

AKUMULACJA OŁOWIU I CYNKU W GLEBIE I ROŚLINACH W DOŚWIADCZENIU LIZYMETRYCZNYM W REJONIE HUTY CYNKU

Zofia Warda

Instytut Chemii i Technologii Rolnej AR, Lublin

WSTĘP

Istnieje wiele prac dotyczących zawartości metali ciężkich w glebach i roślinach terenów uprzemysłowionych, mają one jednak najczęściej charakter inwentaryzacyjno-penetracyjny (Skawina [14], Skawina, Wąchlewski [15]). Niektórzy autorzy: Delcarte i wsp. [3], Greszta i Godzik [6], Tur-ski i Baran [16], Wagner i Siddoi [17] podają, że zawartość ołowiu i cynku w glebie zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od źródła emisji. Jednak obserwowane przez nich zmiany mogą być nie tylko wynikiem wpływu aktualnych zanieczyszczeń, ale również istniejącej od dawna akumulacji metali, spowodowanej przez przemysł górniczo-hutniczy istniejący przed wielu laty na tych terenach. Również fakt dużego zróżnicowania gleb badanych terenów i związana z tym różna zdolność wiązania metali może zacierać obraz wpływu odległości od źródła emisji.

Zaobserwowane przez Karwetę [7] oraz Palucha i Karwetę [10] zmiany zawartości ołowiu i cynku w glebie, spowodowane jednoroczną emisją huty cynku, wskazują wprawdzie na wzrost zawartości tych pierwiastków, ale czasem są trudne do uchwycenia z powodu dużej ich zawartości początkowej.

Celem niniejszej pracy było zbadanie intensywności akumulacji ołowiu i cynku w glebie i roślinach pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych przez hutę cynku, poprzez założone w rejonie huty doświadczenie lizymetryczne. We wszystkich lizymetrach umieszczono tą samą glebę, o stosunkowo niskiej zawartości badanych metali, przez co unika się wyżej wymienionych trudności.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Punkty lizymetryczne (w liczbie 8) zostały rozmieszczone na obszarze oddziaływania huty, zajmowanym przez pola uprawne i użytki zielone. Teren otoczony jest ze wszystkich stron lasami. Kierunek i odległość punktów lizymetrycznych od źródła emisji podano w tabeli 1. W każdym

Tabela 1

Kierunek i odległość punktów lizymetrycznych od źródła emisji

Numer punktu	Kierunek	Odległość km
10	—	na terenie huty
4	SE	1,0
2	SE	2,5
5	S	0,5
6	S	1,0
3	SSE	2,0
1	SSE	3,0
8	SW	1,0

punkcie lizymetrycznym zainstalowano po 4 lizymetry, obsiewane w ten sam sposób i traktowane jako powtórzenia. Jako lizymetry użyto pojemniki winidurowe o wymiarach: $40 \times 40 \times 50$ centymetrów. Umieszczono w nich 20-centymetrową warstwę poziomego akumulacyjnego mady z okolic Puław na warstwie piasku. W lizymetrach wysiewano w latach 1972-1973 grykę i zbierano części nadziemne roślin w stadium pełnego kwitnienia. Dla porównania analizowano grykę zebraną w tym samym stadium, a rosnącą w okolicy Puław, na glebie wziętej do lizymetrów. Próbkę gleb pobierano dwukrotnie po zbiorze gryki, z 10-centymetrowej, powierzchniowej warstwy.

Całkowitą zawartość ołowiu i cynku w próbkach gleb i roślin oznaczano metodą spektralnej analizy emisyjnej, stosując spektrograf średniej dyspersji Q-24. Metodyka oznaczeń i warunki analizy spektralnej podano w pracach: Gliński, Nowicki [5] i Gliński i wsp. [4].

