

JANINA NOWAK, BARBARA KURAN

## DYNAMIKA PRZEMIAN FLUORU W GLEBIE Z FORM ROZPUSZCZALNYCH DO NIEROZPUSZCZALNYCH W WODZIE (PRACA METODYCZNA)

Katedra Biochemii Akademii Rolniczej w Szczecinie

### WSTĘP

Naturalnym źródłem fluoru w glebie są minerały: fluoryt –  $\text{CaF}_2$ , fluoroapatyt –  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ , kryolit –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Dodatkowo gleba wzbogacana jest systematycznie w ten pierwiastek przez stosowanie nawozów fosforowych (np. superfosfat zawiera ok. 2% fluoru) [Chodań i in. 1980; Czuba 1996], oraz przez opady zawierające lotne związki fluoru ( $\text{F}_2$  i  $\text{SiF}_6$ ) wyemitowane do atmosfery głównie przez zakłady produkujące nawozy fosforowe i duże elektrownie uzyskujące energię w następstwie spalania węgla. W pobliżu zakładów emitujących fluor, opada rocznie około  $30 \text{ kg F} \cdot \text{ha}^{-1}$  [Kabata-Pendias 1974]. Zawartość fluoru w glebie waha się od ilości śladowych do  $700 \text{ mg F} \cdot \text{kg}^{-1}$ , przy czym w warstwach wierzchnich jest więcej tego pierwiastka niż w głębszych. Większa zawartość fluoru w glebie jest niepożądana, gdyż w środowisku kwaśnym fluor wpływa toksycznie na rozwój roślin. W środowisku o odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym mogą tworzyć się trudno rozpuszczalne związki fosforu z fluorem (fluoroapatyty). Fluor występuje w glebie w postaci związków chemicznych, które rozpuszczalne są w wodzie, kwasie nadchlorowym oraz w strukturach trudno rozpuszczalnych zawierających Al, Ca, Mg, Si i P. Fluor występujący w minerałach oznacza się metodą stapiania z alkaliami. Formy fluoru rozpuszczalne w wodzie oznacza się najczęściej metodą podaną przez Larsena i Widdowsona [1971], z kolei formy rozpuszczalne w kwasie nadchlorowym – metodą Halla [1968]. Formy rozpuszczalne w kwasie nadchlorowym – to fluoroapatyty i proste fluorki, uważane za dostępne dla roślin [Hall 1968]. W materiale biologicznym (w kościach) fluor oznacza się często zmodyfikowaną metodą opracowaną przez Ogońskiego i Samujło [1996].

Za cel pracy przyjęto:

1. Modyfikacje metod Larsena i Widdowsona [1971] oraz Ogońskiego i Samujło [1996] przygotowania ekstraktów glebowych do bezpośredniego oznaczania oby-

dwu form rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych fluoru, zapewniające jego maksymalny odzysk.

2. Zbadanie dynamiki przemian fluoru wprowadzonego do gleby z formy rozpuszczalnej w wodzie w formę nierozpuszczalną przy zastosowaniu zmodyfikowanych metod przygotowania ekstraktów glebowych.

## MATERIAŁ I METODY

Próby gleby do badań w warunkach laboratoryjnych pobrano z poziomu orno-próchnicznego (0–30 cm) czarnych ziem Równiny Gumienieckiej. Gleby te w poziomie Ap wykazują skład granulometryczny gliny lekkiej, pylastej, niską zawartość próchnicy (1,2–1,8%), odczyn słabo kwaśny lub obojętny. Zaliczane są przeważnie do II, IIIa i IIIb klasy bonitacyjnej gruntów orných [Bogda i in. 1990].

