

Karina Dziadek i Witold Waclawek

Katedra Fizyki Chemicznej
Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: waclawek@uni.opole.pl
tel./fax 077 455 91 49

METALE W ŚRODOWISKU**Cz. I. METALE CIĘŻKIE (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) W ŚRODOWISKU GLEBOWYM****METALS IN THE ENVIRONMENT****PART I. HEAVY METALS (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) IN THE SOIL ENVIRONMENT**

Streszczenie: Przedstawiono krótki przegląd na temat metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, i Cd) w środowisku glebowym. Szczególną uwagę zwrócono na: degradację gleby spowodowaną ich obecnością, niekorzystne zmiany właściwości bio- i fizykochemicznych gleby, na formy specjacyjne metali w glebie oraz na zawartość ww. metali w polskich glebach zwłaszcza na Śląsku Opolskim.

Słowa kluczowe: środowisku glebowe, metale ciężkie: Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, specjacja metali w glebie, gleby polskie

Summary: A short review on the title subject has been presented. A special attention has been paid to: soil degradation caused by heavy metals (zinc, copper, nickel, lead and cadmium), bio- and physicochemical properties of soil contaminated by them, speciation forms of the metals in soil and their contents in the Polish soils, especially those in the Opole Silesia.

Keywords: soil environment, heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd), speciation forms of metals in soil, Polish soils

Wstęp

Rozwój cywilizacji i urbanizacji, postępujące uprzemysłowienie sprawiają, iż zawartość metali ciężkich w środowisku przyrodniczym (glebie, wodzie i powietrzu) ciągle wzrasta i stwarza zagrożenie dla prawidłowego rozwoju wszystkich organizmów. Gromadzenie się metali w glebie jest bardzo niebezpieczne, gdyż stanowi ono główne ogniwo w przyrodniczym obiegu pierwiastków chemicznych i jest podstawowym elementem w łańcuchu troficznym: gleba - roślina - zwierzę - człowiek. Metale ciężkie przechodząc do środowiska oddziałują na wszystkie składowe łańcucha pokarmowego, począwszy od drobnoustrojów glebowych, przez rośliny i zwierzęta, a kończąc na człowieku [1].

W ostatnich latach w środkach masowego przekazu nastąpiła prawdziwa „eksplozja” publikacji, reportaży, doniesień dotyczących właściwości metali toksycznych i ich szkodliwości dla organizmów żywych i całego środowiska, ale bez podstawowej wiedzy z zakresu biogeochemii trudno jest dokonać prawidłowej oceny stanu faktycznego.

Zwiększona zawartość metali ciężkich może wpływać szkodliwie na właściwości biologiczne gleby, działać toksycznie na rośliny oraz powodować zmiany w łańcuchu żywieniowym oraz skażenie wód gruntowych. Po przekroczeniu dopuszczalnego poziomu metale toksyczne

zmniejszają żyzność gleby, działają inhibicyjnie na aktywność enzymatyczną gleby, zmieniają stan zakwaszenia gleby [1].

Rośliny, zwierzęta i ludzie niejednakowo reagują na poszczególne metale ciężkie. Mechanizmy szkodliwego oddziaływania metali ciężkich na organizmy żywe są zróżnicowane. Mogą one blokować układy enzymatyczne prowadząc do zmian fizjologicznych, powodujących w krańcowych przypadkach obumieranie tkanek i komórek. W wyniku blokowania reduktazy azotanowej może dochodzić do gromadzenia się azotanów w roślinach, co jest szczególnie niebezpieczne dla ludzi i zwierząt.

Naturalna zawartość metali ciężkich w glebach na ogół nie stanowi zagrożenia dla roślin, zwierząt czy człowieka. Jednakże, co podkreślone jest w wielu badaniach, wskutek uprzemysłowienia i upowszechnienia zdobyczy cywilizacji powierzchnia gleb o naturalnej zawartości metali ciężkich systematycznie się kurczy. Brak wiedzy o naturalnej zawartości metali ciężkich w glebach jest często powodem znacznych uproszczeń w ocenie i interpretacji przyczyn zanieczyszczeń metalami ciężkimi [2].

Określenie tzw. naturalnych zawartości metali ciężkich w glebach oraz ewentualnego zanieczyszczenia nimi jest zagadnieniem złożonym, ponieważ większość gleb podlega

w mniejszym lub większym stopniu wpływom antropogennym. Oznaczanie metali ciężkich w glebie nie powinno sprowadzać się jedynie do stwierdzenia ich obecności i całkowitej ilościowej oceny ich zawartości, wymagane jest również określenie postaci, w jakiej dany pierwiastek występuje w badanym materiale. Eksperymentalne metody określania form pierwiastków śladowych rozwinęły się na przestrzeni lat od ekstrakcji pojedynczymi roztworami w celu ługowania tzw. form dostępnych dla roślin do skomplikowanych ekstrakcji sekwencyjnych rozdzielających pierwiastki na kilka form zdefiniowanych operacyjnie [3, 4].

Ryzyko związane z obecnością pierwiastków toksycznych w glebach dotyczy występowania form rozpuszczalnych w wodzie, mobilnych, wymiennych, a zatem fitoprzyswajalnych. Ponieważ całkowita zawartość pierwiastka nie informuje dokładnie o jego potencjalnej bioprzyswajalności i mobilności, coraz powszechniej stosuje się w ostatnim czasie analizę sekwencyjną, np. w wersji Tessiera, która pozwala na określenie zawartości form z danego pierwiastka w glebie [5].

Metale ciężkie jako jedna z przyczyn chemicznej degradacji gleby

Metale ciężkie w glebie

W chemii środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi nazywamy pierwiastki, mające znaczenie biologiczne (pozytywne lub negatywne), a występujące w niewielkich stężeniach¹ o liczbie atomowej $Z > 20^{22}$.

Metale ciężkie mogą być kumulowane w glebie, gdzie zalegają setki i tysiące lat. Do tych metali najczęściej występujących w glebach należą: żelazo, chrom, nikiel, cynk, miedź, kobalt, ołów, kadm i rtęć [6]. Przy zbyt dużej koncentracji stają się one toksyczne nie tylko dla organizmów wyższych, ale i dla drobnoustrojów. Akumulowane są przede wszystkim w wierzchnich warstwach glebowych, skąd poprzez rośliny łatwo trafiają do kolejnych ogniw łańcucha troficznego, wywołując zmiany mutagenne i kancerogenne w organizmach żywych.

¹ Dlatego też są niekiedy utożsamiane z pierwiastkami śladowymi, czyli mikroprzebiegami, których zawartość w danej próbce nie przekracza 100 ppm.

² Należą do nich przede wszystkim pierwiastki z grup 3-12 tzw. długiego układu okresowego pierwiastków (zalecanego przez Międzynarodową Unię Chemii i jej Zastosowań IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*). W ramach danego okresu wraz ze wzrostem wartości Z w atomach tych pierwiastków jest zapełniana podpowłoka d , znajdująca się tuż pod podpowłoką s danego okresu. W przypadku okresu 4 pierwiastki te wypełniają podpowłokę $3d$, od skandiu (Ar) d^14s^2 do cynku (Ar) $d^{10}4s^2$. Przez (Ar) są oznaczone 3 powłoki elektronowe argonu - K, L i M ($1s^22s^22p^63s^23p^6$). Pierwiastki te nazywamy pierwiastkami przejściowymi, podobnie jak i pierwiastki grup 3-12 okresów 5-7, ponieważ one nie mają całkowicie wypełnionej podpowłoki d . Przez niektórych autorów metalami ciężkimi są nazywane substancje metaliczne o gęstości powyżej $4,5 \text{ g/cm}^3$, ale nie wydaje się to poprawne, gdyż biologiczne funkcje pierwiastka są bezpośrednio określone przez właściwości chemiczne jego atomów, a nie przez jego właściwości makroskopowe.

Pierwiastki te akumulują się zarówno w tkankach miękkich, jak i twardych zwierząt oraz człowieka [7].

Z wymienionych pierwiastków można wydzielić dwie ważne grupy: kadm, rtęć i ołów to pierwiastki charakteryzujące się bardzo dużą toksycznością dla ludzi i zwierząt, natomiast mniej szkodliwe są dla wzrostu i rozwoju roślin. Druga grupa pierwiastków to miedź, cynk i nikiel, które w nadmiarze są bardziej szkodliwe dla samych roślin niż dla organizmów zwierzęcych i człowieka [8].

Zawartość metali ciężkich w glebach jest uzależniona od:

- geochemicznego charakteru skał macierzystych,
- zachodzących procesów geologicznych oraz glebotwórczych,
- zanieczyszczeń przemysłowych,
- działalności agrotechnicznej związanej z nawożeniem oraz kształtowaniem właściwości chemicznych i fizykochemicznych.

Pierwsze dwie grupy czynników zalicza się do naturalnych i kształtują one tzw. tło biogeochemiczne, zaś pozostałe dotyczą procesów zanieczyszczenia gleby. Skażenie oznacza wystąpienie anomalnie dużego stężenia metali w stosunku do poziomu ich tła.

