

MARIAN MARCZAK, JOLANTA BIEDROŃ

## Badania nad zawartością cynku w poziomie akumulacji biologicznej gleb leśnych

Исследования содержания цинка в уровне биологической аккумуляции лесных почв

Studies on zinc content in the horizon of soil biological accumulation

Cynk należy do pierwiastków, które w organizmach roślin i zwierząt występują w ilościach śladowych. Jego funkcja w biochemicznych procesach tych organizmów nie została całkowicie wyjaśniona, jednak w licznych badaniach stwierdzono wpływ tych pierwiastków na przebieg funkcji biologicznych. Niektórzy autorzy (3, 4, 6) wskazują na potrzebę stałej kontroli w utrzymywaniu poziomu zawartości pierwiastków śladowych w glebach.

K. Boratyński i współpracownicy (1, 2) dokonali przeglądu prac dotyczących występowania mikropierwiastków w glebach i roślinach. Występują duże różnice w zawartości pierwiastków śladowych w różnych glebach, jak również w zapotrzebowaniu roślin na te pierwiastki.

Według Polańskiego i Smulikowskiego (5) średnia zawartość cynku w glebach wynosi około 50 g/t, a w roślinach około 1 mg/kg suchej masy. Holmes (3) cytowany przez A. Maksimowa (4) stwierdził na podstawie badań 70 profilów glebowych, że cynk w różnych glebach jest stosunkowo równomiernie rozmieszczony i zależy od zawartości próchnicy i części spławialnych. Gleby aluwialne zawierały cynk w ilościach od 30 do 147 mg/kg suchej masy, erozyjne od 34 do 130 mg/kg suchej masy, a gleby wybrzeży morskich od 13 do 30 mg/kg suchej masy. Maksimow przytacza także pracę Thorna (6), według którego cynk ulega silnej akumulacji w ściółce leśnej oraz w górnych warstwach gleb leśnych; np. w glebie spod sosny na głębokości 0—2 cm stwierdzono zawartość cynku 55,8 mg/kg suchej masy, natomiast na głębokości 25—39 cm w tym samym profilu glebowym zawartość cynku maleje do 7,9 mg/kg suchej masy gleby.

### ZAKRES I CEL BADAŃ

Badania nad zawartością cynku w poziomie akumulacji biologicznej przeprowadzono na powierzchniach doświadczalnych Instytutu Badawczego Leśnictwa. Zakład Gospodarki Leśnej Regionów Przemysłowych

w Katowicach prowadzi na nich kompleksowe badania mające na celu ustalenie wpływu różnych czynników na stan zdrowotny lasów oraz na zakłócenie równowagi biocenozy siedlisk leśnych w różnych strefach oddziaływania emisji przemysłowych. Badania chemiczne nad zawartością pierwiastków pochodzenia przemysłowego objęły takie metale, jak: cynk, kadm, ołów, miedź, bar i stront. Koncentrację tych pierwiastków śledzono w poziomie akumulacji biologicznej, w profilu glebowym i w wodzie gruntowej. Poniżej przedstawiono wyniki odnoszące się tylko do zawartości cynku w poziomie akumulacji biologicznej gleb.

Przedmiotem badań był cynk i jego związki pochodzenia przemysłowego, bez uwzględnienia ich zawartości w składzie biomasy poziomu akumulacji biologicznej. Zatem w badaniach nie uwzględniono tych ilości cynku, które weszły w cykl przemian organicznych roślin i zwierząt.

Poziom akumulacji biologicznej potraktowano jako filtr o określonych zdolnościach do retencji cynku i jego związków w procesach przemywania go wodami opadowymi. Jak wiadomo, zdolności retencyjne są różne w zależności od rodzaju ściółki, stopnia rozłożenia próchnicy i innych fizykochemicznych właściwości badanej warstwy.

Zasadniczym celem badań było ustalenie stopnia koncentracji cynku i jego związków w poziomie akumulacji biologicznej gleb leśnych powierzchni doświadczalnych w porównaniu z powierzchniami wzorcowymi. Badania pozwoliły na określenie stopnia akumulacji trudno rozpuszczalnych związków cynku, obecnych zapewne w postaci tlenku czy siarczku, które stanowią stałe źródło zasilania gleby w ten pierwiastek. Związki trudno rozpuszczalne poddane działaniu tlenu atmosferycznego przy stosunkowo niskim pH, wywołanym obecnością dwutlenku siarki, częściowo ulegają utlenieniu do łatwo rozpuszczalnego siarczanu, a częściowo są bezpośrednio roztwarzane.

## METODYKA BADAŃ

Próbki z poziomu akumulacji biologicznej pobierano za pomocą noża o kształcie czworoboku obejmującego powierzchnię 400 cm<sup>2</sup>. Następnie 1/4 tej zawartości suszono w temperaturze do 105°C. Po ustaleniu masy wysuszoną próbkę przenoszono do kolumny i zalewano wodą zdemineralizowaną w ilości 500 ml. Po 24 godzinach wodę z przemywania odsączano i ponownie próbkę zalewano tą samą ilością wody zdemineralizowanej. Czynność tę powtarzano tak długo, jak długo zawartość cynku w roztworze nie spadła do stężenia  $1 \cdot 10^{-5}$  M, to jest poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody. Czas trwania całkowitej ekstrakcji rozpuszczalnych w wodzie związków cynku wynosił 1—16 dni. Maksymalna ilość użytej wody do przemywania odpowiadała średniej rocznej ilości opadów atmosferycznych.