Do części ziemistych materiału glebowego wprowadzono roztwory wodne NaF odpowiadające dawkom fluoru: 100, 500 i 2000 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby oraz ustalające wilgotność gleby na poziomie 60% maksymalnej pojemności wodnej. Roztwory nanoszono na glebę powietrznie suchą przesianą przez sito o średnicy oczek 2 mm i po dokładnym jej wymieszaniu inkubowano w woreczkach foliowych, w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 20°C, utrzymując wilgotność gleby na stałym poziomie 60% maksymalnej pojemności wodnej. Kontrolę stanowiła gleba bez dodatku fluoru o tej samej wilgotności. Ilość fluoru i pH gleby oznaczono metodą potencjometryczną na aparacie pHmetr/jonometr ORION 920A z elektrodą jonoselektywną, w trzech powtórzeniach. Czułość metody wynosiła 10<sup>-6</sup> mola F.

W części I doświadczenia (modyfikacja metod) przeprowadzono:

- badanie wpływu czasu wytrząsania (2, 5, 10 i 24 h) prób glebowych z roztworem 0,01M CaCl<sub>2</sub> na ilość fluoru odzyskaną metodą Larsena i Widdowsona [1971] w przypadku wszystkich zastosowanych dawek; w metodzie Larsena i Widdowsona [1971] zalecany czas wytrząsania wynosi 16 h;
- ustalenie optymalnej ilości i proporcji 2 M HClO<sub>4</sub> w stosunku do naważki gleby w celu osiągnięcia maksymalnego odzysku fluoru.

Zastosowano następujące proporcje objętości 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg]: 2/10; 4/20; 10/50; 1/10; 2/20; 5/50; 10/250 i 5/250. Przy zastosowaniu powyższych proporcji ekstrakty glebowe inkubowano w temperaturze 70°C w czasie 5 h [Ogoński i Samujło 1996].

W części II doświadczenia (dynamika przemian form fluoru) przeprowadzono:

- badanie wpływu czasu poddania gleby działaniu roztworów NaF na ilość odzyskanego fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Larsena i Widdowsona [1971], tj. czasu wytrząsania skróconego do 10 h;
- badanie wpływu czasu działania roztworów NaF na glebę na odzysk fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub>, dla wyznaczonej w części I doświadczenia optymalnej proporcji 2 M HClO<sub>4</sub>/naważka gleby = 10/50 (modyfikacja metody Ogońskiego i Samujły [1996]).

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań odczynu gleby kontrolnej i gleby z wprowadzonym fluorem przedstawiono w tabeli 1.

Wprowadzenie do gleby sodu i fluoru (w formie NaF) zwiększyło pierwotnie odczyn gleby zarówno pH w H<sub>2</sub>O, jak i w 1M KCl. Obydwie wartości pH wzrastały w miarę podwyższania dawki fluoru w formie NaF i były najwyższe przy dawce 2000 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby. W tych warunkach (pH ≥ 7) mogą tworzyć się trudno rozpuszczalne związki fosforu z fluorem unieruchamiające fosfor [Chodań i in. 1980].

Wyniki badań z części I niniejszej pracy (modyfikacja metod) przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunkach 1 i 2.

W wyniku badań stwierdzono (tab. 2), że wzrost czasu wytrząsania od 2 do 10 h wpływa istotnie na stopień odzysku formy fluoru rozpuszczalnego w 0,01M CaCl<sub>2</sub> zastosowanego w dawkach 100 i 500 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby. Dalsze przedłużanie czasu wytrząsania do 24 h nie wpływa istotnie na zmianę wielkości odzysku tej formy fluoru. Przy dawce zdecydowanie wyższej – 2000 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby czas wytrząsania nie wpływa tak istotnie na wielkość odzysku, jakkolwiek dane z tabeli 2 wskazują również na optymalny czas – 10 h. Zatem można przyjąć dla wszystkich zastosowanych dawek optymalny czas wytrząsania 10 h.

Na rysunkach 1a i b oraz 2a i b przedstawiono zawartości w glebie formy fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> uzyskane przy proporcji 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg] zalecanej przez Ogońskiego i Samujło [1996] – 1/10 oraz w następujących kombinacjach: 2/10, 4/20, 10/50, 2/20, 5/50, 10/250, 5/250. Zastosowane kombinacje proporcji 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg] wpływają istotnie na zawartość fluoru w analizowanych próbkach glebowych (NIR<sub>0,05</sub>).