Dostępność biologiczna metali ciężkich jest określona przez solubilizację i uwolnienie metali z minerałów skałotwórczych oraz reakcje adsorpcji i strącania w glebach i osadach. Natężenie adsorpcji metali zależy od właściwości danego metalu (wartościowości, promienia jonowego, stopnia uwodnienia i liczby koordynacyjnej w stosunku do tlenu), parametrów fizykochemicznych środowiska (pH i właściwości redoks), właściwości adsorbentu (ładunku stałego i zależnego od pH, ligandów tworzących kompleksy), obecności innych metali i ich stężenia oraz obecności ligandów w otaczających płynach [9].

Przyswajalność biologiczna metali ciężkich obecnych w glebach zależy od form, w jakich metale te występują w roztworze glebowym. Często wyodrębnia się umownie dwie grupy form metali, różniące się fitoprzyswajalnością: formy labilne, do których należą wolne jony oraz małowielokompleksowe, nieorganiczne związki kompleksowe - łatwo przyswajalne biologicznie oraz formy stabilne, tworzone głównie przez trudno przyswajalne makromolekularne, organiczne związki chelatywne [10].

Źródła zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi

Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi może mieć wielorakie źródła. Gleby ulegają zanieczyszczeniu metalami ciężkimi wskutek opadania pyłów atmosferycznych, spływu ścieków, wodnej migracji pierwiastków ze zwałowisk odpadów stałych, pylenia z rozwiewanych hałd lub osadników przemysłowych. Do zanieczyszczenia gleb może dochodzić również poprzez stosowanie nawozów mineralnych i preparatów ochrony roślin, a także stosowanie odpadów i ścieków do użyźniania i wapnowania gleby. Dopuszczalne stężenia i ilość metali ciężkich przy wprowadzaniu odpadów do gleby przedstawia tabela 1 [11].

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia i ilości metali śladowych przy wprowadzaniu odpadów do gleby [11]

Pierwiastek	Zawartość metalu w odpadach [ppm s.m.]	Dopuszczalna ilość metalu wprowadzana do gleby [kg/ha-rok]
Zn	2000	10
Pb	1000	10
Cu	1000	5
Ni	150	3
Cd	20	0,2

Tereny wzdłuż ciągów komunikacyjnych (np. autostrady, trakcje kolejowe) i taśmociągów narażone są na opadanie łatwo pyłących materiałów przewożonych, na substancje pochodzące ze spalania materiałów pędnych (np. benzyna, ropa naftowa, olej, węgiel) oraz na ścieranie opon, nawierzchni dróg i przewodów trakcji elektrycznych.

Wiele metali, zwłaszcza Cd, Pb, Sn, Cu i Zn, skaża gleby i wody w wyniku wycieków ze składowisk odpadów. Szlamy ściekowe zawierają wiele metali, w tym Zn, Cu, Pb, Cr, As, ale obecnie za najgroźniejszy uważa się Cd [9].

Odrębny problem, dotyczący ewentualnego zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi, wiąże się z rolnictwem. Do zasadniczych źródeł metali ciężkich w rolnictwie można zaliczyć: zanieczyszczenia z nawozów mineralnych, pestycydy, środki suszące, środki konserwujące żywność, odpady z intensywnej hodowli trzody chlewnej i drobiu, kompost i obornik, ścieki komunalne. Znaczącym źródłem pierwiastków śladowych w glebach, a szczególnie w ich powierzchniowych poziomach, są nawozy mineralne, a do niedawna także i niektóre środki ochrony roślin [11]. Po wprowadzeniu pestycydu do gleby może on się tam przemieszczać i pojawiać następnie w różnych miejscach. Po wnikięciu do gleby może być pobierany przez korzenie roślin (a następnie usuwany z pola wraz z fitomasą), biodegradowany do nowego związku chemicznego lub wypłukiwany z wodą do podglebia i głębiej. W ocenie potencjalnego zanieczyszczenia wybranym pestycydem bardzo ważne jest rozpatrzenie współczynnika sorpcji i współczynnika czasu półtrwania [12]. Długoletnie stosowanie niektórych środków ochrony roślin doprowadziło w glebach do koncentracji As, Cu, Hg, Cd i Pb. Również obornik, wykorzystywany do nawożenia, może zawierać zwiększone ilości cynku i miedzi, jeśli były one stosowane w żywieniu lub leczeniu zwierząt hodowlanych [11].

Głównymi źródłami punktowych, a także obszarowych zanieczyszczeń gleb metalami ciężkimi są przede wszystkim pyły emitowane przez huty metali nieżelaznych, spalanie węgla, a także zanieczyszczenia motoryzacyjne. Zagrożenie dla gleb ze strony zanieczyszczeń emitowanych przez pojazdy samochodowe uzależnione jest głównie od natężenia ruchu, oddalenia od drogi, ukształtowania terenu, a także sposobu jego użytkowania. Stwierdzono, że zagrożenie to rośnie wraz z natężeniem ruchu i ogranicza się na ogół do szerokości około 150 m po obu stronach jezdni [2].

Wody opadowe stanowią dodatkowe, a często podstawowe źródło zanieczyszczeń, których ładunek pochodzi z naturalnego obiegu biogeochemicznego

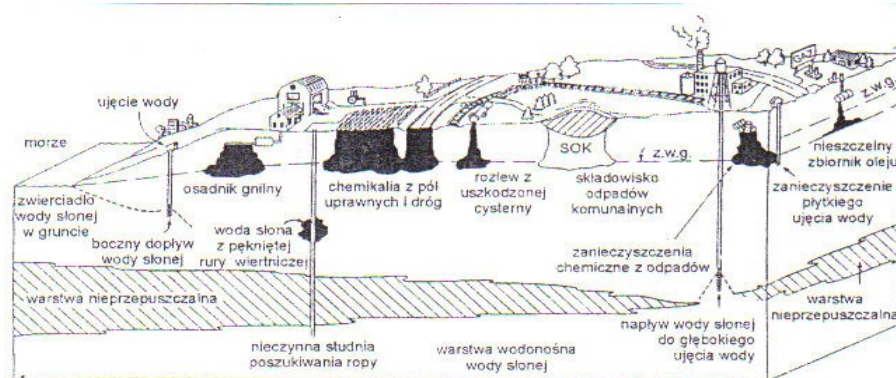
w przyrodzie oraz z gospodarczej działalności człowieka. Ze źródeł atmosferycznych mogą pochodzić w znacznych ilościach jony będące wartościowymi składnikami odżywczymi roślin, ale także jony toksyczne dla większości organizmów, jak: kadm, ołów, rtęć i inne. Wody opadowe, oddziałując na przebieg procesów glebowych i chemizm wód odpływających z gleb, wpływają na funkcjonowanie ekosystemów lądowych i wodnych. Procesy te mogą być szczególnie groźne na obszarach o wyraźnie kwaśnych opadach oraz małej odporności gleb i wód na degradację [14].

Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi

Człowiek od czasu neolitu (na Bliskim Wschodzie ok. 8300 p.n.e., w Polsce ok. 4500 p.n.e.) zaczął interesować się glebą i z czasem silnie uzależnił się od niej. Od niepamiętnych czasów odgrywała ona i nadal odgrywa nieocenioną rolę w życiu ludzkości. Obecnie glebę określa się jako biologicznie czynną warstwę (1,5÷2,0 m) skorupy ziemskiej, powstałą z określonej skały (magmaowej, osadowej lub przeobrażonej pod wpływem określonych czynników – klimatu, roślinności, zwierząt i człowieka) oraz procesów glebotwórczych (np. torfienie, bielicowanie itp.). W Polsce około 95% gleb powstało ze skał osadowych polodowcowych, takich jak: piaski, gliny, pyły i ily. Tworzy ona układ trójfazowy, w którym można wyróżnić fazę stałą, ciekłą i gazową [7]. Faza stała stanowi około 50% objętościowych, z czego 48% to część mineralna, natomiast 2% to materia organiczna - próchnica.

Fazy ciekła i gazowa stanowią pozostałe 50% objętościowych i wypełniają wolne przestrzenie, zwane porowatością gleby. W warunkach naturalnych między tymi trzema fazami tworzy się układ równowagi stabilnej - zarówno jakościowy, jak i ilościowy. Jego naruszenie prowadzi do niekorzystnych zmian określanych terminem degradacji [7].

Faza stała gleby jest polidispersyjna, gdyż obejmuje cząstki różnych rozmiarów, i heterodispersyjna, ponieważ poszczególne jej cząstki różnią się pod względem chemiczno-mineralogicznym. Stan rozdrobnienia mineralnej części fazy stałej gleby charakteryzowany jest przez skład granulometryczny, czyli procentowy udział poszczególnych cząstek mineralnych, zwanych frakcjami granulometrycznymi. Wśród frakcji granulometrycznych wyróżniamy: frakcję kamienistą (500÷75 mm), frakcję żwirową (75÷2 mm), frakcję piaskową (2÷0,05 mm), frakcję pyłową (0,05÷0,002 mm) i frakcję iłową (<0,002 mm). Analiza statystyczna wykazuje znaczącą dodatnią korelację zawartości pierwiastków śladowych w glebach z ilością cząstek spławialnych (<0,02 mm) [15, 16]. Skład granulometryczny jest podstawową cechą gleby kształtującą jej zdolności sorpcyjne (ograniczenie ruchliwości makro- i mikropierwiastków), a zatem decydującą o mobilności i dostępności metali ciężkich dla roślin [17].



