

WOJCIECH STĘPIEŃ, STANISŁAW MERCIK, DOROTA PIKUŁA

WPŁYW SUBSTANCJI ORGANICZNEJ NA MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE W DOŚWIADCZENIU MIKROPOLETKOWYM

MOBILITY OF HEAVY METALS AS AFFECTED BY ORGANIC CARBON IN SOIL OF MICROPLOTS EXPERIMENT

Zakład Chemii Rolniczej, Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, SGGW
Warszawa

Abstract: The effect of organic matter on the mobility of heavy metals in the soil was researched in a microplot experiment. Microplots were stone tubes of 0.4 m in diameter and 1.2 m in height placed vertically in the soil in the year 1987 and filled with 3 layers of soil (Ap, Eet, Bt). In 2001 the upper layer (30 cm) of soil contained 17% of silt and clay, pH 5; three levels of organic carbon (6, 9 and 12 g/kg) and 4 degrees of contamination with heavy metals. Rye for green fodder in the year 2000 and potatoes in the year 2001 were cultivated in the pots. After their harvest soil samples were collected from 3 levels of soil: Ap (0–30 cm), Eet (30–50 cm) and Bt (50–80 cm) in order to determine organic carbon and the contents of 4 forms of heavy metals: total ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), soluble in 1 mol of HCl/dm , soluble in 1 mol of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{dm}$ and soluble in 0.01 mol of CaCl_2/dm . The contents in the soil of Cu, Pb and Cd soluble in HCl , NH_4NO_3 and CaCl_2 decreased with the increasing amounts of humus. With the increase content of heavy metals in the soil in 4 years since their application their leaching from the layer lower than 50 cm was observed. Using the extraction solutions NH_4NO_3 and CaCl_2 much more Zn and Cd was extracted than Cu and Pb as compared to their total contents.

Słowa kluczowe: ziemniaki, żyto, formy metali ciężkich, próchnica.

Key words: potato, rye, humus, forms of heavy metals.

WSTĘP

Gleby o podwyższonej zawartości oraz zanieczyszczone metalami ciężkimi stanowią w Polsce od 2% (Cu) do 11% (Zn) powierzchni użytków rolnych [Kabata-Pendias, Piotrowska 1984; Terelak i in. 2000]. Oceny takiej dokonano na podstawie całkowitej

zawartości metali ciężkich w glebie oraz opracowanych dla tej formy wartości granicznych [Kabata-Pendias i in. 1993]. Jest to jednak nieprecyzyjny sposób oceny stanu zanieczyszczenia gleb, z punktu widzenia możliwości pobierania tych metali przez rośliny. Rośliny pobierają bowiem tylko łatwo rozpuszczalne formy metali, znajdujące się w glebie. Rozpuszczalność metali zależy nie tylko od formy, w jakiej pierwiastek znajduje się w glebie, ale i od ich właściwości, a szczególnie od odczynu, zawartości próchnicy i składu granulometrycznego [Gworek 1986, Gambuś, Rak 2000, Gębski i in. 2000, Kopeć i in. 2000, Dudka 1992]. W pracy przebadano wpływ różnych zawartości węgla organicznego na zawartość w glebie czterech bardzo zróżnicowanych form metali ciężkich. W badanych glebach zawartość metali ciężkich była bardzo zróżnicowana, od zawartości naturalnej do trzeciego stopnia zanieczyszczenia.

METODY

Badania przeprowadzono na Polu Doświadczalnym SGGW w Skierniewicach w naturalnych warunkach klimatycznych, w doświadczeniach mikropoletkowych (wazonach gruntowych). Wazonami tymi były kamionki o średnicy 0,4 i wysokości 1,2 m zakopane pionowo, które w 1987 r. napełniono glebą warstwami: Ap 0–30 cm – 17% części spławialnych, Eet 30–50 cm – 13% części spławialnych i Bt poniżej 50 cm – 25% części spławialnych. W roku 1998 wybrano z kamionek warstwę gleby 0–30 cm i dodawano do niej odpowiednie ilości węgla wapnia, bentonitu, węgla brunatnego oraz metali ciężkich. Pojedyncze dawki poszczególnych metali ciężkich na wazon gruntowy (56 kg gleby) wynosiły: cynku – 3,2 g w formie ZnO, ołowiu – 2,8 g w formie PbO, miedzi – 1,3 g w formie CuO oraz kadmu – 35 mg w formie $CdSO_4 \cdot H_2O$. W ten sposób stworzono obiekty badawcze różniące się stanem zakwaszenia (pH 4,2, 4,9, 5,9), 3 poziomami węgla organicznego (ok. 6; 9 i 12 g/kg), 2 poziomami części spławialnych (17 i 25%) oraz 4 poziomami zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi (zawartość naturalna (0), podwyższona (I), zanieczyszczona 1. stopnia (II) i zanieczyszczona 2. stopnia (III)). Doświadczenie liczyło 216 wazonów gruntowych. Wyniki średnich zawartości całkowitych form tych metali podano w tabeli 1.

