

IZABELLA JACKOWSKA, MONIKA BOJANOWSKA

BADANIA NAD FORMAMI I ROZPUSZCZALNOŚCIĄ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE LESSOWEJ

Katedra Chemii, Akademia Rolnicza w Lublinie

WSTĘP

Dotychczasowe zainteresowania niektórych badaczy koncentrowały się na nadmiernych zawartościach metali ciężkich w glebie i roślinach [Borowiec i in. 1989; Pawłowski, Kozak 1989]. Jednak wbrew upowszechnianej w kraju opinii, w Polsce nie występuje zanieczyszczenie gleb pierwiastkami śladowymi na dużych obszarach. Dudka [1989], Kabata-Pendias [1980], Terelak i in. [1995] na podstawie swoich wieloletnich badań stwierdzają, że w Polsce przeważają jeszcze gleby o prawie nienaruszonych proporcjach zawartości pierwiastków, a w tym przede wszystkim metali śladowych. Przekroczenie ich zawartości ponad dopuszczalną granicę autorzy ci stwierdzają jedynie w glebach dużych aglomeracji miejskich oraz w glebach regionów przemysłowych. Natomiast problem stanowi zakwaszenie gleb powodujące chemiczną degradację, co podnoszą w swoich badaniach Fotyma i Gosek [1993], Gliński [1987], Jackowska [1996], Mazur [1993], Muranyi [1987], Pollo [1993], Siuta [1993], Turski [1993].

Celem podjętych badań było uzyskanie obrazu uruchamiania maksymalnych ilości kationów wybranych metali w materiale glebowym pod wpływem zastosowanych roztworów. Może to dać podstawę do przewidywania nieuniknionych i możliwych uwarunkowań modyfikacji środowiska oraz prognozowania działań rekultywacyjnych.

METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej obejmowały:

- 1) oznaczenie całkowitej zawartości metali w materiale glebowym,
- 2) wykonanie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej badanych metali,
- 3) oznaczenie ilości uruchomionych jonów metali: Co, Cr, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mn i Fe w materiale glebowym za pomocą wody redestylowanej, 0,01, 0,1, 0,5 i 1 M HCl w 20°C po 1, 7, 30, 60 i 90 dniach.

Próbki do badań pobrano z profilu gleby płowej wytworzonej z lessu, typowej dla obszaru Wyżyny Lubelskiej [Turski, Słowińska-Jurkiewicz 1994]. Wybór lessu dawał szansę porównania procesów zachodzących w materiale granulome-

trycznym i mineralogicznym względnie jednorodnym, a jednocześnie będącym skałą macierzystą dla znacznego procentu gleb w Polsce i świecie. Próbkę wziętą z poziomu akumulacyjnego A_p (0–20 cm) nazwano w uproszczeniu próbką 1. Równolegle pobrano również glebę z poziomu C (160–190 cm), która stanowiła próbkę 2. Taki dobór próbek pozwala na porównanie zmienności badanych procesów w materiale glebowym przy obecności związków próchnicznych i bez ich udziału, a przy eliminacji wpływu $CaCO_3$.

Dobór stężenia HCl od 0,01 do 1 M obrazuje zmiany mogące zachodzić w glebie – od lekkiego zakwaszenia, np. kwaśnym opadem, aż do totalnej degradacji gleby. Degradacja totalna nie ma wprawdzie charakteru masowego, ale ma istotne znaczenie lokalne, zwłaszcza podczas coraz częstszych awaryjnych wpływów z ruchomych i stacjonarnych zbiorników kwasów i kwasotwórczych gazów oraz wysypów kwasotwórczych substancji. Charakterystykę materiału glebowego podano w tabeli 1.

Powietrznie suchą próbkę przesiano przez sito 1 mm. Całkowitą zawartość metali oznaczano po roztwarzaniu próbek glebowych na mokro mieszaniną spektralnie czystych stężonych kwasów HF, HNO_3 i $HClO_4$ w proporcji objętościowej 4:3:1. Jako układ odniesienia zastosowano wzorce firmy Merck. Pomiary analityczne wykonano na spektrofotometrze absorpcji atomowej Philips PU-9100X przy zastosowaniu atomizacji płomieniowej i bezpłomieniowej [Pinta 1977].