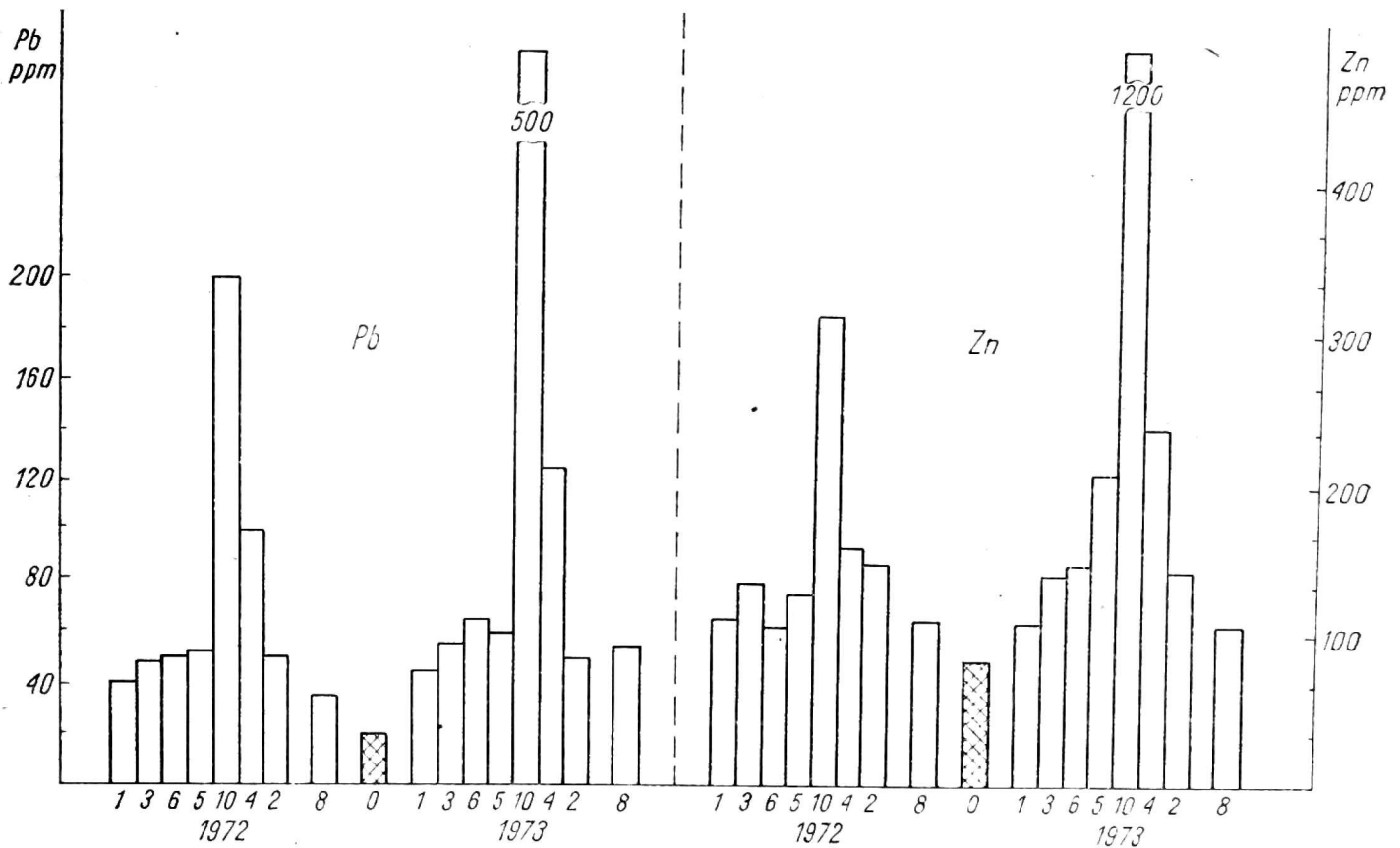
W próbkach gleb pobranych w drugim roku doświadczenia oznaczono również ilość ołowiu i cynku rozpuszczalną w roztworach 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 0,1 n EDTA i 1n HNO_3 . Dla dwóch pierwszych roztworów brano stosunek gleby do roztworu 1 : 10 i czas wytrząsania 2 godziny. Dla 1n HNO_3 stosunek ten wynosił 1 : 5, a wytrząsano przez 1 godzinę. Ołów w roztworach oznaczono metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, na aparacie Evans Elektroselenium Ltd model 240/2. Oznaczenia robiono w roztworach bez zateżenia, biorąc długość linii ołowiu 2833 Å.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

GLEBA

Zawartość ołowiu i cynku w próbkach gleb lizymetrycznych po roku i po dwu latach trwania doświadczenia przedstawiono na rysunku 1.