Najwyższe zawartości fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> przy wszystkich stosowanych dawkach uzyskano przy proporcji 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg]: 10/50.

Wyniki analiz z części II niniejszej pracy (dynamika przemian form fluoru) przedstawiono na rysunku 3 oraz w tabelach 3, 4 i 5.

TABELA 1. Odczyn badanych gleb w zerowym dniu ekspozycji

TABLE 1. pH of investigated soils in 0 day of exposition

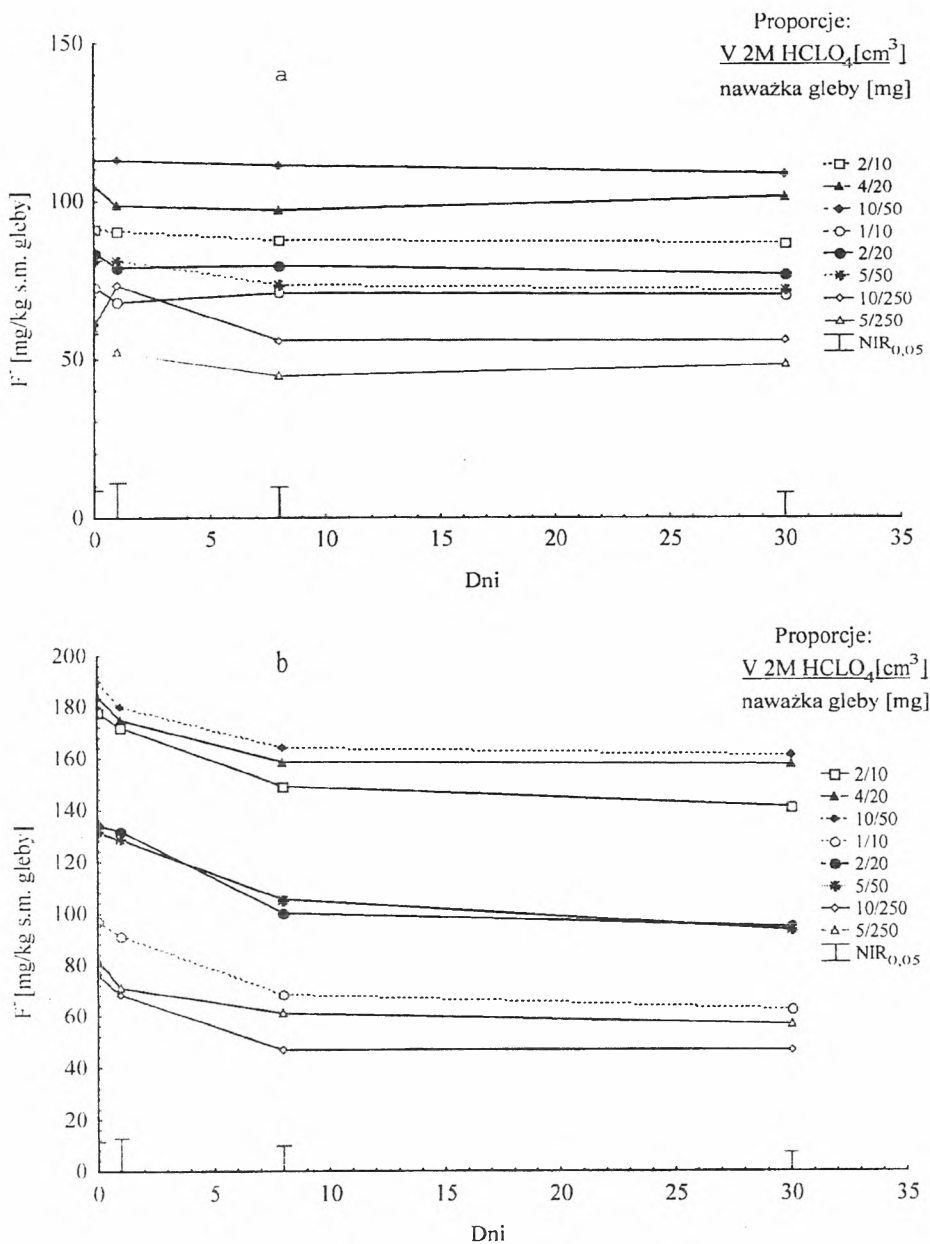
Zastosowane dawki fluoru w formie NaF [mgF · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby] Doses of fluorine as NaF [mgF · kg <sup>-1</sup> d.m. of soil]	pH	
	w H <sub>2</sub> O	w 1M KCl
0	7,60	7,30
100	7,80	7,30
500	8,00	7,50
2000	8,60	7,90