0,1 kg próbki glebowej traktowano 0,1 dm³ wody redestylowanej i taką samą ilością wodnych roztworów 0,01, 0,1, 0,5 i 1 M HCl. Szczelnie zamknięte w zlewkach z polipropylenu próbki inkubowano w temperaturze 20°C w czasie: 1, 7, 30, 60 i 90 dni. Każdą próbkę glebową, dla której minął okres inkubacji, wymieszano, odwirowano i przesączono. W przesączu oznaczono zawartość metali, posługując się techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiary wykonywano trzykrotnie z końcowym uśrednieniem wartości. W każdej próbce glebowej przeprowadzono 2 serie pomiarów. Pomiar zawartości metali ciężkich w roztworach wykonywano na atomowym spektrofotometrze absorpcyjnym AAS-1 produkcji Carl Zeiss-Jena, stosując odpowiednie lampy z katodami wewnętrznymi. Wykorzystano linie analityczne podane w zestawieniu:

	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
[nm]	248,3	279,5	233,0	240,8	324,8	357,9	213,9	217,0	228,8

Rozkład frakcyjny metali w próbkach glebowych wykonano wg procedury Tessiera i in. [1979].

Do rozważań wybrano te ilości uruchomionych jonów metalu, które w czasie eksperymentu (tj. w okresie do 3 miesięcy) były największe. Określono procen-

TABELA 1. Charakterystyka materiału glebowego użytego w doświadczeniu
TABLE 1. Characteristics of the soil material used in experiment

Próbka Sample	Procent frakcji granulometrycznych [mm] Percentage of granulometric fractions [mm]				Próchnica Humus	pH		Pow. wł. Specific area
	1,0–0,1	0,1–0,02	0,02–0,002	<0,002		[%]	H ₂ O	
1	1	63	27	9	2,13	4,8	4,3	24
2	0,5	63,5	24	12	0	6,8	5,4	19

towy udział frakcji metalu w tych ilościach. Za 100% przyjęto ilości metali zawarte w poszczególnych frakcjach w próbkach 1. i 2. (tab. 2).

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Wyniki analizy całkowitej zawartości metali w próbkach glebowych oraz analizy sekwencyjnej określającej zawartość metali w poszczególnych frakcjach chemicznych przedstawiono w tabeli 2, w której:

- F₁ – wymienna frakcja metali, w której metale związane są wymiennie na cząsteczkach gleby; dostępna i stosunkowo ruchliwa;
- F₂ – węglanowa frakcja metali, zawierająca metale strącone z węglanami, siarczanami, fosforanami; raczej stabilna, ulega uruchomieniu przy spadku pH;
- F₃ – frakcja tlenków Fe, Mn, Al, w której metale są zasorbowane na tlenkach lub strącane z tlenkami i wodorotlenkami Fe, Mn i Al; stabilna, ulega uruchomieniu w warunkach redukcyjnych;
- F₄ – organiczna frakcja metali, zawierająca metale związane z substancją organiczną gleby i siarczkami; stabilna, ulega uruchomieniu w warunkach redukcyjnych;
- F₅ – pozostałość, czyli frakcja metali związanych z siecią krystaliczną minerałów pierwotnych i wtórnych; bardzo stabilna i niedostępna dla roślin.

Ogólne zawartości metali ciężkich w próbkach glebowych mieszczą się w granicach średnich ich zawartości w wierzchnich poziomach gleb Polski [Dudka 1989].

Próbka 1. – poziom A charakteryzuje się większymi zawartościami badanych metali (z wyjątkiem Cu) niż próbka 2. Największa ilość miedzi była związana w frakcji F₁ stosunkowo ruchliwej, wymiennej. Dominująca ilość kadmu w tej próbce występowała w bardziej stabilnej frakcji F₂ węglanowej. Największa ilość metali Fe, Mn, Co i Ni w próbce 1. była zasorbowana przez tlenki lub strącona z tlenkami i wodorotlenkami Fe, Mn i Al we frakcji F₃. Natomiast Pb i Cr w największych ilościach związany był z frakcją F₅.