Ołów. Zawartość ołowiu w madzie użytej do napełniania lizymetrów wynosiła 20 ppm. Z danych, przedstawionych w tabeli 1 oraz na rysun-



Rys. 1. Całkowita zawartość ołowiu i cynku w glebach z lizymetrów

ku 1 wynika, że po roku doświadczenia ilość tego pierwiastka w glebie wzrosła 1,75-10-krotnie, a po dwóch latach — 2,25-25-krotnie. Po roku, najmniej ołowiu znaleziono w glebie z punktu 8 (35 ppm), a najwięcej — z punktu 10 (200 ppm) położonego na terenie huty. Po dwóch natomiast latach, najmniej ołowiu było w punkcie 1 (45 ppm) najbardziej odległym od źródła emisji i najwięcej również w punkcie 10 (500 ppm). Zawartość ołowiu w glebie zależy od odległości od huty, przy czym najwyraźniej widać to na linii, wzdłuż której leżą punkty 10, 4, 2, dla których zawartość ołowiu w próbkach pobranych we wrześniu 1973 r. była odpowiednio: 500, 126, 50 ppm. Zawartość ołowiu w glebie punktów 4 i 10, nawet po krótkim — 2-letnim okresie emisji, przekraczała wartości spotykane w glebach terenów nie ulegających wpływom zanieczyszczeń (Prince [10], Roszyk [13], Winogradow [18]), ale wartości takie spotykane są w rejonie GOP (Greszta, Godzik [6], Karweta [7], Skawina [14], Skawina, Wąchlewski [15]).

Cynk. W glebie użytej do napełniania lizymetrów zawartość cynku wynosiła 80 ppm. Zmiany jego zawartości w czasie trwania doświadczenia są podobne do zmian ołowiu. Zawartość cynku we wrześniu 1972 r. była najmniejsza w punkcie 6 (100 ppm), a największa w punkcie 10 (307 ppm). We wrześniu 1973 r. najmniej cynku było w glebie z punktu 1 (105 ppm) i najwięcej w punkcie 10 (1200 ppm). Zawartość cynku w glebie lizymetrów po dwóch latach doświadczenia wzrosła w punkcie 1 tylko 1,25 razy, a w punkcie 10-15 razy. Wraz ze wzrostem odległości od huty zawartość cynku malała, przy czym podobnie jak dla ołowiu, najwyraźniej widać to było w kierunku punktów 10, 4 i 2. Dla gleb tych punktów zawartość cynku 1973 r. wynosiła odpowiednio: 1200, 232 i 150 ppm.

Podsumowując należy stwierdzić, że spośród badanych pierwiastków, zawartość ołowiu i cynku w glebie lizymetrów umieszczonych w różnych punktach obszaru oddziaływania huty cynku, uległa widocznym zmianom w czasie dwuletniego doświadczenia. Najszybciej i najwyraźniej zmieniała się zawartość tych pierwiastków w punkcie 10. Duże zmiany zawartości ołowiu i cynku obserwowano też w punktach 4 i 5.

Należy podkreślić, że wzrost zawartości ołowiu w glebie w punkcie 10, w okresie trwania doświadczenia, był 2,5-krotnie większy niż cynku.

Ze wzrostem odległości od huty zmniejsza się zawartość ołowiu i cynku w glebie, co szczególnie wyraźnie widać było dla punktów 10, 4 i 2, położonych w jednej linii wzdłuż obniżenia terenu.

W tabeli 2 podano zawartość w glebie ołowiu i cynku w formach rozpuszczalnych w roztworach 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 0,1n EDTA i 1n HNO_3 .