0 – kontrola – control

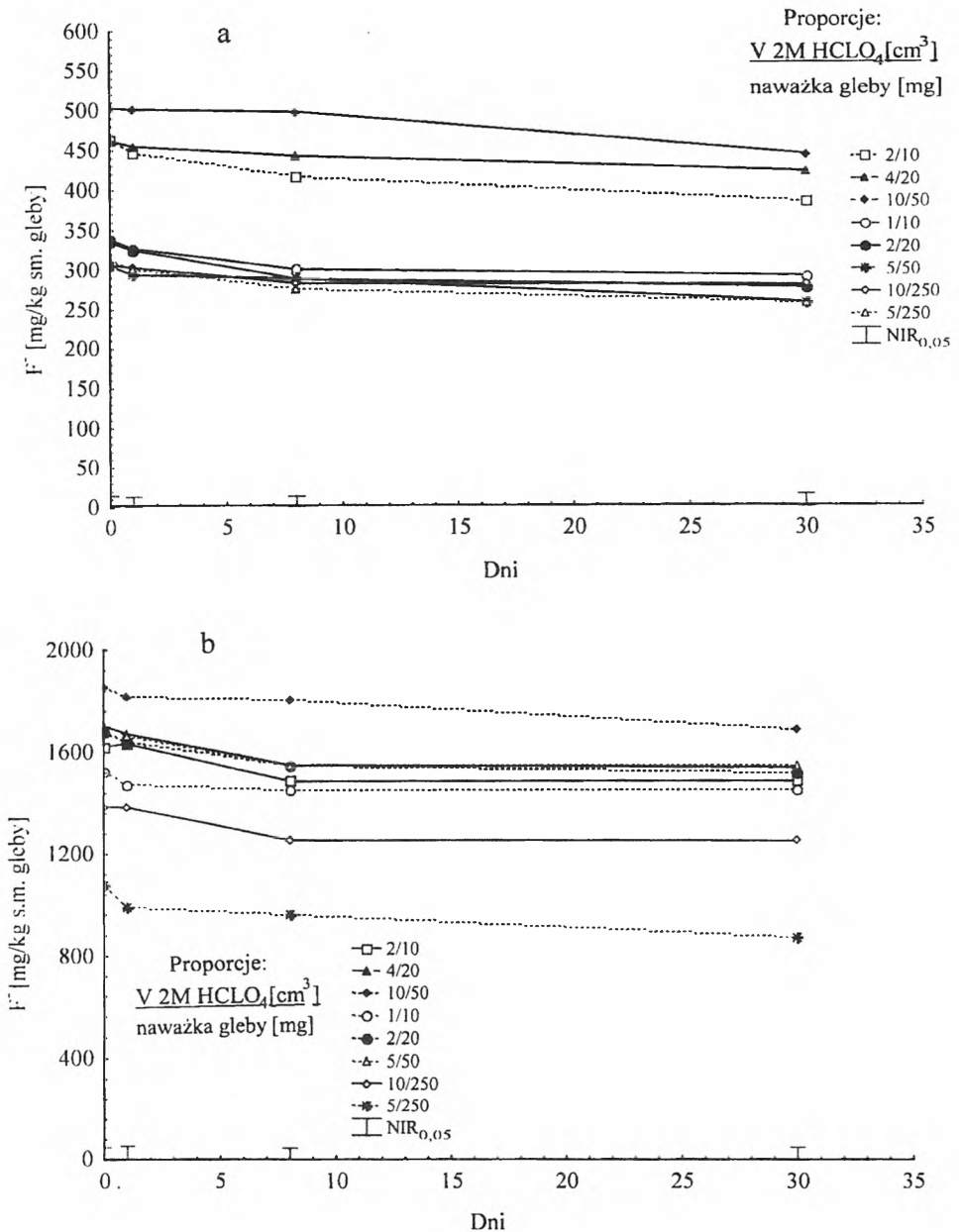
TABELA 2. Wpływ czasu wytrząsania gleby z 0,01M CaCl<sub>2</sub> na wynik analizy fluoru rozpuszczalnego