W próbce 2. C – skała macierzysta dominującą zawartość Cu i Cd stwierdzono we frakcji F₂. We frakcji F₃ dominowały Mn, Fe i Co, a we frakcji F₅ – Zn, Pb i Cr. Procentowy udział poszczególnych frakcji metali w całkowitej zawartości metalu przedstawiono na rysunku 1. Udział metali w poszczególnych frakcjach kształtował się następująco:

próbka 1.	próbka 2.
F ₁ : Cu>Cd>Zn>Co>Mn>Pb>Ni>Fe>Cr	Cu>Cd>Co>Mn>Zn>Ni>Fe>Cr>Pb
F ₂ : Fe>Ni>Co>Cd>Cu>Pb>Mn>Zn>Cr	Cd>Cu>Pb>Fe>Ni>Co>Zn>Mn>Cr
F ₃ : Mn>Fe>Ni>Co>Zn>Cd>Cu>Pb>Cr	Mn>Fe>Ni>Co>Cu>Cd>Zn>Pb>Cr
F ₄ : Cd>Pb>Zn>Cu>Co>Mn>Ni>Fe>Cr	
F ₅ : Cr>Pb>Zn>Cd>Co>Ni>Fe>Mn>Cu	Cr>Pb>Zn>Co>Ni>Cd>Fe>Mn>Cu

Wyniki badań przedstawiono w formie procentowego udziału frakcji metalu w maksymalnie uruchomionych ilościach pierwiastków (tab. 3).

W próbce 1. i 2. woda redestylowana uruchomiła jony Ni, Zn i Pb, a w próbce 1. tylko Mn, Fe i Cr. Natomiast jony Cd, Co i Cr nie zostały uruchomione. Użyte roztwory HCl nie doprowadziły do uruchomienia jonów Fe, Ni, Cr, Cu i Pb ze wszystkich frakcji metalu w 100% ilości, a więc całej ich zawartości w próbce 1.

TABELA 2. Specjacja metali w próbkach glebowych [mg/kg]
 TABLE 2. Metal speciation in the soil samples [mg/kg]

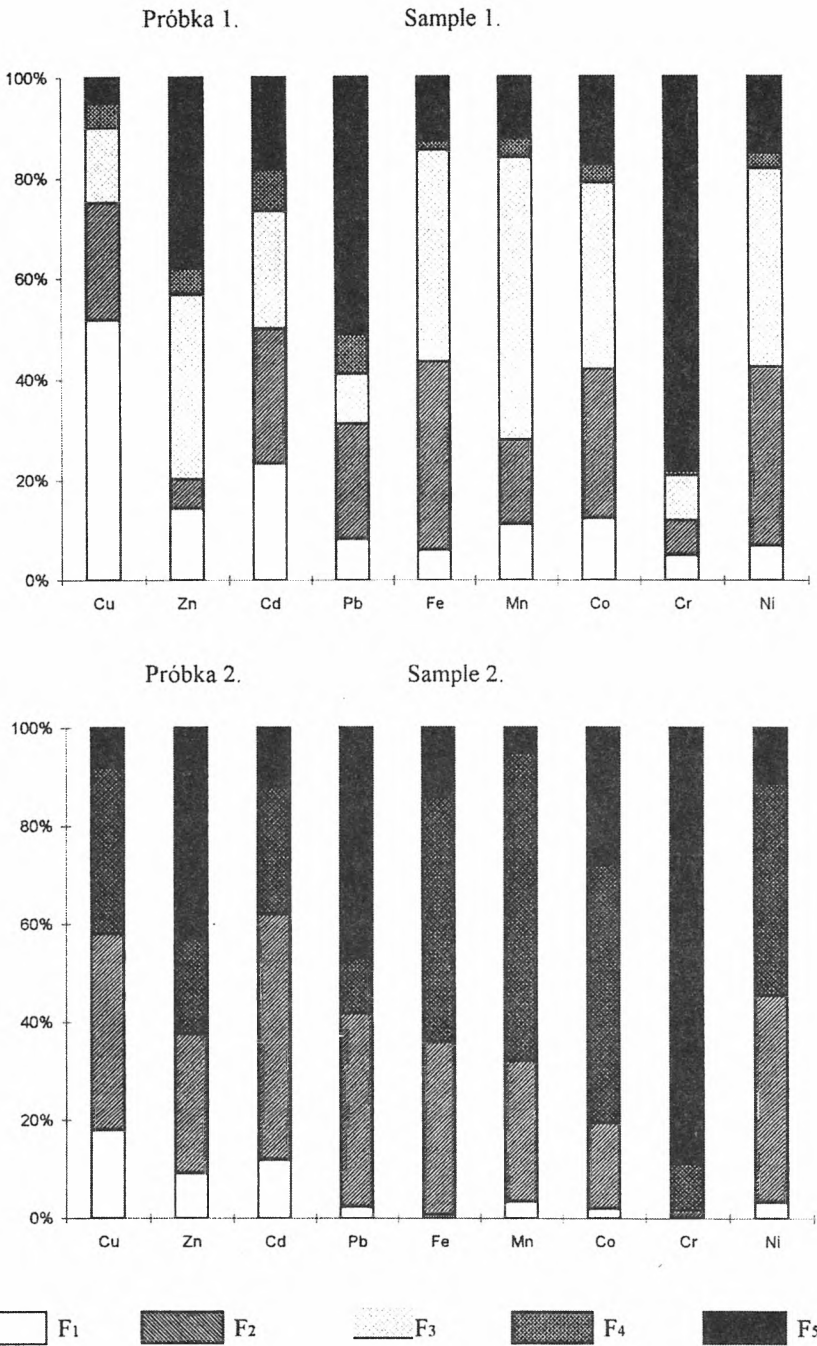
Frakcja metalu Metal fraction	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Co	Cr	Ni
Próbka 1. – Sample 1.									
Wymienna F1 Exchangeable	3,1	5	0,14	5,3	420	33,3	1	1,6	1,1
Węglanowa F2 Carbonate	1,4	2,1	0,16	15	2632	51	2,4	2,2	5,7
Tlenków Fe, Mn F3 Fe, Mn oxides	0,9	12,8	0,14	6,4	2940	168	3	2,9	6,3
Organiczna F4 Organic	0,3	1,8	0,05	5,1	133	11,4	0,3	0,3	0,5
Pozostałość F5 Remaining	0,3	13,3	0,11	33,2	875	36,3	1,4	25	2,4
Zawartość całkowita Total content	6	35	0,6	65	7000	300	8,1	32	16
Próbka 2. – Sample 2.									
Wymienna F1 Exchangeable	1,8	2,7	0,06	0,7	4,6	8,4	0,06	0	0,5
Węglanowa F2 Carbonate	4	8,3	0,25	11,7	225,9	69,2	0,54	0,4	6,3
Tlenków Fe, Mn F3 Fe, Mn oxides	3,4	5,6	0,13	3,3	319,3	150	1,64	2,4	6,5
Organiczna F4 Organic	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pozostałość F5 Remaining	0,8	12,6	0,06	14	90,2	12,4	0,86	22,6	1,7
Zawartość całkowita Total content	10,1	29,2	0,5	29,8	640	240	3,1	25,4	15