Rys. 1. Podstawowe źródła zanieczyszczeń podłoża gruntowego [13]

Do najważniejszych zjawisk fizykochemicznych charakteryzujących dynamikę trójfazowego układu glebowego należą: rozpuszczanie i wytrącanie, adsorpcja i desorpcja, zakwaszanie i alkalizacja, utlenianie i redukcja, peptyzacja i koagulacja, dyfuzja itp. Najważniejsze fizykochemiczne właściwości gleb są związane z procesami i zjawiskami obserwowanymi na granicy faz stałych (mineralnych i organicznych składników gleby) i ciekłej (roztworu glebowego) [18].

Szczególne znaczenie mają zachodzące w glebach procesy sorpcji. Obejmuje ona dwa ściśle zdefiniowane zjawiska: absorpcję i adsorpcję. Przykładem absorpcji jest pochłanianie przez roztwór glebowy gazów z atmosfery, a także gazów, które są produktami wewnątrzglebowych procesów biologicznych lub chemicznych. Adsorpcja jest zjawiskiem zachodzącym na granicy dwóch faz i polega na tym, że w warstwie powierzchniowej danej fazy stężenie substancji jest większe niż w głębi tej fazy. Sorpcja może przebiegać dzięki słabym oddziaływaniom van der Waalsa, siłom elektrostatycznym, a także w wyniku wytworzenia wiązań chemicznych [19].

Zdolności sorpcyjne gleb odgrywają bardzo ważną rolę w odżywianiu się roślin, nawożeniu gleb oraz zatrzymywaniu różnych związków, np. metali ciężkich i pestycydów. W zależności od sposobu zatrzymywania różnych substancji przez glebę można wyróżnić kilka rodzajów sorpcji. Sorpcja mechaniczna polega na zatrzymywaniu cząstek w porach glebowych. Sorpcja fizyczna polega na przyciąganiu roztworów glebowych przez stałe cząstki substancji, zmniejszających napięcie powierzchniowe. Sorpcja chemiczna zachodzi wtedy, gdy w wyniku reakcji chemicznych powstają substancje nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne. Sorpcja biologiczna polega na wbudowywaniu substancji mineralnych w materię organiczną przez makro- i mikroorganizmy. Sorpcja fizykochemiczna, zwana także wymienną, zachodzi dzięki reakcjom wymiany między roztworem glebowym a koloidami glebowymi [15].

Ogromny wpływ na jakość zachodzących procesów sorpcyjnych ma typ gleby: jej pH, zawartość materii organicznej, obecność anionów, stężenie metali ciężkich, rozmiary cząstek gleby, potencjał redoks oraz wilgotność, to tylko najważniejsze jej parametry kształtujące zachowanie

się substancji nieorganicznych, a w szczególności metali ciężkich w glebie [19].

W ocenie jakości gleby bardzo ważnym wskaźnikiem jest jej zdolność (pojemność) sorpcyjna. Pojemność sorpcyjna jest to całkowita ilość kationów, która może być związana przez glebę [15]. Jest czynnikiem decydującym o uwalnianiu jonów metali ciężkich do roztworu glebowego o danym pH [20].

Metale ciężkie są adsorbowane na powierzchni minerałów glebowych w centrach aktywnych, zachodzące zaś reakcje chemiczne można opisać równaniami wymiany jonowej, które są odwracalne, stechiometryczne oraz selektywne.

Jednoczesne zasorbowanie przez glebę kilku metali ciężkich (co ma zwykle miejsce w warunkach naturalnych) wytwarza między nimi zjawiska konkurencyjności, objawiające się wypieraniem z kompleksu sorpcyjnego pierwiastków o mniejszych energiach wiązania. Przy zmianie stanu gleby (odczynu, wilgotności, natlenienia), w kompleksie sorpcyjnym ujawniają się zjawiska konkurencji pomiędzy zasorbowanymi wcześniej jonami a pierwiastkami pochodzącymi z zanieczyszczeń.

Sorpcja konkurencyjna może wpływać na ruchliwość niektórych pierwiastków w glebach i przyczyniać się do ich przemieszczania w głąb profilu glebowego bądź pobierania przez system korzeniowy roślin. Efektem występowania zjawiska konkurencyjności między kationami metali ciężkich jest desorpcja zachodząca równoległe do procesów sorpcyjnych [21].

Ważną cechą gleb jest jej odczyn kwasowo-zasadowy (pH), który określa stężenie molowe jonów wodorowych w roztworze glebowym. Wiele właściwości gleb zależy od pH, np. dostępność dla roślin pierwiastków pokarmowych lub potencjalnie toksycznych, pojemność wymiany kationów czy skład kationów wymiennych.

W Polsce zdecydowana większość gleb jest kwaśna; na gleby obojętne lub zasadowe przypada zaledwie kilkanaście procent powierzchni. Przyczyną tego stanu rzeczy są zarówno czynniki naturalne, jak i nakładające się nań wpływy różnorodnej działalności człowieka.

Antropogennych źródeł zakwaszenia gleb należy szukać zarówno w gospodarce leśnej, w działalności rolniczej, jak i w działalności przemysłowej. Coroczne pozyskiwanie

plonu w rolnictwie może wywołać nie tylko zubażanie gleby w składniki pokarmowe, lecz także jej zakwaszenie. Szczególnie ważny jest jednak sposób nawożenia. Do zakwaszenia gleb prowadzi długotrwałe stosowanie wielu nawozów mineralnych. W regionach silnie uprzemysłowionych głównym źródłem kwasotwórczych tlenków siarki i azotu w atmosferze jest spalanie paliw, w czym duży udział ma wiele gałęzi przemysłu oraz transport.

Nadmierna kwasowość gleby jest często czynnikiem ograniczającym wzrost roślin, głównie na skutek zmniejszenia dostępności wielu pierwiastków pokarmowych (nutrientów) i wzrostu dostępności pierwiastków potencjalnie toksycznych.

Całkowita kwasowość gleby jest sumą trzech rodzajów kwasowości. Są to:

- kwasowość czynna, określająca stężenie jonów wodoru i glinu aktywnych w roztworze glebowym,
- kwasowość wymienna, uwzględniająca jony wodoru i glinu zaadsorbowane wymiennie przez sorbenty glebowe,
- kwasowość rezydualna, dotycząca jonów o charakterze kwasowym związanych niewymiennie z sorbentami glebowymi.

Kwasowość wymienną i rezydualną, związaną z fazą stałą gleby, można określić łącznie jako kwasowość potencjalną [15, 18].

Odczyn gleby jest podstawowym czynnikiem determinującym skład chemiczny i stężenie roztworu glebowego. Zmiana odczynu gleby w znacznym stopniu wpływa na stężenie składników w roztworze glebowym, a co za tym idzie na ich ruchliwość i dostępność dla roślin. Roztwory glebowe gleb obojętnych charakteryzują się większym stężeniem głównych kationów i anionów w porównaniu do gleb kwaśnych [22].

W glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi następuje wzrost ich rozpuszczalności wskutek zakwaszenia gleb. Podobnie w warunkach silnej alkalizacji gleb także może nastąpić pewien wzrost rozpuszczalności metali, zwłaszcza miedzi [23].

Odczyn i kwasowość bardzo silnie rzutują również na rozmieszczenie mikro- i makropierwiastków w profilu glebowym. Wpływ taki bardzo wyraźnie zaznacza się dla gleb kwaśnych. Dotyczy to między innymi takich pierwiastków, jak: cynk, ołów, miedź i kadm. Wzrost zakwaszenia gleb powoduje między innymi wzrost ruchliwości opisywanych metali, przez co są one włączane do obiegu w ekosystemie. Najmniejsze zawartości cynku i kadmu występują w poziomach genetycznych o najmniejszym pH. Natomiast zawartości ołowiu i miedzi nie wykazują istotnych statystycznie korelacji z wartością pH. Przyczyną tego jest bardzo duża akumulacja tych pierwiastków w najbardziej zakwaszonych poziomach organicznych [24].

Ze względu na silną zależność rozpuszczalności metali od odczynu wapnowanie gleb zanieczyszczonych jest podstawowym zabiegiem ograniczającym ruchliwość metali ciężkich z gleb.

Niektóre metale mogą również wykazywać zwiększoną rozpuszczalność nie tylko w środowisku kwaśnym, ale także alkalicznym, co wiąże się z tworzeniem w roztworze ujemnie naładowanych jonów kompleksowych typu $M[OH]^n$ oraz kompleksowych połączeń metali z jonami amonowymi i małowymolekularnymi związkami organicznymi [20].

Na występowanie form pierwiastków toksycznych w glebie wpływa w dużym stopniu wartość potencjału redoks gleby. Określone układy redoks w glebie tworzą pierwiastki występujące zarówno w formie utlenionej, jak i zredukowanej. W glebie może współistnieć kilka układów redoks, a stężenia poszczególnych składników tych układów oraz pH wpływają łącznie na wartość potencjału redoks gleby [18].