Jakkolwiek do przemywania stosowano wodę zdemineralizowaną, to jednak nie należy rozumieć warunków wymywania jako stałych. Zmianom podlegał skład jakościowy i ilościowy otrzymywanych roztworów. Wyrazem zachodzących zjawisk były zmiany przewodnictwa i pH eluatów. Stosowanie wody zdemineralizowanej do przemywania próbek badanej substancji pozwalało kontrolować przebieg procesu wymywania za pomocą mierzonego przewodnictwa właściwego. Spadek przewodnictwa eluatu do

poziomu w pobliżu wartości przewodnictwa wody zdemineralizowanej wskazywał na zakończenie procesu wymywania składników rozpuszczalnych i ustalenie się równowagi ze względu na obecność związków trudno rozpuszczalnych. Zawartość cynku ogólnego ustalono na podstawie przemywania próbek za pomocą 0,1 n roztworu kwasu solnego w czasie jednej doby.

Cynk oznaczano metodami absorpcji atomowej i polarograficzną, a wyniki kontrolowano metodą kolorymetryczną za pomocą ditazonu przy zastosowaniu ekstrakcji. Pomiarów wykonano na spektrometrze absorpcji atomowej — Pay Unicam typ SP-90, na fotokolorymetrze Specol Carl Zeiss Jena oraz polarografie produkcji czechosłowackiej typu LP-60.

## WYNIKI OZNACZEŃ ORAZ ICH DYSKUSJA

Zawartość cynku w poziomie akumulacji biologicznej badanych gleb podano w mg na kg suchej masy oraz w kg na 1 ha lasu. Szczegółowe dane odnoszące się do 27 powierzchni doświadczalnych zestawiono w tabeli. Otrzymane wyniki koncentracji cynku rozważano pod kątem: stref zagrożenia, sposobu przebudowy drzewostanu oraz sposobu przygotowania gleby. W celu wykazania zmian w zawartości cynku ogólnego i cynku podlegającego procesowi rozpuszczania w wodzie — wyniki przedstawiono na rycinie 1.

Na osi odciętych tego wykresu podano numery powierzchni ułożonych według wzrastającej zawartości cynku ogólnego, na osi rzędnych zawartość cynku wyrażona w mg/kg suchej masy.

Ryciny 2 i 3 przedstawiają rozkłady częstości występowania cynku w poziomie akumulacji biologicznej oraz wartości średnich arytmetycznych zawartości cynku ogólnego  $X_0 = 493,0$  mg/kg suchej masy i rozpuszczonego w wodzie  $X_r = 35,2$  mg/kg suchej masy.

Z wykresu na rycinie 1 wynika, że przy dużym interwale zmian w zawartości cynku ogólnego, zawartość cynku podlegającego procesowi rozpuszczania i wymywania jest w zasadzie stała. Umownie przyjęto cynk rozpuszczony w wodzie jako cynk występujący w związkach rozpuszczalnych i zdolnych w tych warunkach do desorpcji z poziomu akumulacji. Wyraźny brak korelacji między zawartością cynku ogólnego a zawartością związków rozpuszczalnych cynku pozwala na wysunięcie twierdzenia o mechanicznej akumulacji trudno rozpuszczalnych związków cynku w poziomie akumulacji biologicznej danych powierzchni. Związki trudno rozpuszczalne, a także trudno wymywalne stanowią stałe źródło zasilania profilów glebowych w ten pierwiastek. Względnie stała zawartość cynku w postaci związków rozpuszczalnych w poziomie akumulacji biologicznej jest konsekwencją procesu wymywania zachodzącego podczas opadów atmosferycznych. W ten sposób wody opadowe uruchamiają migrację cynku w głąb profilów glebowych.

Małe i nieregularne zmiany w zawartości rozpuszczalnych związków cynku są uwarunkowane różnymi zdolnościami sorbcyjnymi poziomu akumulacji biologicznej, zmiennymi wartościami pH oraz potencjałów utleniająco-redukcyjnych tworzących się roztworów wymywających, jak również obecnością substancji towarzyszących. Niemały wpływ ma także czas pobierania próbki do badań. Inaczej bowiem kształtować się może