i 2. Uruchomienie całej zawartości Mn w próbkach uzyskano po użyciu HCl już o stężeniu 0,01 M, a Zn – 0,5 M. Inaczej przebiegało uruchamianie Cd. W próbce 1. całą zawartość Cd uruchomiono po zastosowaniu 0,5 M HCl, natomiast w próbce 2. HCl nawet o stężeniu 1 M nie uruchomił całej jego zawartości. Z kolei kwas solny o stężeniu 1 M uruchomił całą ilość Co tylko w próbce 2.

Nie stwierdzono zależności między próbką 1. i próbką 2. a ilością uruchomionych jonów metali po zastosowaniu H₂O, 0,01 i 0,1 M HCl. Tylko cztery spośród oznaczanych jonów metali – Cu, Cr, Co i Fe – wykazały zależność uruchamiania od właściwości materiału glebowego (przy obecności związków próchnicznych i bez ich udziału) po użyciu 0,5 i 1 M HCl.

Użyte do badań próbki glebowe charakteryzuje odmienny obraz zmian poszczególnych frakcji metali. Pokazano, jak po zastosowaniu wodnych roztworów HCl uruchomione są maksymalne ilości metali z kolejnych frakcji chemicznych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że metale związane z frakcją organiczną oraz frakcją tlenków Fe i Mn są bardziej mobilne w opisanych warunkach. Przy silnym zakwaszeniu nawet niskie stężenie badanych metali może być groźne ze względu na duży udział form rozpuszczalnych.



RYSUNEK 1. Procentowy udział poszczególnych frakcji metali w całkowitej ich zawartości
 FIGURE 1. Percentage of metal fraction in the total metal content

TABELA 3. Procentowy udział frakcji badanych metali w maksymalnie uruchomionych ilościach tego pierwiastka

TABLE 3. Percentage of metal fraction in maximum mobilised amounts of the element