Efektom procesów redukcyjnych jest rozpuszczanie uwodnionych tlenków żelaza i manganu, przechodzenie do roztworu jonów Mn^{2+} , a w dalszej kolejności Fe^{2+} oraz uwalnianie metali ciężkich wcześniej zasorbowanych i okludowanych na hydroksytlenkach. W jeszcze silniej redukcyjnych warunkach, gdy redukcji ulegają siarczki, uwolnione wcześniej do roztworu metale ciężkie podlegają zwykle chemisorpcji i tracą się w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków, np. FeS_2 , HgS , CdS , CuS , MnS i ZnS [20].

Zasadniczą częścią każdej gleby jest, oprócz części mineralnych, materia organiczna, obejmująca martwe szczątki roślinne i zwierzęce, zarówno świeżo obumarłe, jak i w różnych stadiach przetworzenia. Szczątki roślinne, nagromadzone w glebach znajdujące się w różnych stopniach rozkładu (humifikacji, mineralizacji) to próchnica, czyli humus glebowy. Próchnica stanowi 70÷80% materii organicznej gleby.

Związki humusowe pełnią znaczącą rolę w glebie, gdyż w reakcjach z metalami mogą tworzyć sole, a także proste i chelatowe związki kompleksowe. Funkcję ligandów kompleksujących metale z roztworu pełnią grupy funkcyjne kwasów huminowych i fulwowych zawierające tlen (grupy karboksylowe, fenolowe, alkoholowe i fenylowe), azot (grupy aminowe i amidowe) oraz siarkę (grupy siarczkowe i sulfhydrylowe) [19]. Ostatnio w związku z silną antropopresją coraz ważniejsze stają się kompleksy z Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , a więc z jonami pierwiastków, które wcześniej występowały w glebach w bardzo małych ilościach. Jony metali mogą być również mostkami w kompleksach związków humusowych z minerałami ilastymi. Trwałość związku humusowo-metalicznego zależy od odczynu gleby i rodzaju jonu metalu.

Rodzaj połączeń organiczno-mineralnych, stopień wysycenia jonem metalicznym, adsorpcja kompleksu na mineralnej cząstce gleby, a także biodegradacja organicznego składnika kompleksu decydują o ruchliwości jonów metalicznych w glebie, o ich przemieszczaniu się w profilu glebowym i wytrącaniu, a w konsekwencji o przebiegu procesu glebotwórczego i kształtowaniu się profilu glebowego.

W glebach kwaśnych ogromne znaczenie ma zdolność materii organicznej do wiązania potencjalnie toksycznych

jonów glinu. Bezsporny jest również udział materii organicznej w detoksykacji bardzo szkodliwych jonów chromianowych Cr(VI) [18].

Ważnym wskaźnikiem świadczącym o żyzności gleby jest jej aktywność biologiczna, określana między innymi poprzez aktywność enzymatyczną. Przemiany mikrobiologiczne i biochemiczne zachodzące w glebie zdecydowanie przeważają nad reakcjami chemicznymi, a zanieczyszczenie środowiska glebowego metalami ciężkimi przyczynia się do obniżenia intensywności większości reakcji biochemicznych przebiegających w glebie oraz zmniejszenia aktywności enzymów glebowych [25].

Szczególnie wrażliwe na działanie metali ciężkich są dehydrogenazy. Ich aktywność może być hamowana w zakresie od 10 do nawet 90% w zależności od stopnia zanieczyszczenia gleby. Natężenie hamującego oddziaływania metali ciężkich na aktywność dehydrogenaz, wyrażoną dawką metalu powodującą 50% zmniejszenie aktywności, charakteryzuje szereg (dane w [mg·kg⁻¹ gleby]): Hg (2) > Cu (35) > Cr(VI) (71) > Cr(III) (75) > Cd (90) > Ni (100) > Zn (115) > As (168) > Co (582) > Pb (682).

Pierwiastki toksyczne obniżają także aktywność innych enzymów glebowych: ureazy, fosfatazy kwaśnej i fosfatazy alkalicznej. Oddziaływanie metali ciężkich, występujących w zbyt dużych ilościach w glebie, na enzymy wynika nie tylko z działania bezpośredniego, ale także pośredniego, poprzez zmianę stanu zakwaszenia gleby, oddziaływania na uprawianą roślinę oraz na liczebność drobnoustrojów. Wszystkie te elementy wiążą się z zakwaszeniem gleby, a w największym stopniu stan jej zakwaszenia zwiększają związki miedzi, cynku i niklu, a więc metali, które z reguły powodują największe modyfikacje w mikrobiologicznych właściwościach gleby [1].

Formy pierwiastków toksycznych w glebie

Każdy pierwiastek występuje w glebie w bardzo wielu formach (postaciach), jak różne związki mineralne i organiczne oraz jony znajdujące się w roztworze lub związane z fazą stałą. Formy te charakteryzują się różną biodostępnością i są dzielone na kilka kategorii. Ogólnie za najłatwiej dostępne uznaje się formy jonowe obecne w roztworze glebowym, najczęściej w postaci prostych jonów, rzadziej jonów kompleksowych. Następnie należy wymienić formy łatwo rozpuszczalne lub jony zaadsorbowane wymiennie, które stosunkowo szybko uzupełniają ubytki stężenia jonów w roztworze. Z form trudniej dostępnych można wyróżnić te, które są silniej związane (ich uwolnienie do roztworu wymaga np. zmiany pH lub potencjału redoks, utworzenia chelatów), oraz te, które są bardzo silnie związane (np. w postaci wolno wietrzających minerałów lub substancji organicznych odpornych na rozkład mikrobiologiczny) [18].

Jony zawarte w roztworze glebowym są w równowadze z wolnymi rozpuszczonymi solami, solami zaadsorbowanymi, związkami wytrąconymi i jonami wymiennymi. Równowaga ta jest kształtowana przez szereg procesów glebowych, takich jak: sorpcja wymienna, reakcje

wytrącania i rozpuszczania, reakcje utleniania i redukcji, procesy mineralizacji i immobilizacji (unieruchamiania) [22].

Biodostępność pierwiastków, korzystna z punktu widzenia właściwego odżywiania roślin, w przypadku pojawienia się w glebie pierwiastków toksycznych jest bardzo niepożądana. W procesach detoksykacji największe znaczenie ma przejście form jonowych, łatwo pobieranych z roztworu, w formy trudno dostępne. Unieruchamianiu pierwiastków toksycznych w glebie służą procesy adsorpcji (najlepiej niewymiennej), tworzenie trwałych kompleksów np. chelatów z próchnicą, a także wytrącanie w postaci związków trudno rozpuszczalnych (sprzyja temu zwykle odczyn bliski obojętnemu).

Im gleba jest bogatsza w koloidy mineralne i organiczne, tym skuteczniej wiąże substancje toksyczne. Zmiana warunków fizykochemicznych (np. zakwaszenie gleby) może doprowadzić do ponownego uruchomienia toksycznych metali [18].

Kadm

Średnia zawartość kadmu w polskich glebach mieści się w granicach 0,03÷0,22 ppm. Występuje on głównie w postaci dwuwartościowej i tworzy różne jony kompleksowe (np. CdOH⁺, CdHCO₃⁻, CdCl⁻, Cd(OH)₄⁻) oraz chelaty organiczne. W środowiskach alkalicznych wytrącają się węglany i fosforany kadmu, które są słabo rozpuszczalne.

Zmniejszenie zawartości kadmu w glebach występuje w kierunku: gleba organiczna > gleba organiczna kwaśna > gleba mineralna kwaśna > gleba mineralna obojętna.

W glebach o pH 4,5÷5,5, kadm jest bardzo mobilny, ale przy większych wartościach ulega unieruchomieniu, tworząc przede wszystkim węglany. W naturalnych warunkach glebowych formy występowania kadmu są dosyć zbliżone do form cynku, natomiast pod wpływem wprowadzenia do gleb odpadów komunalnych oraz związków kadmu metal ten ulega dużemu uruchomieniu. Nawozy fosforowe są ważnym źródłem kadmu w glebach, ale fosfor wprowadzony do gleby zanieczyszczonej tym metalem zmniejsza ilość jego form łatwo rozpuszczalnych (wymennych), powodując ich przejście do form związanych z węglanami i tlenkami, a także częściowo do form organicznych. Duża mobilność kadmu we wszystkich glebach jest przyczyną szybkiego jego włączania do łańcucha żywieniowego [11].

Kadm w glebach naturalnych występuje głównie we frakcji pozostałości, co wiąże się prawdopodobnie z wbudowaniem tego pierwiastka w strukturę minerałów pierwotnych. W glebach zanieczyszczonych największą zawartość Cd ma frakcja wymienna i węglanowa, natomiast udział formy organicznej i tlenkowej jest mniejszy od zawartości form pozostałych [5].

Ołów

Naturalna zawartość ołowiu w glebach jest uzależniona od ich rodzaju i właściwości. W glebach lekkich bardzo kwaśnych i kwaśnych wynosi ona do 30 mg/kg, w glebach lekkich o odczynie obojętnym oraz średnich lekko kwaśnych

i ciężkich kwaśnych do 50 mg/kg, a w glebach średnich i ciężkich o odczynie lekko kwaśnym lub obojętnym do 70 mg/kg. Działalność człowieka powoduje zwiększenie jego koncentracji, szczególnie w poziomach próchnicznych gleb. Intensywna sorpcja ołowiu w glebach związana jest z obecnością substancji organicznej, minerałów ilastych oraz uwodnionych tlenków żelaza i manganu [2].