TABLE 2. Influence of shaking time of soil with 0.01 M CaCl<sub>2</sub> on results of soluble fluorine analysis

Czas wytrząsania Shaking time [h]	Zastosowane dawki fluoru w formie NaF [mg F <sup>-</sup> · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby] Doses of fluorine as NaF [mg F <sup>-</sup> · kg <sup>-1</sup> d.m. of soil]			
	kontrola control 0	100	500	2000
2	1,60	11,70	38,30	245,00
5	1,80	11,90	38,20	273,40
10	1,90	17,50	50,60	274,60
24	2,00	17,20	50,40	275,20
NIR <sub>0,05</sub>	0,16	0,76	0,73	31,52

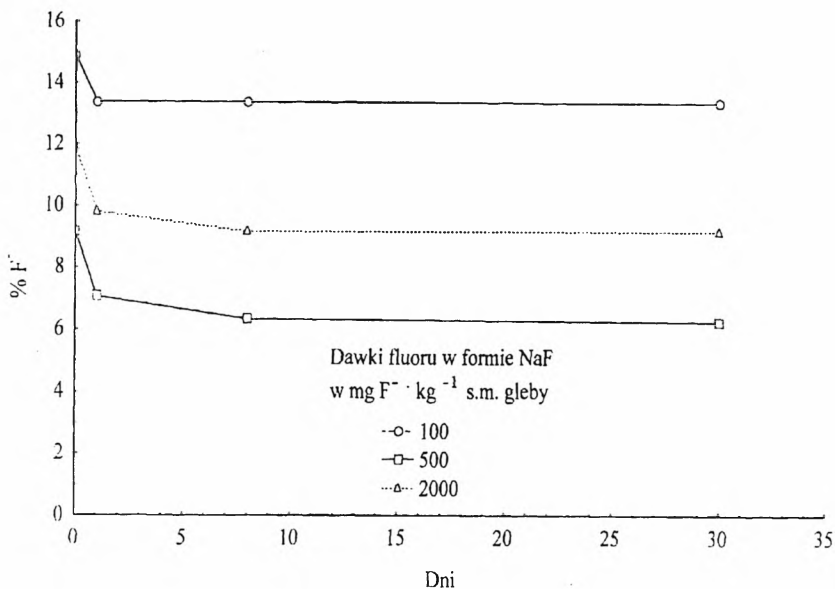


RYSUNEK 1. Zmiany zawartości fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> w zależności od proporcji: objętość kwasu:naważka gleby: a – kontrola 0, b – dawka 100 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby w formie NaF  
 FIGURE 1. Changes in time [days] of content of fluorine soluble in 2 M HClO<sub>4</sub> depending on ratio of acid volume to weighed amount of soil: a – control 0, b – dose 100 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> d.m. of soil as NaF