Stężenie HCl Concentration HCl	Metal	Próbka 1. – Sample 1.						Próbka 2. – Sample 2.				
		Frakcja – Fraction [%]						F1	F2	F3	F5	Ra- zem Total
		F1	F2	F3	F4	F5	Ra- zem Total					
H ₂ O	Mn	10,9					1,2					0
0,01 M		100	88,6				26,2	3,4				0,1
0,1 M		100	100	100	100	100	100	100	11,6			6,8
0,5 M		100	100	100	100	100	100	100	100	100	91,5	89,5
1 M		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ O	Fe	2,23					0,13					0
0,01 M		2,54					0,15					0
0,1 M		6,97					0,41	0,58				0,04
0,5 M		100	73,4				33,58	100	57			20,83
1 M		100	100	63,3			70,17	100	100	89,7		80,78
H ₂ O	Cd						0					0
0,01 M		94,3					22	100	6			15
0,1 M		100	100	100	100	47,3	90,33	100	36,4			30,2
0,5 M		100	100	100	100	65,5	93,67	100	100	14,6		65,8
1 M		100	100	100	100	100	100	100	100	80		82,8
H ₂ O	Zn	3,16					0,45	2,74				0,25
0,01 M		12,8					1,83	9,67				0,89
0,1 M		100	100	100	100	98,5	99,43	53,9				4,98
0,5 M		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1 M		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ O	Co						0					0
0,01 M							0					0
0,1 M		100	51				27,47	100	56,7			11,81
0,5 M		100	100	16,5			48,09	100	100	100	95,5	98,74
1 M		100	100	50,3			60,22	100	100	100	100	100
H ₂ O	Ni	60,7					4,18	100	18,7			11,2
0,01 M		91,4					6,28	100	18,7			11,2
0,1 M		100	22,1				14,75	100	40,3			20,27
0,5 M		100	100	0,46			42,68	100	100	0,45		45,53
1 M		100	100	27,4			53,3	100	100	70,9		76,07
H ₂ O	Cr						0					0
0,01 M							0					0
0,1 M							0					0
0,5 M		100	64,6				9,44	100	100	1,12		12,02
1 M		100	100	51,3			16,29	100	100	18,1		27,15
H ₂ O	Cu	2					1,03					0
0,01 M							0					0
0,1 M		25,8					13,33	5				8,91
0,5 M		100	41,4				61,28	100	4,28			19,51
1 M		100	60,1				65,68	100	84,9			51,43
H ₂ O	Pb	11,8					0,96	00	11,4			6,81
0,01 M		17,7					1,45	100	3,19			3,6
0,1 M		59,3					4,83	100	8,66			5,75
0,5 M		100	51,2				19,97	100	37,2			16,95
1 M		100	60,7				22,17	100	60,6			26,14

W literaturze naukowej poglądy na temat uruchamiania pierwiastków śladowych w glebie oraz ich przemieszczania się w profilach glebowych są dość rozbieżne. Między innymi niektórzy autorzy [McGrath, Lane 1989; Williams i in. 1987] są zdania, że pierwiastki chemiczne nawet w warunkach znacznego ich nagromadzenia w glebie np. w formie osadów ściekowych nie przemieszczają się prawie zupełnie poniżej warstwy ornej. Inni autorzy stwierdzają natomiast, że pewne ilości pierwiastków śladowych mogą być transportowane nawet do wód podziemnych [Chałubińska i in. 1980; Ręczyńska-Dutka 1991; Ruszkowska i in. 1995; Sykut 1993]. Uzyskane wyniki dotyczące uruchamiania jonów badanych metali charakteryzują się dużą zmiennością. Pokazują również, że tylko szczegółowa znajomość warunków doświadczeń może dać właściwe informacje o uruchomionych jonach metali w glebie. To z kolei umożliwi przewidywanie wystąpienia nadmiaru lub niedoboru jonów metali ciężkich, a w związku z tym prognozowanie działań rekultywacyjnych.

WNIOSKI

1. Zastosowanie metody ekstrakcji sekwencyjnej metali ciężkich wykazało, że gleba lessowa zawiera bardzo niskie zawartości frakcji najbardziej mobilnych, z wyjątkiem Cu.
2. Małe zakwaszenie gleby lessowej (0,01 M HCl) nie uruchomiło jonów Co, Cr i Cu oraz jonów Fe w próbce nie zawierającej związków próchnicznych.
3. Większe zakwaszenie (0,1 M HCl) gleby lessowej nie uruchomiło tylko jonów Cr. Natomiast silne zakwaszenie (1 M HCl) nie spowodowało uruchomienia całej zawartości jonów Fe, Ni, Cr, Cu i Pb.