Ołów jest mało ruchliwy w warunkach glebowych. Rzadko występuje w roztworze w postaci kationu Pb^{2+} , tworzy natomiast jony kompleksowe, jak np. $PbOH^+$ i $Pb(OH)_4^{2-}$, które w znacznym stopniu regulują procesy sorpcji i desorpcji. Wytrącanie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest ważnym procesem decydującym o jego unieruchamianiu w glebach przy $pH > 6,5$. W glebach kwaśnych natomiast dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i zmniejszać jego migrację.

Fosfor wprowadzony do gleby zanieczyszczonej ołowiem zmniejsza nieznacznie ilość jego form łatwo rozpuszczalnych oraz związanych z węglanami i tlenkami, zwiększa natomiast frakcje organiczne, a przede wszystkim frakcje silnie związane, tzw. pozostałości [11].

Nikiel

Zawartość niklu całkowitego w badaniach glebowych na terenie Polski waha się w przedziale 0,2÷55,2 ppm. Średnia zawartość niklu w powierzchniowych poziomach różnych gleb wynosi 4÷50 ppm. Mniejsze stężenia przypadają na lekkie gleby piaszczyste, a większe na gleby gliniaste [3].

W roztworach glebowych nikiel, jeśli nie jest chelatowany, występuje zarówno w postaci kationu prostego Ni^{2+} , jak i jonów złożonych: $NiOH^+$, $HNiO_2^-$, $Ni(OH)_3^-$.

W glebach przeważa nikiel w formie związanej z substancją organiczną, w znacznym stopniu w postaci mobilnych chelatów. Często jednak, zwłaszcza w glebach mineralnych, metal ten jest sorbowany przez wodorotlenki Fe i Mn, ale także pozostaje w formach łatwo rozpuszczalnych.

Rozpuszczalność niklu w glebach wzrasta wraz z kwasowością, a jego sorpcja przez wodorotlenki Fe i Mn zwiększa się w miarę spadku kwasowości. Jednak ze względu na podatność niklu do połączeń z substancją organiczną w wielu glebach utrzymuje się jego duża mobilność nawet w warunkach odczynu obojętnego lub alkalicznego [11].

Miedź

Jej przeciętna zawartość w glebach wynosi około 25 mg/kg i uzależniona jest od ich rodzaju oraz gatunku. W glebie lekko kwaśnej i kwaśnej kształtuje się na poziomie 15 mg/kg, w glebie lekko o odczynie obojętnym, średnio lekko kwaśnej i ciężkiej kwaśnej 25 mg/kg oraz 40 mg/kg w glebie średnio i ciężkiej lekko kwaśnej lub obojętnej. Występując w stężeniach naturalnych, pierwiastek ten traktowany jest jako mikropierwiastek, gdyż jest niezbędny dla roślin i zwierząt. Zarówno niedobór, jak

i nadmiar miedzi przyczynia się do degradacji środowiska. Nadmierne koncentracje miedzi występują na terenach uprzemysłowionych, szczególnie przez górnictwo i hutnictwo miedziowe, a także zurbanizowanych [2].

Miedź tworzy jony dwuwartościowe, jednowartościowe oraz różne jony kompleksowe, których obecność stwierdzono w środowisku glebowym. Są to następujące jony: Cu^{2+} , Cu^+ , $CuOH^+$, $Cu(OH)_2^{2+}$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu(OH)_3^-$, CuO_2^{2-} , $HCuO_2^-$ i $Cu(CO_3)_2^{2-}$. Miedź wykazuje typowe właściwości chalkofilne (czyli łatwiej łączy się z siarką niż z tlenem) oraz tendencję do podstawiania innych dwuwartościowych kationów (np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) w minerałach i kompleksach sorpcyjnych.

W glebach miedź wiązana jest silnie przez substancję organiczną oraz minerały ilaste. Takie zachowanie się miedzi wynika z jej znacznego powinowactwa do substancji organicznej gleby, z którą miedź łączy się trwałymi wiązaniami z grupami karboksylowymi. Pierwiastek ten wytrąca się również w postaci siarczanów, siarczków, węglanów itp., dając w efekcie formy mało mobilne. Zatem mała część miedzi w glebach występuje w formach ruchliwych, tzn. w formach łatwo rozpuszczalnej i wymiennej. W glebach o małych wartościach pH występuje duża ruchliwość kationowych form miedzi, a w miarę wzrostu pH przeważają ruchliwe formy anionowe [4, 11]. W glebach zanieczyszczonych przez przemysł metalurgiczny oraz przez stosowanie niektórych osadów ściekowych stwierdzono wzrost zawartości miedzi w formie tlenkowej oraz, w mniejszym stopniu, w formie węglanowej [4].

Główną rolę w wiązaniu miedzi w glebach odgrywa substancja organiczna. Różne formy substancji organicznej dają związki i połączenia z miedzią o znacznie zróżnicowanych właściwościach, od bardzo stabilnych do ruchliwych. W każdym jednak przypadku pojemność sorpcyjna substancji organicznej w stosunku do miedzi jest bardzo duża i w większości gleb decyduje o zachowaniu się tego metalu, tzn. o jego ruchliwości i przyswajalności dla roślin [11].

Cynk

Przeciętna zawartość cynku w glebach lekkich o bardzo kwaśnym i kwaśnym odczynie wynosi około 50 mg/kg, w glebach lekkich o odczynie obojętnym, średnich lekko kwaśnych i ciężkich kwaśnych 70 mg/kg oraz w glebach średnich i ciężkich o odczynie lekko kwaśnym lub obojętnym 100 mg/kg. Ilość ta, szczególnie przy małym udziale form rozpuszczalnych, może być przyczyną niedoboru tego pierwiastka w roślinach. W obszarach objętych wpływem zanieczyszczeń miejsko-przemysłowych zawartość tego metalu może wielokrotnie przekraczać dopuszczalne stężenia, stanowiąc zagrożenie dla roślin, a także zwierząt i ludzi [2].

Występuje głównie w postaci dwuwartościowej, a w środowiskach hipergenicznych (tj. zachodzących na powierzchni Ziemi) i glebowych tworzy jony kompleksowe, np.: $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^-$, $Zn(OH)_3^-$, ZnO_2^- .

Cynk należy do stosunkowo labilnych metali, które są łatwo pobierane przez rośliny w nadmiarze. Proporcjonalny udział jego form w glebie zmienia się znacznie pod wpływem różnych czynników. Jednak substancja organiczna gleb tworzy dosyć trwałe wiązanie z cynkiem i dlatego następuje jego akumulacja w powierzchniowych poziomach gleb mineralnych i w glebach organicznych. Cynk jest także silnie wiązany przez tlenki Fe i Mn, zwłaszcza w silnie zanieczyszczonych glebach. Dodanie do gleby odpadów komunalnych lub różnych związków cynku powoduje zwiększenie ilości mobilnych form tego metalu [11].

Cynk związany w formie węglanowej stanowi potencjalne źródło zaopatrywania roślin w ten pierwiastek i może uzupełniać ubytek cynku wymiennego. Wiąże się to z dużą podatnością formy węglanowej na zmiany pH i wzrostem rozpuszczalności węglanów wraz ze zmniejszeniem wartości pH gleby [4].

Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach

Metale ciężkie w glebach Polski

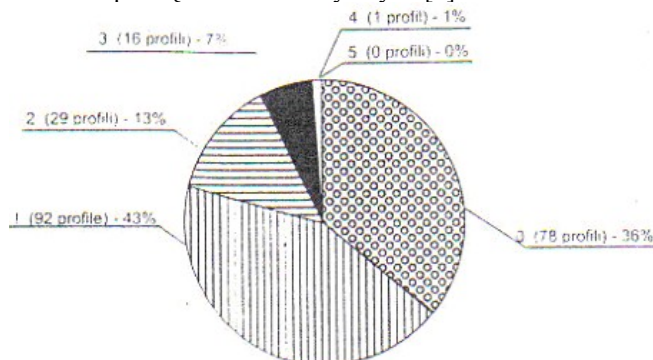
Od lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia przeprowadzono liczne badania dotyczące zawartości metali ciężkich w glebach Polski. Skupiono się głównie nad koncentracją tych ksenobiotyków wokół dużych zakładów przemysłowych, a także losowo dokonywano pomiarów stężenia metali w glebach uprawnych różnych regionów kraju. Ministerstwo Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej zleciło w 1991 roku Instytutowi Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) w Puławach opracowanie szczegółowych badań zawartości metali ciężkich w glebach użytków rolnych całego kraju [7].