TABELA 1. Całkowita zawartość metali ciężkich w warstwie Ap gleby [$mg \cdot kg^{-1}$]
TABLE 1. Content of total heavy metals in Ap soil horizon [$mg \cdot kg^{-1}$]

Pierwiastek Element	Dawki metali ciężkich – Dose heavy metals			
	0	1	2	3
Cu	7,9	28,7	50,4	103,4
Zn	12,9	72,3	130,1	311,9
Pb	18,1	56,4	102,1	228,3
Cd	0,29	0,91	1,70	3,14

Do niniejszego opracowania wybrano tylko doświadczenia na glebach zawierających 17% części spławalnych i o pH około 5, ale przy wszystkich czterech klasach zanieczyszczenia metalami ciężkimi (0, I, II, III) i 3 poziomach węgla organicznego. W próbkach gleb pobranych w 2001 i 2002 r. w warstwie Ap oznaczono:

- ◆ odczyn gleb w KCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
- ◆ zawartość węgla organicznego metodą bezpośrednią na aparacie C-MAT 5500,
- ◆ pojemność kompleksu sorpcyjnego i sumę zasad metodą Kapena,
- ◆ zawartość wymiennych form wapnia i magnezu w NH_4NO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
- ◆ oraz ilości Cd, Pb, Zn, Cu czterema metodami w roztworach:
 - CaCl_2 – $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Novozamsky i in. 1993],
 - NH_4NO_3 – $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Birke, Werner 1991],
 - HCl – $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Gembarzewski, Korzeniowska 1989],
 - wody królewskiej (wg PN-ISO 11466).

W warstwach Eet i Bt oznaczono te same metale ciężkie, ale tylko w HCl. W roztworach metale ciężkie oznaczano metodą AAS. W tabelach zamieszczono wyniki średnie z 2 lat.

WYNIKI BADAŃ

Korzystny wpływ dodatku węgla brunatnego na właściwości fizykochemiczne gleb (tab. 2) utrzymuje się jeszcze po 4 latach. Na glebach z dodatkiem węgla brunatnego otrzymano wyższą pojemność kompleksu sorpcyjnego, sumę zasad oraz niewielki wzrost pH gleb. Na podkreślenie zasługuje fakt, że węgiel brunatny zwiększał również zawartość wymiennego magnezu i wapnia.

Uwzględniając klasy zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi opracowane przez Kabatę-Pendias i in. [1993], można było zaliczyć badane gleby do 4 klas (0, I, II, III) zanieczyszczenia wszystkimi 4 metalami ciężkimi. Dla wyraźnego scharakteryzowania oddziaływania substancji organicznej na zawartość najbardziej labilnych form metali ciężkich w tabeli 2

TABELA 2 Właściwości gleb w zależności od zawartości C organicznego.

TABLE 2 Soil properties depending on content of C organic

Właściwości gleb Soil properties		C organiczny – C organic [g · kg ⁻¹]		
		6,4	9,2	11,9
pH _{KCl}		4,4	4,5	4,6
[mmol (+) · kg ⁻¹]	T	59,7	74,9	86,2
	S	37,5	44,9	51,1
% V		56	58	61
Wymienne – exchangeable [mg · kg ⁻¹]	Ca	613,3	745,6	819,3
	Mg	45,3	54,3	61,3

T – pojemność sorpcyjna – cation exchange capacity; S – suma zasad – sum of bases; V – stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, base saturation

TABELA 3. Całkowite ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) i rozpuszczalne (w HCl , NH_4NO_3 i CaCl_2) zawartości metali ciężkich w glebach [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w zależności od zawartości C organicznego
 TABLE 3. Content of total ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) and soluble (in HCl , NH_4NO_3 and CaCl_2) heavy metals [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] depending on content of C organic in soil