Tabela 2

Zawartość całkowita i form rozpuszczalnych Pb i Zn w glebie z lizymetrów (ppm)

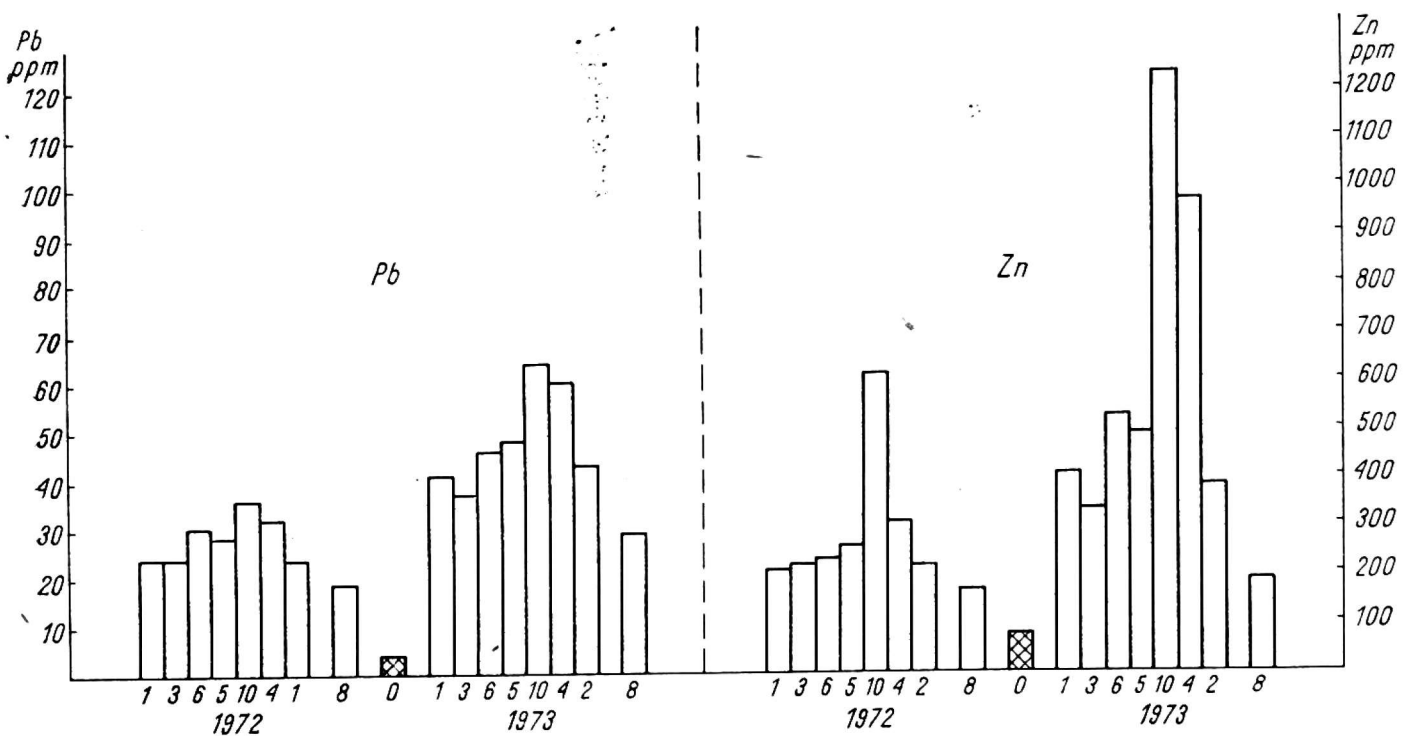
Numer punktu	Pb				Zn			
	całkowita zawartość	1 n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,1 n EDTA	1 n HNO_3	całkowita zawartość	1 n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,1 n EDTA	1 n HNO_3
0*	20,0	1,0	15,0	12,5	80,0	1,5	16,0	30,0
1	45,0	1,5	40,0	38,0	100,0	3,0	60,0	86,2
2	50,0	2,5	42,5	37,5	150,0	3,5	73,5	91,2
3	56,0	1,5	47,5	43,2	136,0	5,0	63,5	98,0
4	126,0	3,5	124,0	110,5	232,0	10,0	107,0	193,0
5	60,0	1,5	59,5	52,5	205,0	11,5	99,0	187,0
6	66,0	1,5	63,5	61,5	143,0	6,5	94,0	133,5
8	55,0	2,5	54,5	49,2	152,0	4,5	75,5	110,0
10	500,0	27,5	468,0	335,0	1100,0	50,0	724,0	602,5

* 0 — zawartość Pb i Zn w glebie użytej do napełniania lizymetrów.