Opracowano wówczas dla gleb Polski 6-stopniową skalę zanieczyszczenia metalami ciężkimi:

- 0 - gleby niezanieczyszczone. Nadają się one pod uprawę wszystkich roślin, szczególnie z przeznaczeniem do konsumpcji dla niemowląt i dzieci;
- I - gleby o zwiększonej zawartości metali. Mogą być na nich uprawiane wszystkie rośliny polowe z ograniczeniem warzyw przeznaczonych na przetwory i do bezpośredniej konsumpcji dla dzieci;
- II - gleby słabo zanieczyszczone. Rośliny, które są uprawiane na tych glebach, mogą być skażone chemicznie, stąd należy wykluczyć uprawę szpinaku, sałaty, a można uprawiać zboża, rośliny okopowe i pastewne;
- III - gleby średnio zanieczyszczone. Rośliny uprawne mogą być skażone metalami ciężkimi, zatem zaleca się na tych glebach uprawę roślin zbożowych, pastewnych, okopowych, kontrolując zawartość metali w konsumpcyjnych i paszowych częściach roślin;
- IV - gleby silnie zanieczyszczone. Zaleca się uprawiać rośliny przemysłowe, np. konopie, len, rzepak na olej

techniczny. Należy ograniczyć wykorzystanie na użytki zielone;

- V - gleby bardzo silnie zanieczyszczone. Gleby te powinny być wyłączone z produkcji rolnej i poddane rekultywacji. Rekultywować należy poprzez ich ulepszenie, stosowanie zabiegów ograniczających formy ruchliwe metali oraz sanitację agrotechniczną z uprawą roślin alternatywnych [2].



Rys. 2. Procentowy udział gleb należących do poszczególnych stopni zanieczyszczenia (metale ciężkie) [7]

Z badań wykonanych przez IUNG w Puławach wynika jednoznacznie, że 97% gleb Polski znajduje się w 0° i I° zanieczyszczenia. W wyższych II° - V° mieści się zaledwie około 3%, głównie na Śląsku i w sąsiedztwie dużych aglomeracji przemysłowych lub hut metali kolorowych: miedzi, cynku i ołowiu [7].

Tabela 2. Zanieczyszczenie gleb (0÷20 cm) Polski metalami ciężkimi (wg Terelaka i in., 1995) [2]

Metal	Zakres stwierdzony	Zakres oczekiwany	Średnia	Procentowy udział gleb w kategoriach zanieczyszczenia					
				0	I	II	III	IV	V
Pb	0,1÷992,5	4,1÷46,2	13,8	97,6	2,0	0,3	0,1	0	0
Zn	0,5÷1725,0	8,4÷131,2	33,2	88,9	10,0	1,0	0,1	0	0
Cu	0,2÷293,3	1,6÷27,9	6,7	98,0	1,7	0,2	0	0,1	0
Cd	0,01÷24,75	0,05÷1,07	0,22	89,9	8,8	0,9	0,2	0,1	0,1
Ni	0,1÷173,2	1,1÷38,7	6,5	96,2	3,4	0,3	0,1	0	0

Średnie zanieczyszczenie polskich gleb kadmem, ołowiem i cynkiem jest zbliżone do gleb innych państw świata, a także krajów środkowoschodniej Europy, natomiast zawartość miedzi kształtuje się na znacznie niższym poziomie.

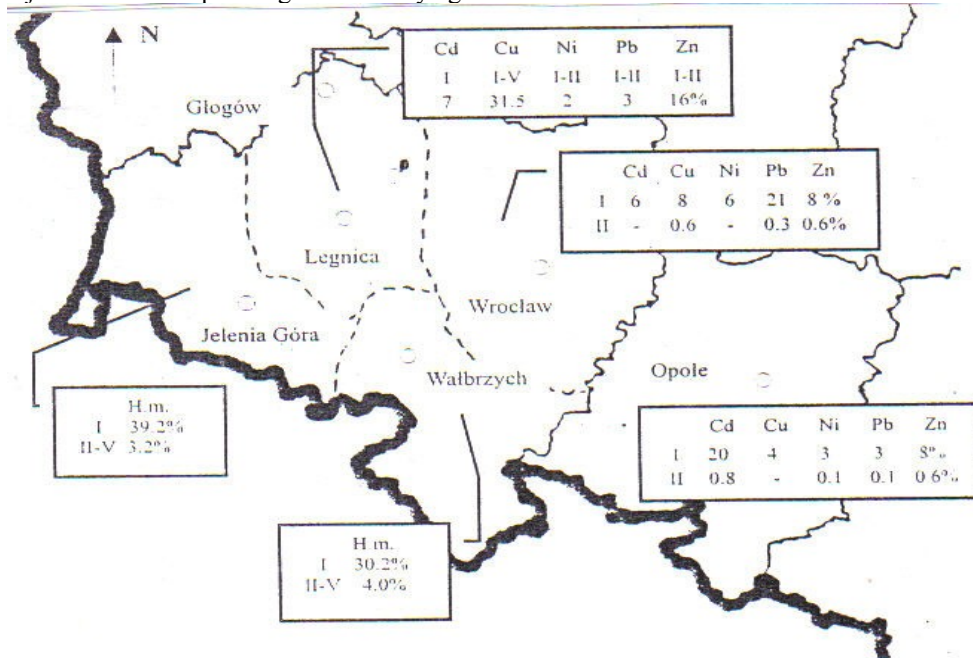
Faktyczna koncentracja metali w glebach Polski jest silnie zróżnicowana. Istnieją obszary o naturalnej ich zawartości w glebach (tab. 2). Występują również na terenie kraju obszary objęte intensywnym wpływem procesów industrializacyjnych i urbanizacyjnych, gdzie koncentracja metali przekracza dopuszczalny poziom [2].

Metale ciężkie w glebach województwa opolskiego

Naturalną zawartość metali ciężkich w warstwie ornej zachowało w zasadzie od około 70 do 80% gleb Dolnego Śląska i Śląska Opolskiego. Wyjątek stanowią tereny byłego województwa jeleniogórskiego, gdzie odsetek ten spada do

58%. Podwyższoną zawartość metali ciężkich wykazuje od 20% (opolskie, wrocławskie) do 40% (jeleniogórskie) użytków. Gleby te nadają się pod uprawę wszystkich roślin z wyjątkiem warzyw dla dzieci. Jedynie 1,0÷1,5% powierzchni województwa opolskiego i byłego

wrocławskiego oraz około 70% byłego legnickiego stanowią gleby o II° i wyższych stopniach zanieczyszczenia, co odpowiednio eliminuje uprawę niektórych warzyw i wymaga ostrożnego postępowania z roślinami konsumpcyjnymi [26].



Rys. 3. Zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi na terenie Dolnego Śląska i Śląska Opolskiego [26]

Normy ekologiczne zawartości zanieczyszczeń w glebie

Podstawy prawne w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę tworzy Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 marca 2002 r. (DzU Nr 37, poz. 344) - tabela 3. Paragraf 1 tego rozporządzenia mówi: *Określa się dopuszczalne stężenia metali ciężkich zanieczyszczających glebę na terenach gospodarstw, o których mowa w art. 5 ust. 1 pkt 1 ustawy z dnia 16 marca 2001 r. o rolnictwie ekologicznym, stanowiące załącznik do rozporządzenia* [27].

Tabela 3. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich zanieczyszczających glebę (Załącznik do rozporządzenia ministra rolnictwa i rozwoju wsi z dnia 21 marca 2002 r.)

Składnik zanieczyszczający (pierwiastek)	Stężenia w mg/kg suchej masy w danym rodzaju gleby		
	lekka*)	średnio ciężka**)	ciężka***)
Ołów (Pb)	50	70	100
Kadm (Cd)	0,75	1	1,50
Miedź (Cu)	30	50	70
Nikiel (Ni)	30	50	75
Cynk (Zn)	100	200	300

*) Gleba zawierająca do 20% frakcji sypialnej

**) Gleba zawierająca powyżej 20% do 35% frakcji sypialnej

***) Gleba zawierająca powyżej 35% frakcji sypialnej

Ważnym czynnikiem decydującym nie tylko o zawartości, ale i mobilności metali ciężkich w glebach jest zawartość części sypialnych. Skład granulometryczny, odczyn i zawartość próchnicy w glebie determinują, oprócz zawartości danego metalu, zaliczenie gleby do określonej klasy (stopnia) zanieczyszczenia (tab. 4). Wyróżnione niżej grupy jakości (a, b, c) gleb oraz należące do nich jednostki glebowe zawierające określone ilości metali ciężkich zaliczono do odpowiednich stopni zanieczyszczenia [20].