RYSUNEK 2. Zmiany zawartości fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> w zależności od proporcji: objętość kwasu : naważka gleby: a – dawka 500 mg F<sup>-</sup>·kg<sup>-1</sup> s.m. gleby w formie NaF, b – dawka 2000 mg F<sup>-</sup>·kg<sup>-1</sup> s.m. gleby w formie NaF

FIGURE 2. Changes in time [days] of content of fluorine soluble in 2 M HClO<sub>4</sub> depending on ratio of acid volume to weighed amount of soil: a – dose 500 mg F<sup>-</sup>·kg<sup>-1</sup> d.m. of soil as NaF, b – dose 2000 mg F<sup>-</sup>·kg<sup>-1</sup> d.m. of soil as NaF



RYSUNEK 3. Zmiany odzysku fluoru [%] rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub>  
 FIGURE 3. Changes in time [days] of recovery [%] of fluorine soluble in 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, doses as in Table 3

Rysunek 3 przedstawia zmiany odzysku fluoru [%] rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> w czasie działania na glebę zwiększających się dawek fluoru. Odzysk fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> obliczono przyjmując za 100% sumę fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> w glebie kontrolnej i dawki fluoru wprowadzonego. Ekstrakty glebowe były przygotowane zgodnie z modyfikacją metody Larsena i Widdowsona [1971], tj. w skróconym czasie wytrąsania 10 h. Bezpośrednio po dodaniu do gleby roztworu NaF w ilości 100 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby (I dawka) odzysk fluoru rozpuszczalnego w 0,01M CaCl<sub>2</sub> wynosił 14,9%, w ilości 500 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby (II dawka) – 9%, a w ilości 2000 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby (III dawka) – 12%. Po upływie 30 dni odzysk tej formy fluoru zmniejszył się i wynosił odpowiednio: 13, 6 i 9%.

TABELA 3. Zmiany zawartości fluoru rozpuszczalnego w 0,01M CaCl<sub>2</sub> w czasie działania na glebę różnych dawek fluoru  
 TABLE 3. Changes of content of fluorine soluble in 0.01 M CaCl<sub>2</sub> in time after application to soil of different fluorine doses

Czas [dni] Time [days]	Zastosowane dawki fluoru w formie NaF [mg F <sup>-</sup> · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby] Doses of fluorine as NaF [mg F <sup>-</sup> · kg <sup>-1</sup> d.m. of soil]			
	kontrola 0	100	500	2000
0	1,95	17,52	50,58	270,05
1	2,07	15,47	38,00	220,61
8	2,06	15,47	34,22	196,05
30	2,06	15,43	33,80	194,90
NIR <sub>0,05</sub>	0,20	0,75	2,50	23,13

TABELA 4. Odzysk [%] i odchylenie standardowe [SD] wyników analiz fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> w zależności od proporcji 2 M kwasu nadchlorowego do naważki gleby

TABLE 4. Recovered amount [%] and standard deviation (SD) of results of analysis of fluorine soluble in 2 M HClO<sub>4</sub> depending on ratio of 2 M HClO<sub>4</sub> volume to weighed amount of soil