Ilości ołowiu i cynku ekstrahowane roztworem $1n \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ są stosunkowo niewielkie i wynoszą 2-5% całkowitej zawartości ołowiu i 5-10% cynku. Charakter zmian zawartości ołowiu i cynku ekstrahowanego roztworami $0,1n \text{ EDTA}$ i $1n \text{ HNO}_3$ jest taki sam dla poszczególnych punktów doświadczalnych i odzwierciedla stopień zanieczyszczenia gleby tymi metalami.

ROSLINY

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki oznaczeń ołowiu i cynku w roślinach gryki, zebranych w punkcie porównawczym w Puławach 0, oraz z lizymetrów w rejonie huty, w czasie dwuletniego doświadczenia.



Rys. 2. Zawartość ołowiu i cynku w gryce

Ołów. Zawartość ołowiu w roślinach gryki zebranych w pierwszym roku doświadczenia wynosiła od 20 do 36 ppm, w drugim roku od 29 do 63 ppm, wobec 3 ppm w punkcie kontrolnym. Zawartość ołowiu w gryce w drugim roku doświadczenia była prawie dwukrotnie wyższa niż w pierwszym. Każdorazowo była ona funkcją odległości od huty, co najwyraźniej widać dla punktów leżących wzdłuż zagłębienia terenu, tzn. 10, 4, 2. Najmniejsze zawartości tego pierwiastka zaobserwowano w punkcie 8, mimo stosunkowo niewielkiej jego odległości od huty (1 km). Można to wytłumaczyć faktem, że w okresie wegetacji roślin, tzn. w miesiącach maju, czerwcu, lipcu i sierpniu dominują wiatry z kierunków W, NW i N. Punkt ten jest więc poza wpływem nawiewanych od huty zanieczyszczeń. Wszystkie stężenia ołowiu, oznaczone w roślinach zebranych

w rejonie huty, przekraczały 10 ppm, osiągając tym samym wartości uważane za toksyczne (Allaway [1]).

C y n k. Ilości cynku oznaczone w gryce w 1972 r. wynosiły od 170 do 616 ppm, w 1973 r. — od 187 do 1230 ppm, a w punkcie odniesienia — 75 ppm.

Stężenie cynku w gryce było prawie dwukrotnie wyższe w 1973 r. niż w 1972 roku. Zawartość cynku w roślinach malała ze wzrostem odległości od huty, w sposób analogiczny do ołowiu. Podobnie też, najmniejsze jego zawartości zaobserwowano dla roślin z punktu 8. Stężenie cynku w roślinach rosnących na badanym obszarze było zawsze większe niż w roślinach porównawczych, a w wielu przypadkach osiąga wartości powyżej 200 ppm, uważane za toksyczne (Allaway [1]).

Duże różnice zawartości ołowiu i cynku w roślinach gryki zebranych w drugim roku doświadczenia w stosunku do zawartości w pierwszym roku, w porównaniu ze znacznie mniejszymi zmianami zawartości tych pierwiastków w glebie, wskazują że zanieczyszczenie roślin nastąpiło głównie przez atmosferę. Możliwość taką potwierdza kilku autorów: Dedoph, Ter Haar, Holtzman, Lucas [2], Lagerwerff [8], Lagerwerff, Specht [9], Rains [12].

Należy przypuszczać, że wzrost zawartości badanych metali w drugim roku doświadczenia wiąże się ze wzrostem emisji zanieczyszczeń, wraz ze wzrostem produkcji huty.

WNIOSKI

1. Zawartość ołowiu i cynku w glebie z lizymetrów wzrastała w okresie 2 lat trwania doświadczenia, osiągając w stosunku do gleby wyjściowej, wartości 2,2-25-krotnie wyższe w przypadku ołowiu i 1,3-15-krotnie wyższe w przypadku cynku.

2. Różnice we wzroście zawartości wymienionych pierwiastków w glebach były zależne od odległości lizymetrów od źródła emisji oraz umiejscowienia ich w określonych elementach rzeźby terenu;

a) zawartości ich w glebach malały ze wzrostem odległości od źródła emisji oraz

b) zwiększały się w punktach leżących wzdłuż zagłębienia terenu.

3. Akumulacja ołowiu i cynku w roślinach z obszaru doświadczonego była duża w porównaniu do roślin punktu kontrolnego. Stężenia ołowiu, a w wielu przypadkach również cynku, przekraczały wartości uważane za toksyczne.