Tabela 4. Graniczne zawartości metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby o różnym stopniu zanieczyszczenia w [mg/kg] wg IUNG [28]

Meta I	Grupa gleb	Stopień zanieczyszczenia gleb					
		0	I	II	III	IV	V
Ołów	a	30	70	100	500	2500	>2500
	b	50	100	250	1000	5000	>5000
	c	70	200	500	2000	7000	>7000
Cynk	a	50	100	300	700	3000	>3000
	b	70	200	500	1500	5000	>5000
	c	100	300	1000	3000	8000	>8000
Miedź	a	15	30	50	80	300	>300
	b	25	50	80	100	500	>500
	c	50	70	100	150	750	>750
Nikiel	a	10	30	50	100	400	>400
	b	25	50	75	150	600	>600
	c	50	70	100	300	1000	>1000
Kadm	a	0,3	1,0	2	3	5	>5
	b	0,5	1,5	3	5	10	>10
	c	1,0	3,0	5	10	20	>20

Grupy gleb:

a - gleby bardzo lekkie zawierające do 10% frakcji sypialnej (< 0,002 mm), niezależnie od pH;

- gleby lekkie zawierające 11÷20% frakcji sypalnej (<0,002 mm), bardzo kwaśne (pH ≤ 4,5), kwaśne (pH 4,6÷5,5) i słabo kwaśne (pH 5,6÷6,5);
- b - gleby lekkie zawierające 11÷20% części sypalnych (< 0,002 mm), odczyn obojętny (pH > 6,5);
- gleby średnie zawierające 21÷35% części sypalnych (< 0,002mm), bardzo kwaśne (pH ≤ 4,5) i kwaśne (pH 4,6÷5,5);
- gleby ciężkie zawierające >35% części sypalnych (<0,002 mm), bardzo kwaśne (pH ≤ 4,5) i kwaśne (pH 4,6÷5,5);
- gleby mineralno-organiczne zawierające 6÷10% substancji organicznej, bez względu na pH;
- c - gleby średnio ciężkie zawierające 21÷35% części sypalnych (< 0,002 mm) i ciężkie zawierające >35% części sypalnych (< 0,002 mm), słabo kwaśne (pH 5,6÷6,5) lub obojętne (pH > 6,5);
- gleby organiczno-mineralne i organiczne zawierające ponad 10% substancji organicznej, bez względu na pH.

Analiza specyjna metali ciężkich w glebie

Znaczenie analizy specyjnej

Powiązanie pierwiastków śladowych z frakcją glebową różni się w poszczególnych poziomach gleb w wyniku zmiennej stopnia ich zwierzchnia. Wskutek procesów glebowych następuje zróżnicowanie zawartości i form metali ciężkich pomiędzy poszczególnymi komponentami gleby, co wpływa na ich mobilność i przyswajalność. Oznaczanie metali ciężkich w glebie nie powinno sprowadzać się jedynie do stwierdzenia ich obecności i całkowitej ilościowej oceny zawartości pierwiastków, a coraz częściej wymagane jest określenie postaci, w jakiej dany pierwiastek występuje w badanym materiale. W nowoczesnych badaniach coraz większą rolę zaczyna odgrywać specjacja i analiza specyjna. Występowanie różnych chemicznych i fizycznych form danego pierwiastka w określonym badanym materiale nazywa się specjacją, a ich identyfikacja i określenie ilościowe jest przedmiotem badań analizy specyjnej [19].

Termin specjacja jest także używany dla nazywania szeregu różnorodnych analiz, począwszy od oznaczania dobrze zdefiniowanych form, takich jak na przykład stopień utlenienia pierwiastka lub związku metaloorganicznego, aż do operacyjnie zdefiniowanych trudności form pierwiastków (odnoszących się do procedur ekstrakcji), które są nazywane „biodostępnymi”, „mobilnymi” itd. formami pierwiastków [29].

Analiza sekwencyjna umożliwia oznaczanie składników w próbkach naturalnych, stwarza jednak szereg problemów, które analityk musi przezwyciężyć. Przede wszystkim specjacja dotyczy najczęściej składników występujących na poziomie zawartości śladowych, w dodatku oznaczane indywidualnie są jedynie częścią całkowitego stężenia danego pierwiastka, więc wykrywalność stosowanych metod analitycznych musi być o jeden, nawet dwa rzędy wielkości większa niż w przypadku klasycznej analizy.

Ważnym problemem jest nietrwałość i zmienność specjacji w czasie przechowywania próbek badanego materiału. Jest to szczególnie ważne w przypadku materiału biologicznego. Analityk musi liczyć się z możliwością zachodzenia procesów enzymatycznych, mikrobiologicznych, a także z ewentualnością utleniania tlenem z powietrza, wpływem temperatury i światła. Generalną

zasadą powinna być więc jak najszybsza analiza próbki po jej pobraniu [19].

Różnorodność eluentów i procedur ekstrakcyjnych jest tak duża, iż porównanie analityczne problemów ekologicznych, związanych z metalami ciężkimi, pomiędzy różnymi laboratoriami i krajami jest bardzo trudne. Uzyskiwane wyniki były definiowane przez oznaczenie ekstrahowalnych pierwiastków z zastosowaniem danej procedury, zatem ich znaczenie było zależne od tejże procedury.

Program Pomiarów i Testowania (MTP) przy Komisji Unii Europejskiej zapoczątkował projekt mający na celu usprawnienie i zatwierdzenie zharmonizowanych metod analitycznych do oznaczeń ekologicznych, dostarczenie norm i materiałów odniesienia w celu kontrolowania jakości tych metod oraz przygotowanie próbek o certyfikowanej zawartości ekstrahowalnych metali śladowych w glebie. MTP przyjął wspólne procedury ekstrakcji metali ciężkich z gleb mineralnych przy zastosowaniu jednego odczynnika oraz ekstrakcji sekwencyjnej dla osadów. W wyniku tego do wymywania z zastosowaniem jednego eluentu - Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, i Zn zatwierdzono następujące odczynniki: 0,43 M kwas octowy i 0,005 M EDTA dla gleb mineralnych. MTP zaadaptował i zatwierdził również schemat analizy sekwencyjnej (tab. 5).

Tabela 5. Schemat procedury analizy sekwencyjnej wg europejskiego programu standaryzacji EC Standard, Measurements and Testing [29]

Frakcja a 1	0,11 M CH ₃ COOH, 40 cm ³ /g próbki, wytrząsane przez noc w temp. 20°C
Frakcja a 2	0,1 M NH ₂ OH. HCl (doprowadzone do pH = 2 za pomocą HNO ₃), 40 cm ³ /g, próbki wytrząsane przez noc w temp. 20°C
Frakcja a 3	8,8 M H ₂ O ₂ (doprowadzone do pH = 2÷3 za pomocą HNO ₃), 10 cm ³ /g, próbki wytrząsane przez 1 h w temp. pokojowej, ponownie dodać 10 cm ³ /g próbki, wytrząsane przez 1 h w temp. 85°C, zredukować objętość do kilku cm ³ , dodać 1 M NH ₄ OOCCH ₃ (doprowadzone do pH = 2 za pomocą HNO ₃), 50 cm ³ /g próbki, wytrząsane przez noc w temp. 20°C

Typy specjacji

Ze względu na różnorodność układów naturalnych specjacja odnosić się będzie do odmiennych sytuacji i dlatego wyróżniamy:

- specjację szczegółową - pozwala na oznaczanie konkretnych indywidualów chemicznych, m.in. różniących się od pozostałych pewnymi właściwościami, np. toksycznością;
- specjację grupową - w której oznacza się sumę związków na danym stopniu utlenienia. Jest to uproszczona specjacja szczegółowa i stosuje się ją, gdy oznaczenie szczegółowe jest zbyt trudne;
- specjację operacyjną - polegającą na oznaczaniu i/lub wydzieleniu konkretnej grupy związków;
- specjację fizyczną - oddzielającą indywiduala występujące w różnej postaci fizycznej, np. postać rozpuszczoną od zawiesziny;

- specjację cytologiczną - polegającą na frakcjonowaniu próbki na poziomie subkomórkowym i oznaczaniu analitów technikami mikroanalizy o dużej rozdzielczości;
- specjację funkcjonalną - oznaczanie związków pierwiastków o określonej aktywności chemicznej lub biologicznej.

Badanie specjacji jest:

- specjacją funkcjonalną, gdy badamy glebę pod kątem biodostępności indywiduów występujących w glebie,
- specjacją operacyjną, gdy oznaczamy zawartość konkretnej grupy związków i stosujemy typowe operacje analityczne [19].

W badaniach specjacyjnych stosowanych do analizy metali ciężkich w glebach wykorzystywane są dwa podstawowe rodzaje postępowania:

- ekstrakcja jednorazowa - za pomocą roztworu symulującego naturalne warunki przechodzenia składników gleb do wód;
- ekstrakcja sekwencyjna - polegająca na kolejnej ekstrakcji roztworami o wzrastającej aktywności. Ostatnim etapem takiego postępowania jest całkowite rozdzielenie osadu, które spełnia rolę kontrolną w zestawieniu z oznaczoną całkowitą zawartością danego pierwiastka [19].

Ekstrakcja pojedyncza

Procedury ekstrakcyjne z zastosowaniem pojedynczego eluentu zostały zaprojektowane do rozpuszczania fazy, w której zawartość metali jest skorelowana z ich przyswajalnością dla roślin [30]. Stosuje się ją w badaniach nad urodzajnością i jakością zbóż, do określania niedoborów i nadmiarów pierwiastków w glebie, w badaniach fizykochemicznych zachowań pierwiastków w glebie, a także w celach pomiarowych. W mniejszym stopniu stosuje się ją do oznaczania metali ciężkich.

W tabeli 6 przedstawiono eluenty najpowszechniej używane w procedurach wymywania z zastosowaniem tylko jednego eluentu. Do ekstrakcji jednorazowej najczęściej stosuje się roztwory o odczynie obojętnym, roztwory kompleksujące lub o dużej sile jonowej, powodujące uwalnianie zaadsorbowanych składników.