Roztwór ekstrakcyjny Soil extract	C [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]	[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]			
		Cu	Zn	Pb	Cd
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	6,4	46,3	122,8	100,5	1,45
	9,2	49,5	127,4	101,9	1,71
	11,9	48,2	118,2	99,8	1,46
HCl	6,4	31,7	82,9	94,1	1,23
	9,2	32,9	88,6	79,4	1,04
	11,9	33,0	90,4	74,7	1,03
NH_4NO_3	6,4	0,27	37,1	3,1	0,48
	9,2	0,20	36,4	3,1	0,35
	11,9	0,20	37,9	2,9	0,31
CaCl_2	6,4	0,25	21,4	2,04	0,24
	9,2	0,16	19,9	2,27	0,17
	11,9	0,11	19,4	1,64	0,13

zestawiono wyniki tylko z grupy gleb w II. stopniu zanieczyszczenia. Bardzo różna jest rozpuszczalność badanych metali w roztworze CaCl_2 w stosunku do zawartości całkowitej. Wartości średnie dla wszystkich obiektów wskazują, że bardzo słaba jest rozpuszczalność miedzi (0,4%) i ołowiu (2%), a stosunkowo duża kadmu (12%) i cynku (16%). Bardzo mała jest również rozpuszczalność w NH_4NO_3 miedzi (0,5%) i ołowiu (3%) i znacznie większa cynku (30%) i kadmu (33%). W roztworze ekstrakcyjnym HCl rozpuszczała się podobna ilość badanych metali, tj 71% cynku i kadmu oraz 82% miedzi i ołowiu.

Wzrastające zawartości C organicznego nie wpływały na całkowitą zawartość badanych metali ciężkich w warstwie ornej (tab. 3). Na glebach o wyższej zawartości C organicznego otrzymano niższe zawartości Cu, Pb i Cd oznaczone w HCl i NH_4NO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Największy spadek zawartości miedzi i kadmu w miarę wzrostu zawartości substancji organicznej w glebie otrzymano dla formy oznaczonej w chlorku wapnia.

Po 4 latach od zastosowania zróżnicowanych dawek metali ciężkich dodanych do gleby lekkiej, zawierającej 17% części spławialnych, otrzymano stosunkowo duże przemieszczanie badanych pierwiastków w profilu glebowym (tab. 4). Ilość wymywanych metali zależała głównie od dawki danego pierwiastka. Im gleba była bardziej zanieczyszczona, tym więcej metali było wymywanych do niższych poziomów genetycznych. W glebach zanieczyszczonych zawsze otrzymywano zawartość poszczególnych metali wyższą w poziomie Eet niż w Bt. W warstwie Eet zawartość wszystkich badanych metali oznaczonych w HCl była podobna jak w poziomie próchnicznym. Dopiero na głębokości poniżej 50 cm (Bt) zawartości badanej formy metali była wyraźnie

TABELA 4. Zawartości metali ciężkich [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-3}$] oznaczone w HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w 3 poziomach gleby (Ap, Eet, Bt) w zależności od stopnia zanieczyszczenia gleb tymi pierwiastkami oraz zawartości C organicznego

TABLE 4. Content of heavy metals [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-3}$] in soil extract of 1 mol HCl/dm^3 in 3 soil horizons (Ap, Eet, Bt) depending on classes of contamination and organic C

C [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Stopień zanieczyszczenia Classes of contamination	Cu			Zn			Pb			Cd		
		Ap	Eet	Bt	Ap	Eet	Bt	Ap	Eet	Bt	Ap	Eet	Bt
6,4	0	5,1	4,6	5,0	5,8	10,0	11,1	12,5	13,4	11,0	0,10	0,17	0,15
	I	28,2	22,0	14,5	27,5	24,2	23,4	52,2	42,6	25,1	0,72	0,71	0,36
	II	45,4	47,6	19,3	79,5	73,7	36,4	97,3	82,7	39,8	1,23	1,16	0,60
	III	128,4	80,2	42,9	218,8	195,9	102,6	214,3	152,4	108,4	2,87	1,80	0,87
9,2	0	6,2	5,2	5,6	6,3	12,9	12,6	10,7	13,5	10,4	0,10	0,13	0,12
	I	21,2	24,5	14,3	53,8	43,6	25,0	59,8	52,8	23,2	0,75	0,56	0,38
	II	36,4	31,9	19,6	91,9	67,4	41,9	91,4	87,7	29,5	1,16	0,97	0,57
	III	67,5	74,7	39,8	202,5	185,8	90,8	155,8	171,3	55,2	2,16	2,05	0,80
11,9	0	6,6	6,3	6,5	15,0	19,4	13,1	9,9	13,4	11,0	0,10-	0,16	0,13
	I	21,3	21,3	13,4	49,9	47,9	24,6	52,0	46	15,3	0,68	0,65	0,30
	II	36,4	38,8	24,7	99,4	64,1	36,1	84,6	77,3	32,8	1,42	1,01	0,52
	III	75,6	77,2	35,4	213,1	195,3	62,1	152,3	143,7	48,4	1,94	2,25	0,74
Średnie Mean	0	6,0	5,4	5,7	9,0	14,1	12,3	11,0	13,4	10,8	0,10	0,15	0,13
	I	23,6	22,6	14,1	43,7	38,6	24,3	54,7	47,1	21,2	0,72	0,64	0,35
	II	39,4	39,4	21,2	90,3	68,4	38,1	91,1	82,6	34,0	1,27	1,05	0,56
	III	90,5	77,4	39,4	211,5	192,3	85,2	174,1	155,8	70,7	2,32	2,03	0,80

