ZAWARTOŚĆ FRAKCJI WODOROZPUSZCZALNEJ CYNKU, OŁOWIU I KADMU W GLEBIE ZANIECZYSZCZONEJ PRZEZ HUTĘ CYNKU NA PODSTAWIE ANALIZY WYCIĄGÓW WODNYCH I ROZTWORÓW GLEBOWYCH

Modest Misztal, Sławomir Ligęza

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego
Akademia Rolnicza w Lublinie

WSTĘP

Niniejsza praca stanowi podsumowanie doświadczeń przeprowadzonych na materiale glebowym, silnie skażonym przez hutę cynku. Dotyczyły one wpływu odczynu i wilgotności środowiska glebowego oraz czasu inkubacji prób na rozpuszczalność związków wybranych metali ciężkich [4,5].

Przyjmuje się, że spadek pH gleby powoduje wzrost mobilności badanych mikropierwiastków [2], a natężenie zachodzących zmian może być zróżnicowane w zależności od formy ich występowania, zawartości próchnicy, pojemności kompleksu sorpcyjnego, składu mineralogicznego [1,6]. Dane dotyczące wpływu zmiennej wilgotności nie są jednoznaczne [3,4,5,7].

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Próbki gleby piaszczystej do badań pobrano w Szopienicach, z terenów zanieczyszczonych przez hutę cynku. Materiał pochodził z dwóch głębokości: 0-10 cm i 10-20 cm. Wykonano podstawowe analizy fizykochemiczne gleby oraz ustalono parametry doświadczenia: wartości pH gleby i wilgotności, czas inkubacji. Odczyn gleby przyjęto w zakresie wartości pH 4,0-6,0 (co pół jednostki), wilgotność próbek nie zakwaszonych równą zawartości wody przy wartościach pF 0,0, 1,0, 2,0, 2,5 [4] oraz okresy inkubacji jeden i osiem tygodni. Na podstawie wykonanej doświadczalnie krzywej buforowości gleby, określono objętość 0,5 M kwasu siarkowego oraz wody redestylowanej, niezbędną do uzyskania założonych wartości pH materiału glebowego ($pF_{const.}$=2,0). Na podstawie sporządzonej krzywej pF ustalono objętość wody potrzebną do uzyskania założonej wilgotności próbek nie zakwaszonych.

Całość doświadczenia podzielono na dwie części. W pierwszej - próbki gleby zakwaszono i nawilgotniono (pH i pF w tab. 1, 2), a następnie inkubowano przez okres jednego tygodnia i ośmiu tygodni. Zawartość frakcji wodorozpuszczalnej badanych metali w glebie, określono na podstawie ich stężeń w ekstrakcie sporządzonym w wodzie redestylowanej (stosunek wody do gleby 10:1). W drugiej części badań, z naważek gleby o masie 0,5 i 1 kg, doprowadzanych do przyjętych wartości parametrów pH ($pF_{const.}$=2,0) i pF, inkubowanych przez tydzień, odwirowywano w specjalnych kuwetach roztwór glebowy (3500 obr./min. przez 30 min.). Pomiaru stężeń dokonywano bezpośrednio w uzyskanym roztwo-

rze. Zawartość analizowanych pierwiastków śladowych w ekstrakcie oraz roztworze glebowym oznaczono metodą AAS.

W celu zapewnienia porównywalności wyników, stężenia metali w uzyskanych roztworach glebowych przeliczono na jednostkę masy gleby według wzoru:

$$C_{met} = \frac{C_r \times V_r \times 100\%}{w_w \times m_g}$$

gdzie:
C_{met} - zawartość metalu w glebie [mg kg^{-1}]
C_r - stężenie metalu w roztworze [mg dm^{-1}]
V_r - objętość roztworu [dm^3]
w_w - wydajność procesu wirowania [%]
m_g - masa całkowita wirowanej gleby [kg]

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Odczyn gleby

Wraz ze wzrostem zakwaszenia próbek, wzrastała w glebie zawartość frakcji wodorozpuszczalnej cynku i kadmu, obliczona na podstawie stężeń tych metali w ekstrakcie wodnym i roztworze glebowym. Zależność ta była wysoce ujemnie skorelowana. Współczynnik korelacji między odczynem gleby a zawartością w glebie cynku rozpuszczalnego w wodzie wynosił r = - 0,7950, a dla kadmu r = - 0,7127 (na poziomie istotności $p<0,01$). Zawartość badanych form Zn i Cd w próbkach glebowych, ekstrahowanych wodą redestylowaną po jednotygodniowej inkubacji, okazała się znacznie niższa od ich stężeń przypadających na jednostkę masy gleby, obliczonych z zawartości w roztworze glebowym (przy analogicznych parametrach doświadczenia). Zbliżone wyniki uzyskano po ekstrakcji wodą próbek glebowych inkubowanych przez 8 tygodni oraz na podstawie roztworów glebowych, pomimo znacznie różniącego się okresu inkubacji. Dla cynku wyniki wyższe na podstawie obliczeń z wyciągu wodnego, a dla kadmu niższe (tab. 1). Zmiany zawartości badanych form obu mikropierwiastków, spowodowane różnym odczynem gleby, były ze sobą ściśle skorelowane. Współczynnik korelacji pomiędzy stężeniem frakcji wodorozpuszczalnej cynku i kadmu w glebie wynosił r = 0,9238 ($p<0,01$).