LITERATURA

- BOROWIEC J., BARAN S., TURSKI R. 1989: Akumulacja Pb, Zn, Cd i Cr w poszczególnych frakcjach mechanicznych gleb zanieczyszczonych pyłami huty cynku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **325**: 61–69.
- CHAŁUBIŃSKA A., JAWORSKA M., ROMAN J. 1980: Pierwiastki śladowe w wodach podziemnych okolic Warszawy i Redy. *Mat. II Kraj. Konf. Wpływ zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi i siarką na przyrodnicze warunki rolnictwa.* IUNG Puławy, II: 101–106.
- DUDKA S. 1989: Naturalne zawartości kadmu i cynku w glebach Polski i w wybranych roślinach jednoliściennych. *Pam. Puł.* **95**: 207–214.
- FOTYMA M., GOSEK S. 1993: Sposoby zapobiegania zakwaszeniu i degradacji chemicznej gleb. *Symp. nauk. „Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb”.* Wyd. AR Lublin: 81–93.
- GLIŃSKI J. 1987: Problems of soil degradation in Poland. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **344**: 7–15.
- JACKOWSKA I. 1996: Mobilization of heavy metals from soils by acidification. *Environ. Sci. Research* **51**: 337–343.
- KABATA-PENDIAS A. 1980: Heavy metals sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. *Mineralogia Polonica* **11**, 2: 3–13.
- MAZUR T. 1993: Nawożenie jako czynnik zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo. *Symp. nauk. „Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb”.* Wyd. AR Lublin: 19–26.
- McGRATH S., LANE P.W. 1989: An explanation for the apparent with sewage sludge. *Environ. Pollution* **60**: 235–256.
- MURANYI A. 1987: Soil acidification and the soil properties. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **344**: 123–126.

- PINTA M. 1977: Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej. PWN, Warszawa.
- POLLO I. 1993: Przemysł chemiczny a środowisko – wybrane problemy. Mat. konf., „Chemia w ochronie środowiska”. Wyd. PL Lublin: 133–145.
- PAWŁOWSKI L., KOZAK Z. 1989: Raport-ekspertyza pt. „Chemiczne zagrożenia środowiska w Polsce”. *Wiad. Chem.* **38**: 451–497.
- RĘCZYŃSKA-DUTKA M. 1991: Modification of heavy metals concentrations in ground waters by the soil profile. *Pol. Arch. Hydrob.* **3/4**: 347–359.
- RUSZKOWSKA M., KUSIO M., SYKUT S. 1995: Zawartość pierwiastków śladowych w przesączach glebowych i wodach opadowych w warunkach doświadczenia lizymetrycznego. *Prace Instytutów i Lab. Badawczych Przem. Spoż.* Warszawa, **50**: 55–64.
- SYKUT S. 1993: Dynamika procesu wymywania składników mineralnych z gleb w doświadczeniu lizymetrycznym. II Kationy. *Pam. Puł.* **103**: 37–56.
- SIUTA J. 1993: Chemiczna degradacja gleb i roślin. Mat. konf. „Chemia w ochronie środowiska”. Wyd. PL Lublin: 55–91.
- TERELAK H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZYŃSKA K. 1995: Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz ich zanieczyszczenie tymi składnikami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **418**: 45–60.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G., BISSON M. 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**: 844–851.
- TURSKI R. 1993: Przyrodnicze aspekty zakwaszenia gleb w Polsce. Symp. nauk. „Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb”. Wyd. AR Lublin: 9–17.
- TURSKI R., SŁOWIŃSKA-JURKIEWICZ A. 1994: Gleby wytworzone z lessów. Wyd. LTN.
- WILLIAMS D.E., VLAMIS J., PUKITE A.H., COREY J.E. 1987: Metal movement in sludge-amended soils: a nine-year study. *Soil Sci.* **143/2**: 124–131.

Izabella Jackowska, Monika Bojanowska

THE STUDIES ON HEAVY METALS FORMS AND SOLUBILITY IN LOESSIAL SOIL

Department of Chemistry, Agricultural Academy in Lublin

SUMMARY

The objective of the examinations was to obtain a picture of cations activation of some metals in the loessial soil samples. The soil was collected from A and C levels. The examinations were made in the laboratory scale. A total content of metals was fixed in the soil material. Chemical sequential extraction of metals was performed. The metals were activated by redistilled water and HCl solutions in the soil. The studies conducted showed that loessial soil contain very low values of most mobile metal fractions, except Cu. Metal ions activation under the influence of the solutions used is also conditioned by humus compounds content in soil.

Praca wpłynęła do redakcji w listopadzie 1998 r.

*Dr hab. Izabella Jackowska
Katedra Chemii, Akademia Rolnicza
20-033 Lublin, ul. Akademicka 15*