niższa niż w poziomach powierzchniowych. Wynika z tego, że w ciągu 4 lat największe ilości metali ciężkich przemieściły się do warstwy podornej. Jednakże nawet w warstwie poniżej 50 cm otrzymano znaczne ilości metali ciężkich wprowadzonych do gleby przed czterema laty. Stwierdzono mniejsze wymywanie metali ciężkich z gleb o wyższej zawartości próchnicy niż ze słabopróchnicznych. Wzrost zawartości węgla organicznego najbardziej ograniczał wymywanie ołowiu, a najmniej kadmu. Na przykład w warstwie Bt gleby najbardziej zanieczyszczonej metalami wzrastające zawartości C organicznego (6,4; 9,2; 11,9) w następujący sposób zmniejszały ilość poszczególnych metali ciężkich w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, odpowiednio: ołowiu 108; 55 i 48 mg, cynku 103; 91 i 62 mg, miedzi 42; 40 i 35 mg oraz kadmu 0,87; 0,8 i 0,74 mg.

DYSKUSJA

Wiele badań wskazuje, że większa zawartość próchnicy w glebie, a szczególnie w glebach lżejszych, zmniejsza rozpuszczalność związków zawierających metale ciężkie. Tworzą się bowiem silne połączenia metali z grupami funkcyjnymi materii organicznej, takimi jak: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{CO}$ itp. [Schachtschabel i in. 1992, Stevenson 1982]. Spośród metali ciężkich największe powinowactwo do tworzenia kompleksów (chelatów) wykazuje miedź i ołów [Sposito, Birgham 1981]. Przypuszczalnie z tego powodu na glebach zawierających więcej próchnicy mniej jest tych metali w roztworze glebowym [Schachtschabel i in. 1992; Gorlach, Gambuś 2000]. W opisanych wyżej doświadczeniach wegetacyjnych otrzymano również bardzo małą rozpuszczalność miedzi (do 0,5%) i ołowiu (do 3%) w roztworze ekstrakcyjnym CaCl_2 i NH_4NO_3 . Otrzymano również wyraźne zmniejszenie ilości Cu, Pb i Cd rozpuszczalne w HCl, NH_4NO_3 i CaCl_2 w miarę wzrostu ilości próchnicy w glebie. Potwierdza to wyniki wielu badań wskazujących na możliwość tworzenia słabo rozpuszczalnych chelatów z metalami ciężkimi przy wyższych zawartościach próchnicy (Sposito, Birgham 1981; Gębski 1997). W naszych badaniach rozpuszczalność cynku w poszczególnych roztworach nie była uzależniona od ilości próchnicy w glebie.

Niektóre badania wskazują [Hasselbach, Bogusławski 1991; Koster, Merkel 1983; Gębski i in. 2000], że dla oceny zanieczyszczenia roślin metalami ciężkimi należy stosować bardziej łagodne roztwory ekstrakcyjne w porównaniu z powszechnie stosowanym roztworem HCl. Jednakże nasze badania wskazują, że do bardzo łagodnych roztworów (NH_4NO_3 i CaCl_2) przechodzi stosunkowo dużo Zn i Cd, ale bardzo mało Cu i Pb. Z tego powodu wątpliwe jest stosowanie jednego wspólnego wyciągu dla wszystkich metali. Istnieje przekonanie, że bardzo trudno wymywa się z gleby ołów, a bardzo łatwo kadm [Kabata Pendias, Pendias 1999; Gorlach, Gambuś 2000], jednakże w naszych doświadczeniach (wazony gruntowe) wszystkie badane metale (Cu, Zn, Pb i Cd) w podobnych ilościach przemieszczały się z 30 cm warstwy gleby do warstwy poniżej 50 cm. Wzrost zawartości próchnicy ograniczał wymywanie badanych metali, najbardziej ołowiu, a najmniej kadmu.