Tabela 6. Najczęściej stosowane procedury ekstrakcji z zastosowaniem jednego eluentu [29]

Grupa eluentów	Typ i siła roztworu
Ekstrakcja kwasem	HNO ₃ 0,43÷2,0 M Woda królewska HCl 0,1÷1,0 M CH ₃ COOH 0,1 M HCl 0,05 M + H ₂ SO ₄ 0,0125 M
Reagenty chelatujące	EDTA 0,01÷0,05 M (przy różnym pH) DTPA 0,005÷0,1 M + TEA 0,1 M CaCl ₂ 0,01 M CH ₃ COOH 0,02 M NH ₄ F 0,015 M HNO ₃ 0,013 M EDTA 0,001 M
Roztwory buforowanych soli	NH ₄ OAc, CH ₃ COOH (pH = 7) 1,0 M NH ₄ OAc, CH ₃ COOH (pH = 4.8) 1,0 M

Roztwory niebuforowanych soli	CaCl ₂ 0,1 M CaCl ₂ 0,05 M CaCl ₂ 0,01 M NaNO ₃ 0,1 M NH ₄ NO ₃ 1,0 M AlCl ₃ 0,3 M BaCl ₂ 0,1 M
-------------------------------	---

Do grupy reagentów ekstrahujących, jakimi są kwasy, należą między innymi: kwas azotowy(V), kwas chlorowodorowy i kwas octowy. Kwas azotowy jest silnym roztworem ekstrakcyjnym, stosowanym do ekstrakcji wszystkich mikro- i makropierwiastków. Rozpuszcza częściowo metale związane z różnymi frakcjami, takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków Fe/Mn i materii organicznej. Kwas solny wymywa metale związane z różnymi frakcjami, takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków Fe/Mn i materii organicznej. Dla gleb zanieczyszczonych ekstrakcja tak silnym środkiem, jak 1 M HCl nie odzwierciedla faktycznego zagrożenia dla roślin. Przedstawicielem eluentów należących do kwasów organicznych jest kwas octowy. Odczynnik ten wymywa metale związane z frakcjami: wymienną, węglanową, tlenków Fe/Mn i materii organicznej. Jednakże procent wymycia metali jest znacznie mniejszy w porównaniu do eluentów będących kwasami nieorganicznymi [30].

Ekstrakcja sekwencyjna

Ekstrakcja sekwencyjna znalazła zastosowanie do oceny ilości metali w różnych „rezerwuarach”, z których metale mogą być uruchamiane podczas zmian chemicznych w glebie. Metoda ta dostarcza dokładniejszych informacji o ilości frakcji metali ciężkich w glebie oraz mobilności pierwiastków w profilu glebowym [31].

W analizie sekwencyjnej używa się serii ekstrahentów w ściśle określonej kolejności, a głównym założeniem jest przyjęcie, że biodostępność metali maleje wraz z każdym kolejnym krokiem metody, dlatego używa się coraz to bardziej aktywnych odczynników, a przy ekstrakcji zakłada się mechanizmy prostej rozpuszczalności w wodzie, wymiany jonowej, utleniania i redukcji, kompleksowania oraz roztwarzania mineralnych i organicznych komponentów gleby [20]. Ograniczona selektywność odczynników i wtórna redystrybucja pierwiastków między poszczególnymi fazami uważane są za najważniejsze wady metod ekstrakcji sekwencyjnej. Metody te nie są uniwersalne, dlatego ich wybór zawsze powinien być uzależniony od właściwości gleby.

Niewątpliwie jednak ekstrakcja sekwencyjna dostarcza nam ważnych informacji o ruchliwych i stabilnych frakcjach metali ciężkich w glebie, niezbędnych do przewidywania krótko- i długoterminowych zmian ruchliwości metali w glebach spowodowanych zmianami warunków środowiskowych (odczynu pH, potencjału redoks, przemian substancji organicznej i in.) i związanymi z tymi różnicami „nośnikami” poszczególnych form [20].

Jednym z najbardziej popularnych schematów tego typu ekstrakcji jest pięcioetapowa analiza zaproponowana przez Tessiera i współprac. [5], którzy rozróżnili pięć frakcji:

- Frakcja I. Metale wymienne - metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych, które w wyniku zmian składu jonowego wody, przesunięcia równowagi w układzie sorpcja-desorpcja mogą przejść do roztworu. Frakcja ekstrahowana w 1,0 mol/dm³ MgCl₂. Dostępna i stosunkowo ruchliwa.

żelaza i manganu w warunkach beztlenowych (redukujących), w wyniku redukcji żelaza i manganu może nastąpić rozpuszczenie gleby i przejście metali do roztworu. Frakcja ekstrahowana roztworem 0,04 mol/dm³ NH₄OH-HCl.

- Frakcja IV. Metale związane z materią organiczną - metale zaadsorbowane na powierzchni materii organicznej lub metale związane z tą materią. Są one chwilowo unieruchomione, jednak w wyniku naturalnie postępującej mineralizacji gleby z czasem muszą przejść do jednej z pozostałych frakcji. Frakcja ekstrahowana roztworem 0,02 mol/dm³ HNO₃ i H₂O₂ oraz 3,2 mol/dm³ roztworem octanu amonu (NH₄OAc) w 20% HNO₃.
- Frakcja V. Metale trwale związane z minerałami - metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów zarówno wtórnych, jak i pierwotnych. Są one trwale unieruchamiane i w warunkach naturalnych nie stanowią zagrożenia dla ekosystemu. Frakcja ekstrahowana w wodzie królewskiej [19].

Przedstawiona metoda Tessiera i współprac. ekstrakcji sekwencyjnej w wyodrębnionych operacyjnie frakcjach uwzględnia takie czynniki środowiskowe, jak: wilgotność, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, skład mineralny fazy stałej gleby oraz procentowy udział w niej substancji organicznej, wpływające na mobilność pierwiastków śladowych w glebie [31].

Literatura

- [1] Wyszowska J. i Kucharski J.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **492**, 435-442.
- [2] Baran S. i Turski R.: Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb. Wyd. Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin 1996.
- [3] Węglarzy K.: Biul. Inform., 2001, **39** (4), 83-94.
- [4] Chłopecka A.: Wpływ różnych związków kadmu, miedzi, ołowiu i cynku na formy tych metali w glebie oraz na ich zawartości w roślinach. Praca doktorska. IUNG, Puławy 1994.
- [5] Filipek T. i Domańska J.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 157-164.
- [6] Emsley J.: Chemia. Przewodnik po pierwiastkach. WN PWN, Warszawa 1997.
- [7] Mocek A.: Ekol. Techn., 2004, **12**(1), 3-10.
- [8] Korzeniowska J. i Stanisławska-Głubiak E.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **493**, 167-173.
- [9] Alloway B. J. i Ayres D. C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. WN PWN, Warszawa 1999.
- [10] Karczewska A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 275-279.
- [11] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN Warszawa 1999.
- [12] Kowalik P.: Ochrona środowiska glebowego. WN PWN, Warszawa 2001.
- Frakcja II. Metale związane z węglanami - metale występujące w formie węglanów lub współstrącane z węglanami. W wyniku zmniejszenia wartości pH następuje zachwianie równowagi węglanowej, co powoduje przejście metali do roztworu. Frakcja ekstrahowana roztworem 1,0 mol/dm³ octanu sodu (NaOAc).
- Frakcja III. Metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu - metale zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni wytrącających się uwodnionych tlenków
- [13] Zadroga B., Oleńczuk-Neyman K.: Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego. Aspekty geotechniczno-budowlane. Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
- [14] Koc J., Glińska-Lewczuk K. i SolarSKI K.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **493**, 159-166.
- [15] Drozd J., Licznar M. i Pisarek I.: Gleboznawstwo przewodnik do ćwiczeń dla studentów szkół wyższych. Wyd. skrytowe WSP. Opole 1992.
- [16] Właśniewski S.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **493**, 279-287.
- [17] Terelak H., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B. i Pietruch Cz.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski, Program badań i wyniki 1995 i 2000. Bibl. Monitor. Środow. PIOŚ, Warszawa 2002.
- [18] Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U. i Prusinkiewicz Z.: Badania ekologiczno-gleboznawcze. WN PWN, Warszawa 2004.
- [19] Kowalkowski T. i Buszewski B.: Ekol. Techn., 2002, **10**(1), 3-11.
- [20] Karczewska A.: Zesz. Nauk. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, 2002, **432**, 7-132.
- [21] Gąszczyk R., Muszyński P. i Szeremeta J.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 165-171.
- [22] Łabętowicz J. i Rutkowska B.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 343-349.
- [23] Karczewska A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 269-274.
- [24] Kocowicz A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 281-286.
- [25] Kucharski J., Hłasko A. i Wyszowska J.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2001, **476**, 173-180.
- [26] Bieszczad S. i Panek K.: Prace Komisji Nauk Rolniczych i Komisji Nauk Leśnych (Suplement), 1999, **87**, 233-237.
- [27] Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Nr 37, Warszawa, dnia 12 kwietnia 2002 r.
- [28] Sadowski S. i Placek E.: Chem. Inż. Ekol., 1996, **3**, 73-80.
- [29] Waclawek W. i Moćko A.: Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2000, **5** (1-2), 113-117.
- [30] Moćko A. i Waclawek W.: Arch. Ochr. Środow., 2004, **30** (3), 51-58.
- [31] Gworek B., Kwapisz J. i Jeske K.: Roczn. Glebozn., 2004, **55** (1), 143-152.