Zastosowane dawki fluoru w formie NaF [mg F · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby] Fluorine doses as NaF [mg F · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby]	Proporcje – Ratio V 2M HClO <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> ] naważka s.m. gleby – weighed amount of soil [mg]	Dzień ekspozycji – Day of exposition							
		0		1		8		30	
		Odzysk [%]	SD [%]	Odzysk Recovery [%]	SD [%]	Odzysk Recovery [%]	SD [%]	Odzysk Recovery [%]	SD [%]
100	2/10	92,00	3,88	90,15	4,73	79,50	6,57	75,82	2,96
	4/20	89,89	2,09	88,05	3,16	80,40	1,94	78,40	2,88
	10/50	89,36	0,75	84,59	5,25	77,60	2,25	77,24	1,58
	1/10	55,95	10,12	54,54	10,37	40,00	5,79	37,00	9,99
	2/20	72,96	4,73	73,76	4,15	55,80	2,58	53,70	6,33
	5/50	72,40	7,37	71,02	3,15	60,69	8,67	55,56	1,68
	10/250	47,20	6,74	39,31	8,10	29,95	5,35	30,18	4,15
	5/250	51,20	10,58	46,62	13,31	42,09	3,00	38,19	4,80
	500	2/10	78,51	1,47	75,63	1,19	70,36	1,33	65,58
4/20		76,50	1,24	76,03	1,49	74,09	1,99	70,08	2,12
10/50		82,23	1,50	81,90	1,37	81,40	1,62	72,84	2,40
1/10		59,23	2,69	57,65	3,04	52,59	2,08	50,86	3,37
2/20		57,60	2,61	56,19	2,62	49,69	3,07	47,80	3,80
5/50		52,64	3,55	50,58	2,14	50,29	3,22	44,98	3,28
10/250		54,65	2,91	52,89	2,42	50,81	3,24	50,23	3,62
5/25		55,79	3,35	54,51	3,19	50,56	3,51	46,99	4,06
2000		2/10	77,60	1,83	78,12	1,53	71,16	1,43	71,13
	4/20	80,91	1,21	79,68	0,73	73,83	1,83	73,19	1,46
	10/50	87,73	1,36	85,90	1,57	85,47	1,29	79,96	1,76
	1/10	73,50	1,81	71,27	1,85	70,05	1,61	70,11	1,74
	2/20	80,39	1,63	79,06	1,81	79,51	1,43	73,04	2,06
	5/50	82,00	1,56	79,85	1,54	74,47	1,30	74,54	1,80
	10/250	67,27	1,78	66,75	1,81	60,92	2,41	60,77	1,92
	5/25	52,18	2,84	48,30	2,97	46,95	2,82	42,51	3,04

TABELA 5. Porównanie stopnia odzysku fluoru oznaczonego różnymi metodami (w 0 dniu ekspozycji)

TABLE 5. Comparison of recovery percentage of fluorine determined with different analytical methods (in 0 day of exposition)

Zastosowane dawki fluoru w formie NaF [mgF · kg <sup>-1</sup> s.m. gleby] Doses of fluorine as NaF [mgF · kg <sup>-1</sup> d.m. of soil]	Odzysk [%] fluoru rozpuszczalnego w Recovery [%] of fluorine soluble in		
	2 M HClO <sub>4</sub>		0,01 M CaCl <sub>2</sub>
	metoda „a” method „a”	metoda „b” method „b”	metoda „c” method „c”
100	55,95	89,36	14,9
500	59,23	82,23	9,18
2000	73,50	87,73	11,89

Wielkości NIR<sub>0,05</sub> (tab. 3) wskazują na istotne zmiany zawartości formy fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> przy dawce 100 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby pomiędzy zerowym i pierwszym dniem ekspozycji, przy dawkach 500 i 2000 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby między zerowym i ósmym dniem ekspozycji. Dalsze zwiększanie czasu działania na glebę różnych dawek fluoru w postaci NaF nie powoduje istotnych zmian zawartości form fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub>.

W tabeli 4 przedstawiono odzysk [%] i odchylenia standardowe [%] zawartości fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> w zależności od zastosowanej w procesie ekstrakcji proporcji: objętość 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg]. Odzysk fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> obliczono przyjmując za 100% sumę: fluoru rozpuszczalnego w 2 M HClO<sub>4</sub> w glebie kontrolnej i dawki fluoru wprowadzonego. Najwyższe wartości odzysku wprowadzonego fluoru osiągnięto dla proporcji 10/50 dla wszystkich dawek i we wszystkich dniach ekspozycji (wyjątek – dawka 100 mg F<sup>-</sup> · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby w zerowym dniu ekspozycji).