## Koncentracja cynku w próbkach z poziomu akumulacji biologicznej

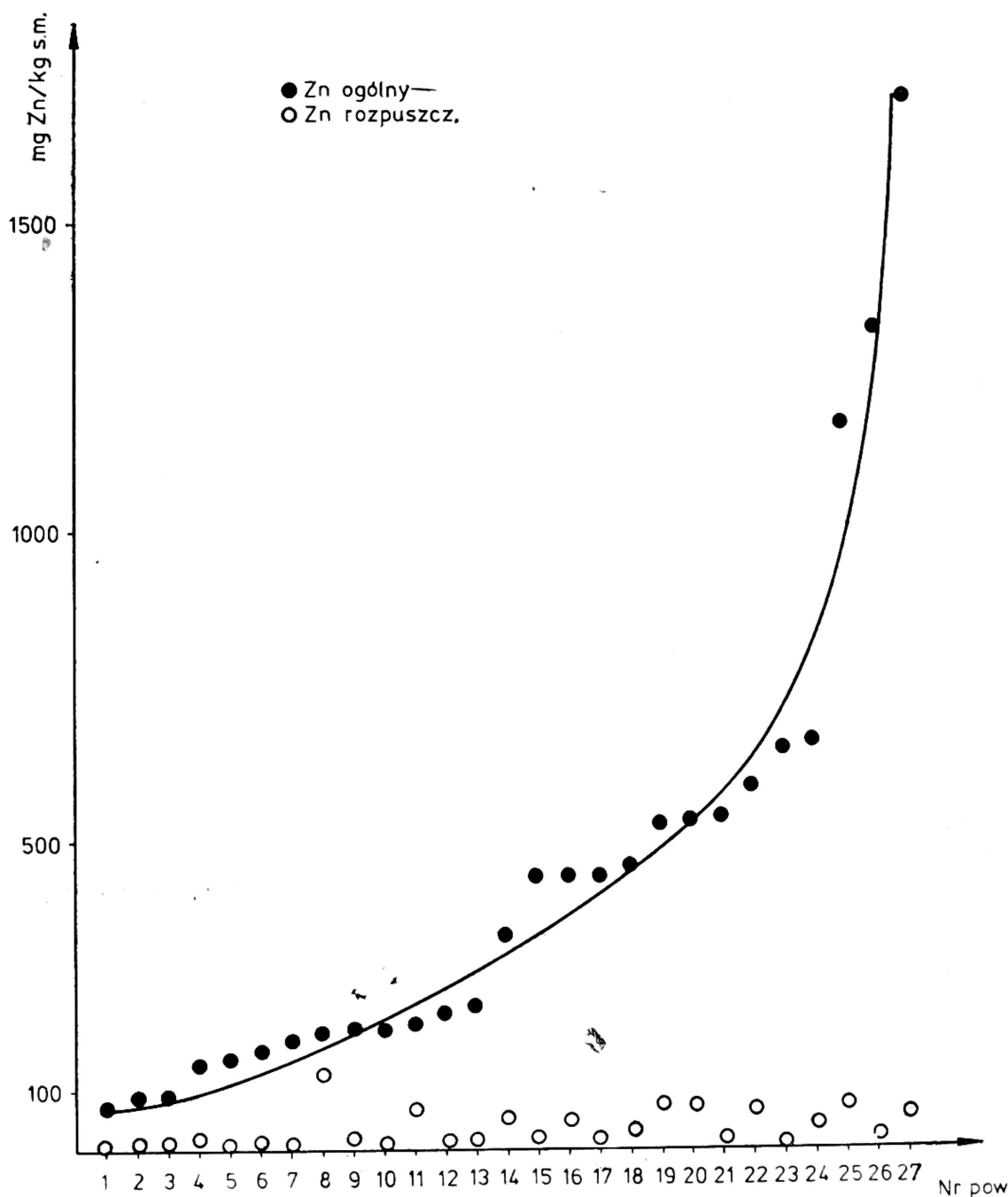
Lp.	Nr pow. na ryc.	Nadleśnictwo, oddział	Strefa zagrożenia wg BUL	Uprawa gleby	Sposób przebudowy drzewostanu	Zawartość cynku			
						ogólnego		rozp. w H <sub>2</sub> O	
						mg/kg s. m.	kg/ha	mg/kg s. m.	kg/ha
1	6	Świerklaniec 97	III	bruzdy	otwarty	158,7	87,3	12,2	6,7
2	13	Świerklaniec 125	III	bruzdy	otwarty	234,1	147,5	11,4	7,2
3	24	Świerklaniec 131	III	bruzdy	otwarty	663,2	134,0	44,7	0,2
4	8	Świerklaniec 93	III	pełna	otwarty	177,6	42,6	125,0	30,0
5	19	Świerklaniec 100	III	pełna	otwarty	524,2	152,0	70,2	20,4
6	21	Świerklaniec 151	III	pełna	otwarty	531,6	95,7	13,8	2,5
7	2	Panewnik 45	II	bruzdy	kulisowy	86,8	58,8	6,1	4,1
8	4	Panewnik 45	II	bruzdy	otwarty	138,0	44,5	17,5	5,6
9	9	Panewnik 46	II	pełna	otwarty	190,0	16,0	14,5	1,2
10	18	Panewnik 47	II	pełna	otwarty	457,1	100,6	28,5	6,3
11	5	Alwernia 136	II	pełna	otwarty	140,3	105,7	0,0	0,0
12	3	Ostrowy 57	0	bruzdy	otwarty	88,2	35,3	6,9	2,8
13	17	Panewnik 62	II	bruzdy	podokap.	440,0	36,2	13,2	1,1
14	12	Panewnik 34	II	bruzdy	podokap.	221,0	53,2	12,0	2,9
15	1	Panewnik 46	II	bruzdy	podokap.	67,7	40,7	4,4	2,6
16	16	Świerklaniec 57	II	pełna	otwarty	438,2	69,2	47,8	7,6
17	14	Świerklaniec 99	III obrzeże	pełna	otwarty	348,3	71,1	49,9	10,2
18	22	Brynica 225	III obrzeże	pełna	otwarty	592,1	81,7	63,6	8,8
19	27	Żyglinek 134	III katastr.	pełna	otwarty	1703,8	371,4	59,9	12,9
20	23	Świerklaniec 131	III	pełna	otwarty	653,7	523,0	2,8	2,2
21	26	Szopienice A <sup>1</sup>	bez strefy	bez przyg.	pustynia	1327,5	1326,0	25,0	25,0
22	25	Szopienice B <sup>1</sup>	bez strefy	bez przyg.	bez roślin.	1171,4	1172,0	71,1	71,3
23	20	Świerklaniec 128	III	bruzdy	otwarty	530,3	326,7	69,3	42,8
24	10	Świerklaniec 155	III	bruzdy	otwarty	191,7	141,9	8,1	6,0
25	11	Świerklaniec 72	II	bez przyg.	podokap.	200,6	51,4	56,7	14,5
26	15	Gołonóg 205	II	bez przyg.	otwarty	436,1	90,7	19,8	4,1
27	7	Szczakowa 126	II	bez przyg.	otwarty	176,9	60,9	2,8	1,0