4. Zanieczyszczenie roślin badanymi metalami pochodziło głównie z atmosfery.

5. Stężenie ołowiu i cynku w roślinach było funkcją odległości od huty, przy czym intensywność zanieczyszczenia zależała ponadto od kierunku wiatrów i morfologii terenu;

a) zawartość wszystkich czterech metali w roślinach malała wraz ze wzrostem odległości od huty;

b) rośliny z punktów będących pod wpływem zanieczyszczeń nawiewanych od huty (biorąc pod uwagę najczęściej występujące kierunki wiatrów, w okresie wegetacji roślin) zawierały więcej badanych metali;

c) zawartość ołowiu i cynku w roślinach z punktów położonych wzdłuż zagłębienia terenu była wyższa, niż odpowiednich punktów leżących na wzniesieniach.

LITERATURA

1. Allavay W. H.: Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Adv. Agronomy*, 20, 1968, s. 235.
2. Dedolph R., Ter Haaer G., Holtzman R., Lucas H.: Sources of lead in perennial ryegrass and radishes. *Environ. Sci. a. Techn.*, 4, (3), 1970, s. 217.
3. Delcarte E., Nagniot P., Impens R.: La détermination d'éléments métalliques dans les sols et les végétaux, en sites industriels et urbains. *Annales de Gembloux* 79, 1973, s. 141.
4. Gliński J., Baran S., Warda Z.: Wzbudzenie materiałów rolniczych w spektralnej analizie emisyjnej. *Probl. Agrofizyki*, 12, 1974 (w druku).
5. Gliński J., Nowicki R.: The spectral analysis of plant material. *Pol. J. Soil Sci.*, t. 4, z. 2, 1971, s. 113.
6. Greszta J., Godzik S.: Wpływ hutnictwa cynku na gleby. *Rocz. glebozn.*, t. 20, z. 1, 1969, s. 195.
7. Karweta S.: Występowanie cynku i ołowiu w glebach GOP w wyniku zanieczyszczenia powietrza przez przemysł. *Materiały XIX Ogólnopolskiego Zjazdu Naukowego PTG, Kraków 1972*, s. 278.
8. Lagerwerff J. V., Brower D. L.: Exchange adsorption on precipitation of lead in soils treated with chlorides of aluminium, calcium and sodium. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 1973.
9. Lagerwerff J. V., Specht A. W.: Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Environ. Sci. a. techn.*, 4, 7, 1970, s. 583.
10. Paluch J., Karweta S.: Die akkumulierung von Zink und Blei im Boden und Pflanzen. *Zakład Badań Naukowych GOP, PAN — Materiały VI Międzynarodowej Konferencji, Katowice 1968*.
11. Prince A. L.: Trace elements delivering capacity of 10 New Jersey soil types as measured by spectrophotographic analyses of soil and mature corn leaves. *Soil Sci.*, 84, 5, 1957, s. 413.
12. Rains D. W.: Lead accumulation by wild oats (*Avena fatua*) in contaminated area. *Nature*, 233, 1971, s. 210.
13. Roszyk E.: Lead in some very — fine sandy soils of the Lower Silesia. *Rocz. glebozn.*, dod. do t. 19, 1968, s. 123.
14. Skawina T.: Charakterystyka zmian glebowych wywołanych przez zanieczyszczenia powietrza w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym. *Zesz. nauk. AGH. zesz. specj. nr 12, Kraków 1967*.

15. Skawina T., Wąchlewski T.: Pierwiastki śladowe w glebach przemysłowych GOP. Zakład Badań Naukowych GOP PAN, Sympozjum rekultywacji terenów, Biuletyn nr 5, 1965.
16. Turski R., Baran S.: Wpływ hutnictwa cynku na zawartość mikroelementów w glebach i roślinach. Materiały XIX Ogólnopolskiego Zjazdu Nauk. PTG, Kraków 1972, s. 286.
17. Wagner K. H., Siddoi I.: Industrial contamination by haevy metals. Naturwissenschaften, 60, 3, 1973, s. 161.
18. Winogradow A. P.: Gieochimija riedkich i rassiejanych chimicieskich elementow w poczwach. Moskwa 1957.