	1,60	5,72	12,72	11,60	13,00
Eet	31,36	p.d	p.d	1,12	4,40	8,12	5,92	11,80
Bt	30,16	p.d	p.d	1,72	4,80	7,80	5,52	10,32
C	27,16	p.d	p.d	1,32	5,00	8,32	2,80	9,72
C1	27,36	p.d	p.d	0,20	4,92	8,32	4,52	9,40
P2 Modła								
Ap	31,44	0,16	p.d	0,52	3,60	9,12	6,52	11,52
Eet	23,84	p.d	p.d	0,40	2,80	6,92	3,32	10,40
Bt	24,48	p.d	p.d	0,76	3,00	6,60	2,20	11,92
C	21,96	p.d	p.d	0,44	2,60	7,32	1,40	10,20
P3 Kurowice								
Ap	34,68	p.d.	p.d	0,80	2,12	11,52	7,92	12,32
Eet	17,56	0,28	p.d	p.d	1,80	5,76	1,00	8,72
Bt	22,44	p.d	p.d	0,08	0,80	6,12	3,92	11,52
C	17,40	0,24	p.d	p.d	0,92	5,52	1,12	9,60
P4 Nielubia								
Ap	45,36	p.d	p.d	1,52	5,12	19,00	5,52	14,20
Eet	34,80	p.d	p.d	1,00	5,08	10,52	6,00	12,20
Bt	32,44	p.d	p.d	0,44	4,00	8,40	8,40	11,20
C	28,72	p.d	p.d	0,40	4,20	7,40	4,92	11,80

F I - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F II - formy rozpuszczalne w kwasach, F III - formy zaokludowane na tlenkach manganu, F IV - formy związane z materią organiczną, F V - formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza, F VI - formy związane z krystalicznymi tlenkami żelaza, F VII - formy rezydualne, p.d. - poniżej granicy detekcji

Wnioski

1. Badane profile glebowe z Pradoliny Głogowskiej zaliczono do gleb płowych typowych wytworzonych z pyłu gliniastego oraz do kategorii gleb średnich i ciężkich.
2. Badane gleby zawierały węgiel wapnia (oprócz profilu P1) głównie w poziomach skały macierzystej, a ich odczyn wahał się w granicach $\text{pH}_{\text{KCl}} 5,81 \div 7,75$.
3. Całkowita zawartość ołowiu była w zakresie od 17,40 do 45,36 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, co pozwala zaliczyć badane gleby do gleb o naturalnej zawartości tego metalu.
4. W przeprowadzonej analizie sekwencyjnej wyodrębniono siedem frakcji ołowiu. W badanych glebach wyraźnie dominowała frakcja VII, czyli formy rezydualne, które są trudno rozpuszczalne i niedostępne dla roślin, natomiast frakcje najbardziej mobilne (F I i F II), decydujące o bioprzyzwajalności i toksyczności ołowiu, były poniżej granicy detekcji w badanych glebach.

Literatura

- [1] Crock I.G. i Severson R.C.: *Four reference soil and rock samples for measuring element availability from the Western energy regions*. Geological Survey Circular, 1980, **841**, 1-16.
- [2] Miller W.P., Martens D.C. i Zelazny L.W.: *Effect of sequence in extraction of trace metals from soils*. Soil Sci. Soc. J. of America, 1986, **50**, 598-601.

- [3] Dąbkowska-Naskręt H.: *Oznaczanie zawartości ołowiu w glebach metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Millera*. Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz. Nauk. - PAN - Człowiek i Środowisko, 1998, **21**, 85-91.
- [4] Dobrzyński B. i Uziak S.: *Rozpoznawanie i analiza gleb*. PWN, Warszawa 1972.
- [5] Systematyka Gleb Polski: Rocz. Glebozn., 1989, **40**(3/4).
- [6] PTG: *Klasyfikacja uziarnienia i utworów mineralnych*. PTG (2008): Rocz. Glebozn., 2009, **60**(2), 5-16.
- [7] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999, 192-209.
- [8] Weber J.: *Submicromorphology of contaminants emitted to the soil by the copper smelters*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, **418**, 527-534.
- [9] Strączyński S. i Andruszczak E.: *Ocena stanu zanieczyszczenia miedzią gleb i roślin w rejonie Huty Miedzi „Głogów”*. Miedź i molibden w środowisku. Zesz. Nauk. PAN - Człowiek i Środowisko, 1996, **14**, 230-235.
- [10] Karczewska A.: *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność*. ZN AR Wrocław, 2002, **CLXXXIV**, 432.
- [11] Rosada J.: *Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi „Głogów”*. Wyd. Inst. Ochrony Roślin PIB, Poznań 2008, **19**, 2-37.
- [12] Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H., Długosz J., Jaworska H. i Zalewski W.: *Chrom i nikiel w czarnych ziemiach i glebach płowych obszaru Kujaw oraz Ziemi Dobrzyńskiej*. Chrom, nikiel i glin - problemy ekologiczne i metodyczne, Ossolineum, Warszawa 1993, 43-48.
- [13] Gworek B. i Czarnowska K.: *Metale ciężkie w glebach wytworzonych z utworów aluwialnych i eolicznych okolic Warszawy*. Rocz. Glebozn. 1996, **XLVII**, suplement, 63-73.
- [14] Terelak H. i Piotrowska M.: *Zawartość ołowiu w glebach użytków rolnych Polski i wybranych województw*. Zesz. Nauk. - PAN - Człowiek i Środowisko, 1998, **21**, 19-24.
- [15] Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H. i Witek T.: *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką*. IUNG, Puławy, 1993, Seria P **53**, 7-10.
- [16] Gworek B.: *Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwalowych i utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski*. Rocz. Glebozn., 1985, **XXXVI**(2), 43-59.

PROFILE DISTRIBUTION AND THE MOBILITY OF LEAD IN THE SELECTED ARABLE SOILS FROM PRADOLINA GŁOGOWSKA

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

Abstract: Analysis of the contents of total forms of microelements in soils and their respective fractions and mobility enables the assessment of the environment in the area and identifying the impact of anthropogenic factors on the functioning of various natural ecosystems. The aim of the research was to determine the mobility and profile distribution of sequentially isolated forms of lead in arable Luvisols of various texture from The Pradolina Głogowska. The total content of metals tested was performed using ASA method, after the digestion in mixture of HF and HClO₄ and the content of mobile forms of Pb using Miller et al (1986) sequential analysis with Dąbkowska-Naskręt modification (1998). In the soils studied the total content of lead was 17.40÷45.36 mg · kg⁻¹. These values do not exceed the geochemical background level, which makes the soils of this region not to be contaminated in this element. The sequential analysis showed that the highest share in total lead content was fraction VII (residual) of approximately 40% and the lowest in fractions 1-3 below 5% of total metal. The results obtained allow to quality the soils tested to uncontaminated, with lead content on the natural geochemical background content for fallow soils. The results also indicate a relatively low mobility of lead in soils. These soils can be used for all agricultural and horticultural crops, in accordance with the principles of rational use of agricultural production area.

Keywords: soil, lead, sequential analysis