<sup>1</sup> bezpośrednio sąsiedztwo źródła emisji cynku, brak roślinności, próbkę pobrano z wierzchniej warstwy gleby 0—10 cm

zawartość cynku występującego w związkach rozpuszczalnych, gdy próbki w okresie długiej suszy, a inaczej w okresie opadów atmosferycznych.

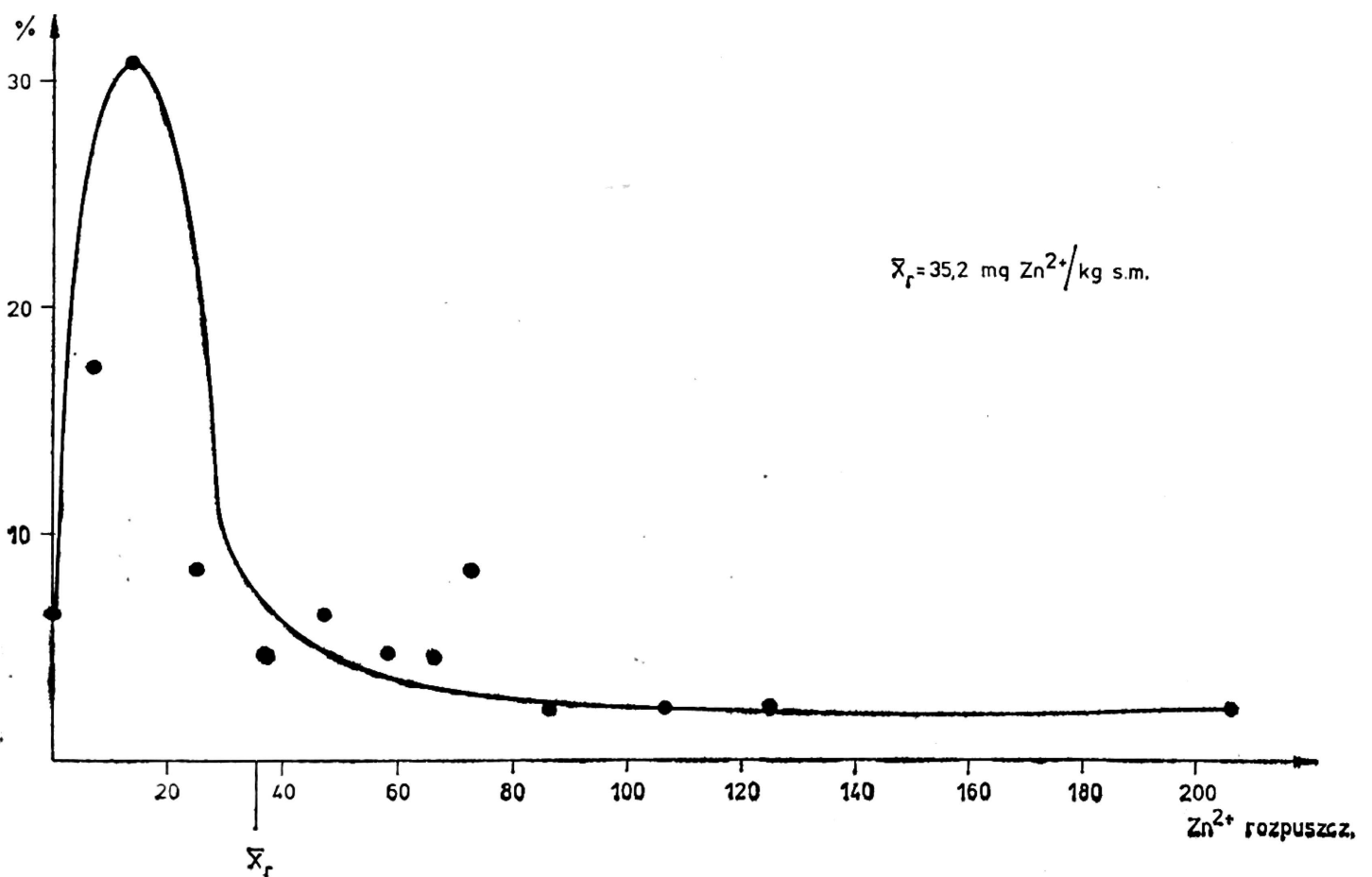
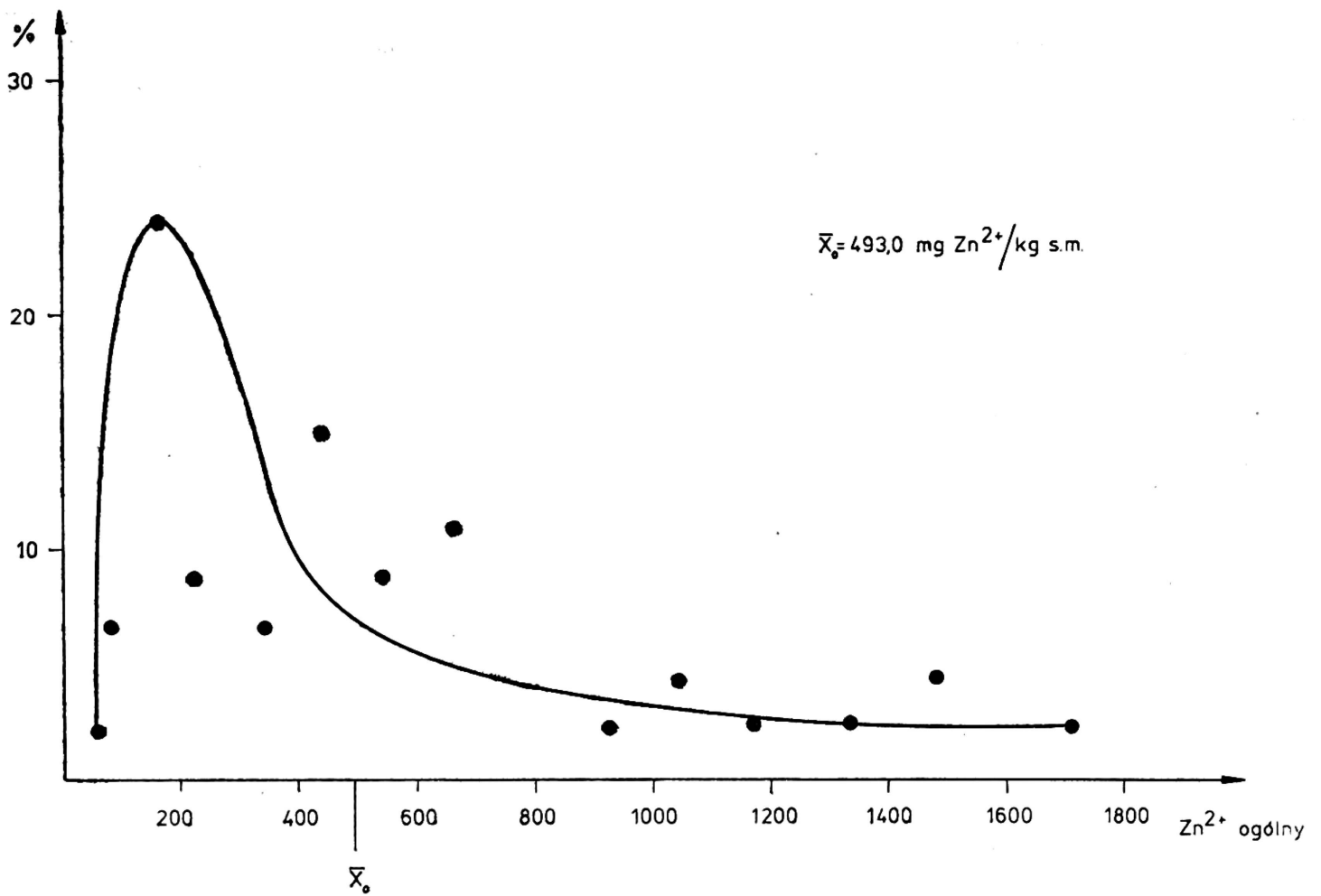
Rozkłady częstości pozwalają na ustosunkowanie się do wartości średnich arytmetycznych, jako charakterystyk do oceny zawartości cynku w poziomie akumulacji biologicznej. Zarówno przebieg krzywych jak i położenia wartości średnich wskazują, że zmiany częstości nie układają się według rozkładu normalnego. Zatem wartościami bardziej reprezentatywnymi do oceny niż wartości średnie są stężenia odpowiadające wartościom maksimum na krzywych. Tak więc dla cynku ogólnego wartość ta wynosi  $X_0 = 160,0$  kg/kg suchej masy, a dla rozpuszczalnych związków cynku  $X_r = 14,0$  mg/kg suchej masy.