Ołów w przeprowadzonym doświadczeniu okazał się metalem najbardziej stabilnym. Spadek wartości pH powodował nieznaczny, choć istotny statystycznie wzrost jego rozpuszczalności w wodzie (r = - 0,6634, na poziomie istotności $p<0,01$). Przy zawartości w glebie form ołowiu rozpuszczalnych w 1 M HCl, wynoszącej około 1400 mg kg^{-1} [4], w warunkach maksymalnego zakwaszenia w postaci wodorozpuszczalnej oznaczono tylko 14,48 mg Pb kg^{-1} gleby (tab. 1). Wyniki uzyskane z roztworu glebowego były od 1,5 do 17 razy niższe niż analogiczne, obliczone z wyciągu wodnego.

Wilgotność

Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu wilgotności gleby na rozpuszczalność badanych metali ciężkich. Współzależności korelacyjne były nieistotne statystycznie, a w przypadku ołowiu, w większości próbek jego stężenie było na granicy oznaczalności (tab. 2).

Tab. 1. Zawartość frakcji wodorozpuszczalnej cynku, ołowiu i kadmu w glebie przy różnych wartościach jej odczynu
Content of water fraction of zinc, lead and cadmium in the soil at different pH values

Nr próby Sample No	pH gleby pH of soil	Zn mg kg^{-1}			Pb mg kg^{-1}			Cd mg kg^{-1}		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	6,43	23,0		-	0,8		-	0,25		-
1	6,0	105,5	200,0	161,8	0,00	1,25	0,17	1,03	1,40	3,02
2	5,5	227,5	325,0	270,2	0,65	1,25	0,30	1,90	3,40	4,86
3	5,0	305,0	400,0	659,1	1,83	1,25	0,63	3,00	6,25	8,64
4	4,5	620,0	1250,0	1134,5	6,40	6,25	0,75	5,40	11,15	13,51
5	4,0	1195,0	2000,0	1898,2	14,48	10,50	0,82	8,00	18,25	23,73
0	6,46	19,0		-	0,8		-	0,25		-
10	6,0	149,0	225,0	170,0	0,65	2,00	0,24	1,20	2,00	3,74
11	5,5	305,0	570,0	322,7	0,55	2,25	0,36	3,20	7,50	5,94
12	5,0	640,0	1100,0	1564,5	3,78	4,50	0,90	6,50	13,10	20,41
13	4,5	1235,0	2250,0	2106,4	10,13	5,50	1,19	9,25	20,60	32,28
14	4,0	1860,0	4000,0	3720,9	14,48	10,50	1,24	12,90	28,75	45,02

I - gleba inkubowana przez okres 1 tygodnia; II - gleba inkubowana przez okres 8 tygodni; III - zawartość w jednostce masy gleby po przeliczeniu stężeń z roztworu glebowego (inkubacja gleby 1 tydzień); 0 - próbka kontrolna; próbki 1-5 - poziom 0-10 cm, 10-14 - poziom 10-20 cm
I - soil incubation 1 week; II - soil incubation 8 weeks; III - content in soil based on the metal concentration in soil solution (soil incubation 1 week); 0 - control sample; samples 1-5 - layer 0-10 cm, 10-14 - layer 10-20 cm

Tab. 2. Zawartość frakcji wodorozpuszczalnej cynku, ołowiu i kadmu w glebie w różnych warunkach wilgotności
Content of water fraction of zinc, lead and cadmium in soil at different moisture

Nr próby Sample No	wartość pF gleby value of soil pF	Zn mg kg^{-1}			Pb mg kg^{-1}			Cd mg kg^{-1}		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
6	0,0	8,0	25,0	15,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,35
7	1,0	7,0	20,0	5,4	0,00	0,00	0,00	0,28	0,25	0,27
8	2,0	6,0	18,0	13,0	0,00	2,00	0,00	0,20	0,25	0,30
9	2,5	7,5	15,0	5,5	0,00	2,00	0,00	0,15	0,05	0,12
15	0,0	20,0	70,0	20,0	0,80	0,00	0,03	0,50	0,25	0,47
16	1,0	10,5	33,0	16,4	0,00	0,00	0,03	0,35	0,25	0,44
17	2,0	28,8	33,0	18,6	0,00	0,00	0,02	0,45	0,25	0,41
18	2,5	28,8	33,0	15,9	0,00	0,00	0,01	0,50	0,25	0,32

I - gleba inkubowana przez okres 1 tygodnia; II - gleba inkubowana przez okres 8 tygodni; III - zawartość w jednostce masy gleby po przeliczeniu stężeń z roztworu glebowego (inkubacja gleby 1 tydzień); próbki 6-9 - poziom 0-10 cm, próbki 15-18 - poziom 10-20 cm.
I - soil incubation 1 week; II - soil incubation 8 weeks; III - content in soil based on the metals concentration in soil solutions (soil incubation 1 week); samples 6-9 - layer 0-10 cm, samples 15-18 - layer 10-20 cm.