W tabeli 5 przedstawiono porównanie stopnia odzysku obu form fluoru w zerowym dniu ekspozycji dla poszczególnych dawek fluoru. W kolumnie „a” podano wartości uzyskane metodą Ogońskiego i Samujły [1996], w kolumnie „b” – wg zmodyfikowanej metody Ogońskiego i Samujły [1996], tj. dla proporcji 2 M HClO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] do naważki gleby [mg] jak 10/50, przy której osiągnięto maksymalny odzysk fluoru. W kolumnie „c” podano odzysk fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> dla ekstraktów glebowych uzyskanych według zmodyfikowanej metody Larsena i Widdowsona [1971], tj. w skróconym czasie wytrząsania 10 h.

## WAŻNIEJSZE WYNIKI I WNIOSKI

Uzyskane z przeprowadzonych badań w zakresie sprawdzenia metod oznaczania rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych form fluoru w glebie wyniki można sformułować następująco:

1. Optymalny czas ekstrakcji z gleby fluoru rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl<sub>2</sub> wynosi 10 h.
2. Najwyższy odzysk fluoru rozpuszczalnego w HClO<sub>4</sub> osiągnięto w doświadczalnym okresie przy proporcji 10 cm<sup>3</sup> 2 M HClO<sub>4</sub> na 50 mg gleby.



3. Fluor wprowadzony do gleby w formie rozpuszczalnej w wodzie pozostaje w takiej formie tylko w 9–15% (rozpuszczalny w 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ), przy czym ilość ta maleje w miarę upływu czasu (zwłaszcza w pierwszym dniu).
4. Odzysk fluoru rozpuszczalnego w 2M  $\text{HClO}_4$  nieznacznie maleje w miarę upływu czasu działania roztworu  $\text{NaF}$  na glebę.

## LITERATURA

- BOGDA A., CHODAK T., NIEDŹWIECKIE. 1990: Niektóre właściwości i skład mineralogiczny gleb Równiny Gumienieckiej. *Rocz. Gleb.*, **41**, 3/4: 179–191.
- CHODAŃ J., GRZESIUK W., MIROWSKI Z. 1980: Zarys gleboznawstwa i chemii rolnej. PWN, 263.
- CZUBA R., 1996: Nawożenie mineralne roślin uprawnych. Zakłady Chemiczne Police.
- HALL R. J. 1968: Observation on the distribution and determination of fluorine compounds in biological materials, including soils. *Analyst*. **93**: 461–468.
- KABATA-PENDIAS A. 1974: Pierwiastki śladowe w środowisku, 222–226.
- LARSEN S., WIDDOWSON A.E., 1971: Soil fluorine. *J. of Soil Sci.* **22**, 2: 210–221.
- OGOŃSKI T., SAMUJŁO D., 1996: Metabolizm fluoru 96. Analityka związków fluoru. Metody stosowane w analityce fluoru. Szczecin: 11–14.

Janina Nowak, Barbara Kuran

## THE DYNAMICS OF FLUORINE TRANSFORMATIONS IN SOIL FROM WATER SOLUBLE TO INSOLUBLE FORMS

Department of Biochemistry, Agricultural University of Szczecin

### SUMMARY

Investigations about modification of analytical methods allowing determination of fluorine soluble in 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{HClO}_4$  were undertaken. Simultaneously, the dynamics of the transformations of this element after soil application from water soluble to insoluble forms was examined. The optimal time for extraction from soil of soluble in 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  fluorine is 10 hours. Maximal recovery was obtained by using of 10 cm<sup>3</sup> 2 M  $\text{HClO}_4$ , for extracting 50 g of the soil. After application to soil, about 9–15% of the total amount of fluorine remains in soluble form, the rest is converting in an insoluble form.

*Praca wpłynęła do redakcji we wrześniu 1999 r.*

*Dr hab. Janina Nowak prof. nadzw.*

*Katedra Biochemii Akademii Rolniczej w Szczecinie*

*71-434 Szczecin, Słowackiego 17*