Z punktu widzenia oceny „skażenia” badanych powierzchni celowe wydało się określenie współczynnika koncentracji. W tym celu zawartość cynku ustaloną dla danej powierzchni dzielono przez zawartość cynku wyznaczoną dla powierzchni oznaczonej na rysunkach numerem 3, przyjętej jako porównawcza (wzorcowa). Otrzymane wartości przedstawiono na rycinie 4. Z wykresu tego wynika, że powierzchnia porównawcza cechuje się stosunkowo małą zawartością cynku na tle badanych powierzchni, zatem spełnia podstawowy warunek powierzchni wzorcowej. Należy jed-

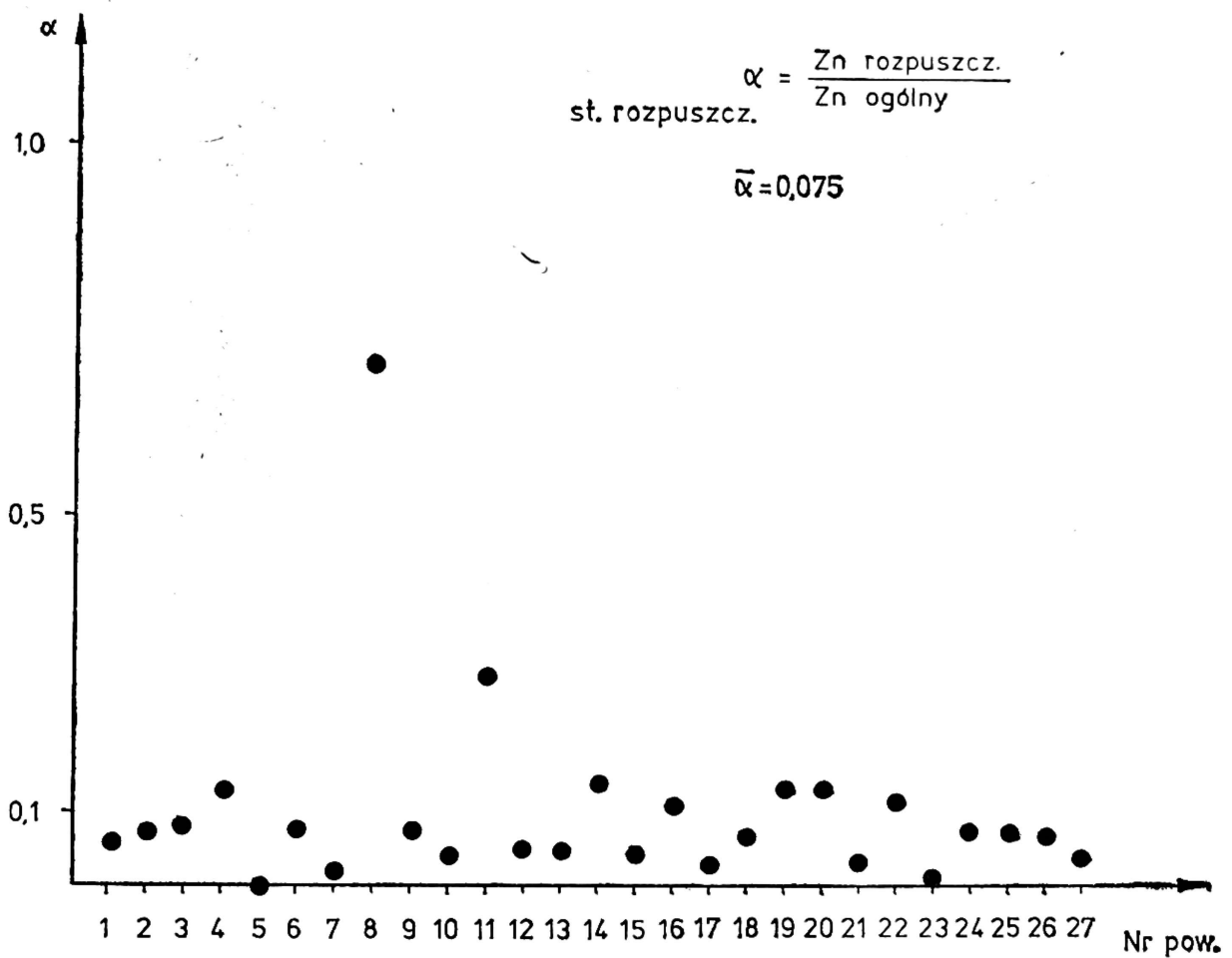
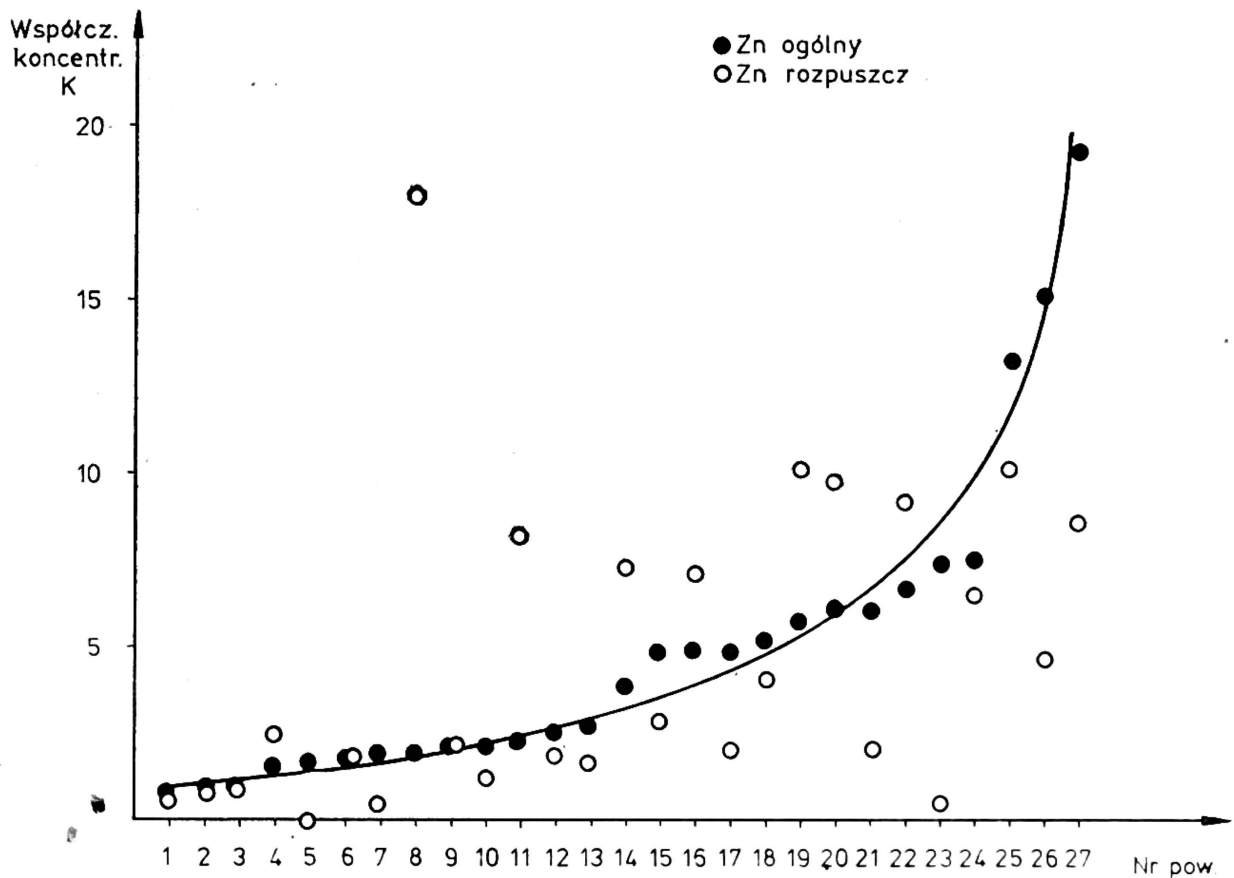


Ryc. 1. Przebieg zmian zawartości cynku w próbkach poziomu akumulacji biologicznej uszeregowanych według wzrastającej zawartości oznaczanego pierwiastka

nak zwrócić uwagę, że w próbkach poziomu akumulacji biologicznej pobranych z rezerwatu Promno koło Poznania nie stwierdzono w ogóle cynku na poziomie granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,3 mg/ka suchej masy. Przebieg zmian współczynników koncentracji wskazuje, że połową badanych powierzchni nie odbiega zbyt mocno pod względem zawartości cynku w poziomie akumulacji biologicznej od powierzchni porównawczej. Pozostałe powierzchnie zawierają co najmniej czterokrotnie więcej cynku, natomiast niektóre z nich mają ponad dziesięciokrotnie więcej tego pierwiastka niż powierzchnia porównawcza.



Ryc. 2. Rozkład częstości ze względu na zawartość cynku ogólnego w poziomie akumulacji biologicznej. U dołu ryc. 3. Rozkład częstości ze względu na zawartość cynku podlegającego procesowi rozpuszczania w poziomie akumulacji biologicznej



Ryc. 4. Zmiany wartości współczynników koncentracji cynku na tle powierzchni uszeregowanych według wzrastającej zawartości oznaczanego pierwiastka. U dołu ryc. 5. Wartości liczbowe stopnia rozpuszczania cynku w próbkach poziomo akumulacji biologicznej uszeregowanych według wzrastającej zawartości oznaczanego pierwiastka

Jakkolwiek brak jest wyraźnych liczb granicznych, określających dopuszczalną zawartość cynku w poziomie akumulacji biologicznej, to jednak można na podstawie zaproponowanego współczynnika wskazać powierzchnie o wyjątkowo wysokiej zawartości cynku. Być może, że jako powierzchnie „skażone” pod względem zawartości cynku należy traktować te, których współczynniki koncentracji przyjmują niższe wartości, na przykład 2, 3, 4 itp.

Jeżeli przyjmie się analogiczny współczynnik koncentracji cynku występującego w związkach rozpuszczalnych (na wykresie punkty nie zaznaczone) to wyraźnie widać brak korelacji między cynkiem zawartym w związkach łatwo i trudno rozpuszczalnych. Brak korelacji może być spowodowany przyczynami, o których wspomniano wyżej.

W celu ustalenia stosunku cynku zawartego w związkach, które mogą ulec rozpuszczeniu, do cynku ogólnego, wprowadzono określenie stopnia rozpuszczania — oznaczonego na rycinie 5 symbolem alfa. Otrzymane wartości liczbowe dla stopnia rozpuszczania pozwalają ocenić udział cynku zdolnego do przejścia w stan jonowy do cynku ogólnego.

Na badanych powierzchniach wartość średnia dla  $\alpha$  wynosi 0,075 czyli 7,5% i odnosi się do przedziału od około 1 do około 14% (z wyjątkiem powierzchni oznaczonych numerami 8 i 11).

Jak wynika z wykresu na rycinie 5 brak jest jakichkolwiek prawidłowości w relacjach między zawartością  $\alpha$  a zawartością cynku ogólnego, co wskazuje na potrzebę traktowania pod tym względem każdej powierzchni indywidualnie.

Wyznaczone wartości liczbowe stopnia rozpuszczania pozwalają względnie oszacować proces akumulacji związków cynku w poziomie akumulacji biologicznej, jak i migracji tego pierwiastka w głąb profilów glebowych na poszczególnych powierzchniach doświadczalnych.

## WNIOSKI

1. Istnieje duży rozrzut w zawartościach cynku ogólnego zarówno w przeliczeniu na kilogram suchej masy substancji poziomu akumulacji biologicznej, jak i na hektar lasu. Na powierzchni wzorcowej Ostrowy zawartość cynku ogólnego wynosi 88,2 mg/kg s.m. oraz 35,5 kg/ha. Najniższa zawartość cynku — 67,7 mg/kg s.m. oraz 16,0 kg/ha lasu występuje w nadl. Panewnik, oddz. 46, natomiast najwyższe zawartości cynku — 1703,8 mg/kg s.m. stwierdzono na powierzchni w nadl. Żyglinek.

2. Podane wartości liczbowe maksymalnych zawartości cynku potwierdzają właściwości poziomu akumulacji biologicznej jako układu o silnych własnościach sorbcyjnych. Ponadto poziom akumulacji biologicznej gromadzi duże ilości trudno rozpuszczalnych związków cynku, spełniając tym samym funkcję mechanicznego filtru w procesie przenikania składników pochodzenia przemysłowego w głąb profilów glebowych.

3. Wyznaczone współczynniki koncentracji pozwalają na względne określenie stopnia „skażenia” powierzchni leśnych narażonych na przemysłowe oddziaływanie, stopnia akumulacji trudno rozpuszczalnych związków cynku w poziomie akumulacji biologicznej oraz ilości cynku podlegających procesowi wymywania podczas opadów atmosferycznych.

4. Nieduża liczba powierzchni doświadczalnych oraz przyjęte kryteria



ich klasyfikacji według strefy zagrożenia, sposobu przebudowy drzewostanu i sposobu przygotowania gleby nie pozwalają na pełne i jednoznaczne wskazanie odpowiednich zależności. Niemniej jednak dane zestawione w tabeli 1 upoważniają do stwierdzenia związku między poziomem koncentracji cynku w poziomie akumulacji biologicznej gleby a strefą zagrożenia określoną przez Biuro Urządzenia Lasu i Geodezji Leśnej.

Nie ulega wątpliwości, że nagromadzenie związków cynku w poziomie akumulacji biologicznej gleb musi mieć wpływ na enzymatykę, mikro- i mezofaunę gleb oraz na organizmy wyższych zwierząt i roślin. Wykazanie zależności i związków między zawartością cynku a biocenozą siedlisk leśnych na badanych powierzchniach jest zadaniem innych dyscyplin uczestniczących w kompleksowych badaniach.

#### LITERATURA

1. Boratyński K. — Mikroelementy — rozwój badań i obecny stan w Polsce. „Roczn. Glebozn.” T. XXII, 1. 2, Warszawa 1971.
2. Boratyński K., Roszyk E., Ziętecka M. — Przegląd badań przeprowadzonych w Polsce nad mikroelementami. „Roczn. Glebozn.” T. XXIII, Z. 1, Warszawa 1972.
3. Holmes R. — „Soil Sci”, T. 50 s. 53, Baltimore 1940.
4. Maksimow A. — Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów, Warszawa 1954.
5. Polański A., Smulikowski K. — Geochemia, Warszawa 1969.
6. Thorn D., Laws W., Wallace A. — „Soil Sci” T. 41, Baltimore 1942.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 17 czerwca 1975 r.

#### Краткое содержание

Установлено содержание цинка происходящего из промышленной эмиссии в образцах горизонта биологической аккумуляции, взятых на 27 опытных площадях Исследовательского Института Леса в Гурношлёнском и Краковском промышленных округах (ГПО и КПО). В исследованиях не учитывался цинк входящий в состав биомассы субстанций горизонта биологической аккумуляции.

Особое внимание обращалось на содержание цинка подвергающегося процессу растворения в воде и способного до миграции в глубину почвенных профилей в результате атмосферных осадков.

Представлена схема частоты с учётом содержания общего цинка и выступающего в растворимых соединениях в образцах уровня биологической аккумуляции.

Опираясь на выделенные коэффициенты концентрации была указана механическая аккумуляция цинка и фильтрационные свойства субстанций горизонта биологической аккумуляции.

#### Summary

The content of zinc coming from industrial emission was determined in samples from the horizon of biological accumulation taken from 27 experimental areas

of the Forest Research Institute in Upper Silesian and Kraków industrial regions. Studies did not account for zinc included in the biomass of substances in biological accumulation horizon.

The content of zinc subjected to the process of dissolution in water and capable of migration downward soil profiles due to atmospheric precipitation received particular attention.

Frequency distributions due to the content of total zinc and that occurring in compounds soluble in samples of biological accumulation horizon were presented.

On the background of concentration coefficients, the mechanical accumulation of zinc and filtrative properties of substances of the biological accumulation horizon were indicated.