WNIOSKI

1. Ze wzrostem zakwaszenia gleby, wzrastała w niej zawartość frakcji wodorozpuszczalnej cynku i kadmu.
2. Zakwaszenie gleby skażonej przez hutę cynku powodowało niewielki (w porównaniu do form rozpuszczalnych w 1 M HCl), ale statystycznie istotny wzrost zawartości form ołowiu rozpuszczalnych w wodzie.
3. Zawartość w glebie frakcji wodorozpuszczalnej cynku i kadmu obliczona na podstawie stężenia w wyciągu wodnym i roztworze glebowym różni się znacznie, pomimo analogicznych parametrów doświadczenia (pH, wilgotność, czas inkubacji).
4. Stężenie badanych form ołowiu na jednostkę masy gleby, obliczone na podstawie roztworu glebowego, stanowiło tylko znikomą część oznaczoną w na podstawie wyciągu w 1 M HCl.
5. Nie stwierdzono wpływu zmian wilgotności próbek gleby na oznaczoną zawartość wodorozpuszczalnych form cynku, ołowiu i kadmu.

LITERATURA

1. Borowiec J., Magierski J., Turski R. (1983). Rozmieszczenie makro- i mikroelementów w poszczególnych frakcjach mechanicznych gleb wykształconych z różnych utworów macierzystych. Cz. IV. Ołów., Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 242, 729-738.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1993). Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
3. Karczewska A. (1995). Przemiany form metali w zanieczyszczonych glebach stref ochrony sanitarnej hut miedzi pod wpływem zawodnienia (w doświadczeniu laboratoryjnym). Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 487-499.
4. Misztal M., Ligęza S. (1995). Wpływ odczynu, wilgotności i czasu inkubacji na rozpuszczalność metali ciężkich w glebie zanieczyszczonej przez hutę cynku. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 465-472.
5. Misztal M., Ligęza S. (w druku). Wpływ odczynu i wilgotności gleby zanieczyszczonej przez hutę cynku na zawartość metali ciężkich w roztworze glebowym. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 434.
6. Steinbrich A., Turski R. (1986). Wiązanie Cu, Zn i Pb przez kwasy huminowe wyizolowane z gleb i osadów ściekowych., Roczn. Glebozn., 37, 2-3, 333-342.
7. Wójcikowska-Kapusta A. (1986). Zmiany rozpuszczalności cynku, niklu i ołowiu w glebach o zróżnicowanym zanieczyszczeniu, natlenieniu i wilgotności., Ann. UMCS, sec. E, 41, 2, 241-249.

STRESZCZENIE

Badano wpływ odczynu i wilgotności gleby na zawartość frakcji wodorozpuszczalnej cynku, ołowiu i kadmu. Glebę piaszczystą zanieczyszczoną przez hutę cynku pobrano w Szopienicach. Po doprowadzeniu gleby do założonego pH i wilgotności (na podstawie krzywej buforowania i krzywej pF), inkubowano ją przez okres 1 tygodnia i 8 tygodni, a następnie ekstrahowano wodą podwójnie destylowaną (stosunek wody do gleby 10:1). Roztwór glebowy z analogicznie zakwaszonych i nawilgotnionych próbek, uzyskano metodą wirowania. Zawartość metali oznaczono metodą AAS, a następnie przeliczono na jednostkę masy gleby. Wykazano, że wraz ze wzrostem zakwaszenia gleby rośnie zawartość form wodorozpuszczalnych badanych metali ciężkich. Wyższe zawartości Zn i Cd rozpuszczalnego w wodzie, uzyskano dla analogicznych parametrów doświadczenia, na podstawie danych z roztworu glebowego niż z wyciągu wodnego. Nie stwierdzono istotnego wpływu zmiennej wilgotności na rozpuszczalność badanych mikropierwiastków, a w przypadku ołowiu oddziaływanie to można było wykluczyć.

CONTENT OF ZINC, LEAD AND CADMIUM IN THE SOIL POLLUTED BY ZINC SMELTING WORKS ASSAYED IN WATER EXTRACTS AND SOIL SOLUTIONS

M. Misztal, S. Ligęza

Institute of Soil Science and Environmental Management, Agricultural University of Lublin

Summary

The effect of soil pH and its moisture on the content of water fraction zinc, lead and cadmium has been investigated. The sandy soil polluted by zinc smelting works was sampled at Szopienice. It was incubated for 1 week and 8 weeks at various pH and moisture levels. The soil was extracted by redistilled water. The soil solution was obtained by centrifugation. The content of metals was measured by AAS. It was shown that a decrease in the soil pH have caused an increase of the concentration of the investigated forms of metals. No essential influence of soil moisture on solubility of the investigated metals was observed.

Prof. dr hab. Modest Misztal
Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania
Środowiska Przyrodniczego
AR w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7
20-069 Lublin