WNIOSKI

1. Wzrost zawartości węgla organicznego wyraźnie zmniejsza rozpuszczalność miedzi, ołowiu i kadmu w roztworach HCl, NH₄NO₃ i CaCl₂. Natomiast rozpuszczalność cynku w tych roztworach nie zależy od zawartości próchnicy.
2. W ciągu 4 lat od wprowadzenia metali ciężkich do 30-centymetrowej warstwy gleby, nastąpiło znaczne przemieszczenie Cu, Zn, Pb i Cd aż do warstwy gleby poniżej 50 cm. W poziomie Bt znacznie zwiększa się ilość tych metali wraz ze wzrostem dawek. Przy zastosowaniu najwyższej dawki (III) siedmiokrotnie zwiększyła się ilość Cu, Zn, Pb i Cd w tej warstwie w porównaniu z wazonami, do których nie dodawano tych metali.
3. Do łagodnych roztworów ekstrakcyjnych (NH₄NO₃ i CaCl₂) przechodzi znacznie mniej miedzi i ołowiu niż cynku i kadmu w stosunku do zawartości całkowitych. Stosując roztwór ekstrakcyjny HCl (1 mol · dm⁻³) oznacza się 71–82% całkowitych zawartości metali ciężkich.

LITERATURA

- BIRKE C., WERNER W. 1991: Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen. *Berichte aus der Ökologischen Forschung* 6: 226–284.
- DUDKA S. 1992; Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *Sci. Total Environ.* 121: 39–52.
- GAMBUŚ F., RAK M. 2000: Wpływ właściwości gleby na rozpuszczalność związków kadmu. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 472: 251–257.
- GEMBARZEWSKI H., KORZENIOWSKA J. 1989: Optymalna i dopuszczalna zawartość cynku w glebie. *Rocz. Glebozn.* 41, 1-2: 145–151.
- GĘBSKI M. 1997: Opracowanie sposobu nawożenia na glebach lekkich zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Praca doktorska SGGW, Warszawa.
- GĘBSKI M., STĘPIEŃ W., MERCIK S. 2000: Ocena metod oznaczania metali ciężkich w glebie w oparciu o ich zawartości w roślinach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 472: 267–273.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 2000: Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 272, II: 275–296.
- GWOREK B. 1986: Zawartość rozpuszczalnych pierwiastków śladowych w glebach wytworzonych z glin żwałowych. *Rocz. Glebozn.* 37, 1: 79–90.
- HASSELBACH G., BOGUSLAWSKI E. von 1991: Bodenspezifische Einflüsse auf die Schwermetallaufnahme der Pflanzen. *Berichte aus der Ökologischen Forschung* 6: 129–161.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M. 1984: Zanieczyszczenie gleb i roślin uprawnych pierwiastkami śladowymi. CBR, Warszawa: 8–15.
- KABATA-PENDIAS A., MOTOŹWICKA-TERELAK T, PIOTROWSKA M., TERELAK H, WIOTEK T. 1993: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką – Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy. seria P (53): 20 ss.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.
- KOPEĆ M., MAZUR K., NOWOSOLNIK A. 2000: Wpływ wapnowania łąki górskiej na ograniczenie ruchomych form pierwiastków śladowych w glebie (Czarny Potok). *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 472: 403–411.

- KÖSTER W., MERKEL D. 1983: Beziehungen zwischen den Gehalten an Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in Böden und Pflanzen bei Anwendung unterschiedlicher Bodenuntersuchungsmethoden. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* 39: 245–254.
- NOVOZAMSKY J., LEXMOND T.M., HOUBA V.J.G. 1993: A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. J. Anal. Chem.* 51: 47–58.
- SCHACHTSCHABEL P., BLUME H.P., BRÜMMER G., HARTGE K.H., SCHWERTMANN U. 1992: Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Stuttgart.
- SPOSITO G., BIRGHAM F.T. 1981: Computer modeling of trace metal speciation in soil solutions. Correlation with trace metal uptake by higher plants. *J. Plant Nutr.* 3: 35–49.
- STEVENSON F.J. 1982: Humus Chemistry. Wiley, New York.
- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK., STUCZYŃSKI T., PIETRUCH C. 2000: Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa: 69 ss.

dr Wojciech Stepień
Zakład Chemii Rolniczej,
Katedra Nauk o Środowisku Glebowym SGGW,
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa