

## FORMY OŁOWIU W POWIERZCHNIOWYCH POZIOMACH GLEB UPRAWNYCH I LEŚNYCH WOJEWÓDZTWA BYDGOSKIEGO

*Piotr Malczyk*

Katedra Gleboznawstwa,  
Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy

### Wstęp

Źródłem ołowiu w glebach są naturalne formy tego pierwiastka, tzw. „pierwotne” i „wtórne” oraz nagromadzone pod wpływem czynników antropogenicznych. Ołów „pierwotny”, nazywany inaczej zwyczajnym, wchodzi w skład minerałów i skał od chwili ich powstawania. Ołów „wtórny”, określanymi jako radiogeniczny, pochodzi z przemian promieniotwórczych uranu i toru, które w skałach i minerałach odbywały się później [POLAŃSKI 1988; KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

Rejestrowana podwyższona zawartość ołowiu w poziomach powierzchniowych gleb związana jest z emisją zanieczyszczeń komunikacyjnych, powstających w przemyśle hutniczym i energetycznym, podczas produkcji benzyn etylizowanych i akumulatorów, a także podczas wyzwiania reakcji jądrowych czy wydobywania uranu [SZCZYPA, CHIBOWSKI 1993; SZCZYPA i in. 1993; MALCZYK 1996a, 1996b, 1998; MALCZYK, KĘDZIA 1996; KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

Ołów w glebach występuje w różnych formach. W roztworze glebowym w postaci kationu  $Pb^{+2}$ , tworzy także jony kompleksowe  $PbOH^+$  i  $Pb(OH)_4^{+2}$ , jest silnie wiązany przez kongregacje Fe i Mn, sorbowany przez minerały ilaste, wodorotlenki glinu i żelaza oraz próchnicę. Wytrąca się w postaci węglanów i fosforanów, co decyduje o jego unieruchamianiu w glebach przy  $pH > 6,5$ . W glebach kwaśnych dominują formy ołowiu w związkach organicznych. Ruchliwe formy ołowiu w glebach kwaśnych występują jako kationy  $Pb^{+2}$ ,  $PbHCO_3^+$  oraz kompleksy organiczne. W glebach alkalicznych natomiast dominują:  $PbOH^+$  i  $Pb(CO_3)_2^{-2}$  [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

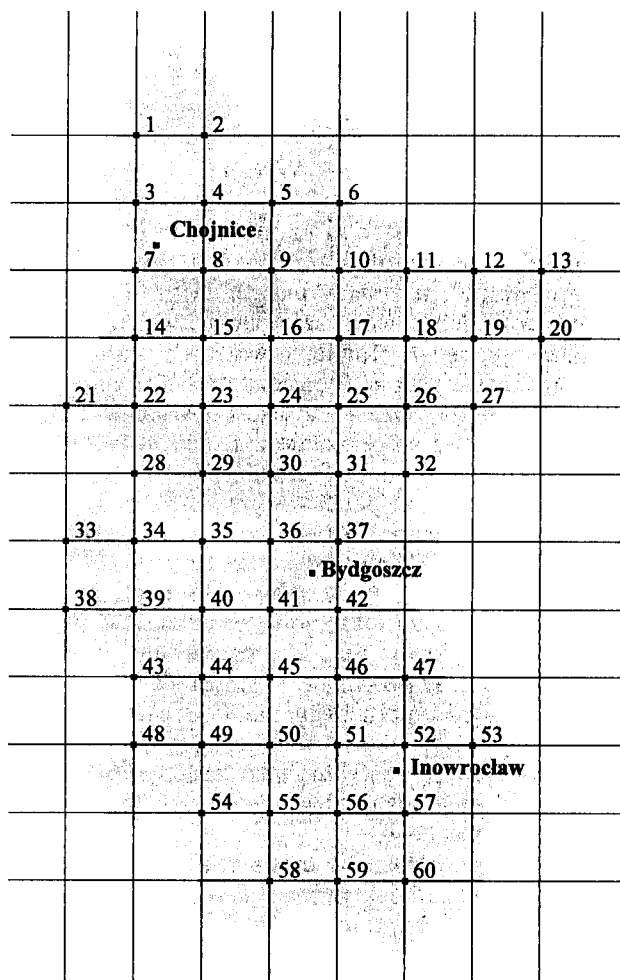
Naturalne izotopy ołowiu to formy tego pierwiastka, które obok izotopu  $^{40}K$  wpływają na poziom radioaktywności gleb. Wśród nich wyróżnić można izotopy szeregu promieniotwórczego aktynowego  $^{211}Pb$ , uranowego  $^{210}Pb$ ,  $^{214}Pb$  i torowego  $^{212}Pb$  [SZCZYPA, CHIBOWSKI 1993; SZCZYPA i in. 1993; CIEŚLA i in. 1996; SZYMAŃSKI 1996; MALCZYK 1998].

Celem przeprowadzonych badań było określenie koncentracji i charakteru terytorialnego rozmieszczenia trzech form ołowiu: izotopu  $^{214}Pb$ , rozpuszczalnej w DTPA (kwasie dwuetylenotrójaminopięciooctowym) oraz całkowitej zawartości tego pierwiastka w powierzchniowych poziomach gleb uprawnych i leśnych byłego

województwa bydgoskiego. W badaniach chodziło także o udokumentowanie związków pomiędzy zawartościami form ołowiu, a takimi właściwościami gleb, jak: odczyn, zawartość węgla organicznego oraz frakcji spławialnych i ilastych, suma zasadowych kationów wymiennych i kationowa pojemność wymienna.

### Materiały i metodyka

W roku 1992 z terenu województwa bydgoskiego pobrano próbki gleb z 60 powierzchni badawczych, wyznaczonych przez sieć pomiarową 15 x 15 km (rys. 1).



Rys. 1. Rozmieszczenie powierzchni badawczych  
Fig. 1. Location of study areas

Z terenów użytkowanych rolniczo, reprezentujących gleby brunatne, płowe, mady rzeczne i czarne ziemie pobrano 47 prób mieszanych z poziomów próchnicznych z głębokości 0–10 cm. Na obszarach leśnych zlokalizowano 13 powierzchni badawczych, które reprezentowały gleby biellicowo-rdzawe siedliska borów świeżych. Próbkę do analiz pobrano z poziomów próchnicy nadkładowej i poziomów akumulacyjno-eluwialnych, także z głębokości 0–10 cm.

Zawartość całkowitą ołowiu oznaczono w roztworach uzyskanych po nisko-temperaturowej dygestii próbek w mieszaninie kwasu fluorowodorowego (HF) i kwasu nadchlorowego ( $\text{HClO}_4$ ) według procedury Svansona-Huffmana [CROCK, SEVERSON 1980], a w przypadku próchnic nadkładowych po ich mineralizacji metodą prażenia termicznego w temperaturze 823 K i rozтворzeniu pozostałości w HCl. Pomiary stężeń ołowiu rozpuszczalnego w DTPA [LINDSAY, NORVELL 1978] i całkowitego, wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej za pomocą urządzenia PU 9100X Philips.

Zawartość izotopu ołowiu  $^{214}\text{Pb}$  oznaczono przy użyciu wielokanałowego (16 tys.) spektrometru gamma z detektorem germanowym HPG prod. USA o wydajności 25% i rozdzielczości 1,88 keV dla pikę Co-60 o energii 1332 keV. Próbkę analizowano w pojemnikach o stałej geometrii zliczeń typu Marinelli.

## Wyniki i dyskusja

Z uwagi na dużą liczebność wyników badań dotyczących opisu i właściwości gleb, autor pracy nie omawia ich szczegółowo. Dane te zamieszczone są w sprawozdaniu pt. „Stan radiochemiczny gleb województwa bydgoskiego” [CIEŚLA i in. 1993]. Przeprowadzone badania wykazały, że całkowita zawartość ołowiu w glebach leśnych województwa zawierała się w przedziale od 14 do 121  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  w poziomach próchnicy nadkładowej i od 4 do 34  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  w warstwach 0–10 cm poziomów AEes (tab. 1).

W ściółkach leśnych ilość całkowitej formy ołowiu zawsze przekraczała jej stężenie w poziomach mineralnych. Stwierdzone całkowite zawartości Pb mieszczą się w zakresach podawanych w doniesieniach innych autorów [KABAŁA i in. 1998; KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999; SKIBA i in. 1994].

W przypadku gleb uprawnych całkowita zawartość analizowanego pierwiastka tylko w jednym przypadku – we wsi Murczyn, przekroczyła stwierdzony dla wszystkich pozostałych próbek zakres 1–30  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Zmierzona tam ilość ołowiu wynosiła 132  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , co odpowiada II stopniowi zanieczyszczenia gleb [KABATA-PENDIAS i in. 1993]. Ważne w tym względzie jest jednak to, że udział formy rozpuszczalnej w DTPA w glebach tego regionu był niższy od 1% (tab. 1).

Z analizy przestrzennego rozmieszczenia Pb w glebach uprawnych wynika, że na terenie województwa bydgoskiego nie można wydzielić regionów o podwyższonej koncentracji tego pierwiastka. Wyliczona wartość przeciętna ołowiu dla poziomów orno-próchnicznych wynosiła 13  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Średnia całkowita zawartość Pb w poziomach próchnic nadkładowych wynosiła zaś 55  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a w poziomach akumulacyjno-eluwialnych tyle samo co dla gleb uprawnych, tj. 13  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Obliczenia statystyczne wykazały, że pomiędzy całkowitą zawartością Pb w badanych glebach a kwasowością hydrolityczną występuje związek na poziomie korelacji wysokiej ( $r = 0,52$ ), natomiast w relacji z zawartością węgla organicznego i kationową pojemnością wymienną na poziomie korelacji przeciętnej – współczynniki Pearsona wynoszą odpowiednio 0,50 i 0,48.

Tabela 1; Table 1

Zawartość form ołowiu w badanych glebach  
Content of lead forms in investigated soils

Nr próbki Samples no Poziom genetyczny Genetic horizons	Pb całk. Total Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )	<sup>214</sup> Pb (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Nr próbki Samples no Poziom genetyczny Genetic horizons	Pb całk. Total Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )	<sup>214</sup> Pb (Bq·kg <sup>-1</sup> )
1-O	44	16,4	5,1	28-Ap	12	0,6	8,2
1-AEes	10	0,4	8,6	29-Ap	14	1,3	17,2
2-Ap	3	0,5	12,5	30-O	20	11,8	7,1
3-O	121	19,9	3,1	30-AEes	9	4,7	9,5
3-AEes	10	2,0	4,9	31-Ap	14	0,8	16,4
4-O	31	30,7	6,4	32-Ap	11	0,8	20,3
4-AEes	5	0,9	6,6	33-Ap	21	1,0	12,5
5-Ap	1	0,4	13,4	34-Ap	18	1,2	22,3
6-O	43	20,4	7,9	35-Ap	18	1,1	25,0
6-AEes	6	0,7	7,6	36-O	25	15,9	5,3
7-Ap	9	0,6	13,6	36-AEes	18	5,5	6,1
8-Ap	4	0,4	9,7	37-Ap	16	1,1	13,1
9-O	102	22,8	8,2	38-Ap	17	1,1	8,9
9-AEes	7	2,6	6,6	39-Ap	8	1,1	17,3
10-O	21	14,8	3,7	40-Ap	1	1,2	17,9
10-AEes	4	1,9	5,7	41-Ap	1	0,6	9,7
11-O	77	21,8	3,3	42-O	79	26,0	3,6
11-AEes	34	2,7	7,2	42-AEes	14	3,3	5,4
12-Ap	16	0,4	9,5	43-Ap	14	0,7	15,6
13-Ap	30	2,1	17,4	44-Ap	132	1,0	15,6
14-Ap	21	0,6	13,3	45-Ap	9	0,8	13,7
15-Ap	11	0,6	11,6	46-Ap	4	1,0	15,9
16-Ap	17	0,7	13,9	47-Ap	4	1,4	17,9
17-O	14	8,0	4,2	48-Ap	1	0,9	19,3
17-AEes	10	1,3	8,3	49-Ap	1	0,6	18,9
18-O	86	26,9	7,4	50-Ap	20	1,3	20,9
18-AEes	30	2,8	4,7	51-Ap	7	0,9	19,4
19-Ap	20	0,6	20,8	52-Ap	18	2,0	23,2
20-Ap	11	0,7	18,0	53-Ap	3	0,7	11,1
21-Ap	8	0,6	16,3	54-Ap	2	1,4	12,8
22-Ap	17	1,2	13,1	55-Ap	2	0,8	15,3
23-Ap	7	0,9	18,3	56-Ap	3	1,6	16,0
24-O	55	22,3	6,0	57-Ap	5	1,1	14,5
24-AEes	17	5,0	5,0	58-Ap	6	0,9	12,3
25-Ap	12	1,0	14,2	59-Ap	9	0,8	9,4
26-Ap	4	0,9	16,2	60-Ap	2	1,0	14,9
27-Ap	10	1,1	23,9				

Ap – gleby uprawne; arable soils

O, AEes – gleby leśne; forest soils

Średni udział Pb w DTPA wynosił 20,1% formy całkowitej. Ta forma ołowiu w poziomach próchnicy nadkładowej stanowiła od 16,4 do 98,0% zawartości całkowitej, a w poziomach AEes 4,4–54,1% (średnio 23,1%). Wyniki uzyskane dla gleb leśnych potwierdziły opinię, że ołów rozpuszczalny w DTPA koncentruje się głównie w poziomach próchnicy nadkładowej. Odnotowanym najwyższym zawartościom formy rozpuszczalnej w DTPA towarzyszyła największa ilość węgla organicznego ( $r = 0,88$ ). Obliczenia statystyczne wykazały także bardzo wysoką korelację pomiędzy Pb w DTPA a kwasowością hydrolityczną ( $r = 0,81$ ) i katio-

nową pojemnością wymienną ( $r = 0,78$ ). Wyniki badań potwierdzają znany fakt, że nie zawsze całkowita zawartość ołowiu decyduje o ilości formy przyswajalnej dla roślin.

Analiza danych dotyczących stężeń izotopu ołowiu wykazała, że w powierzchniowych poziomach gleb uprawnych i leśnych zróżnicowanie zawartości  $^{214}\text{Pb}$  jest niewielkie (tab. 1). Ilość tego izotopu ołowiu w glebach uprawnych kształtowała się na poziomie od 8,2 do 25,0  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , w glebach leśnych w poziomach próchnicy nadkładowej od 3,1 do 8,2  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (średnio 5,5), a w poziomach AEes 4,7–9,5  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (średnio 6,6). Uwagę zwraca, stwierdzony także we wcześniejszych badaniach fakt, że w poziomach próchnicy nadkładowej zawartość  $^{214}\text{Pb}$  była z reguły niższa niż w poziomach mineralnych [MALCZYK 1998]. Świadczy to o tym fakt, że ta forma ołowiu ma charakter typowo radiogeniczny, czyli pochodzi z przemian promieniotwórczych, które miały miejsce w przeszłości w minerałach i skalach budujących gleby [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999]. Oznaczony poziom stężeń  $^{214}\text{Pb}$  w glebach uprawnych województwa bydgoskiego był zbliżony do średniego, równego 25,0  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , jaki zanotowano w glebach uprawnych okolic Lublina [SZCZYPA, CHIBOWSKI 1993; SZCZYPA i in. 1993].

Z obliczeń statystycznych wynika, że zawartość izotopu ołowiu w poziomach mineralnych badanych gleb była bardzo wysoko skorelowana z zawartością frakcji spławialnych ( $r = 0,81$ ) i frakcji ilastej ( $r = 0,62$ ). Na poziomie korelacji wysokiej stwierdzono także istotne związki z kwasowością gleb, kationową pojemnością wymienną i sumą zasadowych kationów wymiennych. Wyliczony ujemny współczynnik korelacji pomiędzy zawartościami  $^{214}\text{Pb}$  i węgla organicznego, potwierdza radiogeniczny charakter tej formy ołowiu.

## Wnioski

1. Gleby uprawne i leśne województwa bydgoskiego zaliczyć można do obszarów, gdzie koncentracja ołowiu całkowitego nie przekracza norm uważanych za szkodliwe, a pod względem ilości formy rozpuszczalnej w DTPA i radiochemicznej należą do gleb o niskiej zawartości.
2. W poziomach próchnicy nadkładowej całkowita zawartość ołowiu i formy rozpuszczalnej w DTPA była zawsze wyższa od stężeń zarejestrowanych w poziomach mineralnych gleb leśnych.
3. Wyższa koncentracja  $^{214}\text{Pb}$  w poziomach mineralnych AEes w porównaniu ze ściółką leśną wskazuje na radiogeniczny charakter tej formy ołowiu.
4. Zawartość analizowanych form ołowiu uwarunkowana była ilością próchnicy, odczynem, składem granulometrycznym i kationową pojemnością wymienną badanych gleb.

## Literatura

CIEŚLA W., MALCZYK P., KĘDZIA W. 1993. *Stan radiochemiczny gleb województwa bydgoskiego*. Wydział Ochrony Środowiska Urzędu Wojewódzkiego w Bydgoszczy (sprawozdanie-maszynopis) ATR Bydgoszcz: 4–72.

CROCK J.G., SEVERSON R. 1980. *Four reference soil and rock samples for measuring*

*element availability in western energy regions*. Geological Survey Circular: 841.

**KABAŁA C., SZERSZEŃ L., KARCEWSKA A. 1998.** *Całkowita zawartość i formy ołowiu w glebach leśnych Sudetów*. Kom. Nauk. „Człowiek i środowisko” PAN, Warszawa, Zesz. Nauk. 21: 25–32.

**KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M. 1993.** *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką*. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy: 7–10.

**KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999.** *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. II PWN Warszawa: 220–240.

**LINDSAY W.L., NORVELL W.A. 1978.** *Development of a DTPA soil test zinc, iron, manganese, copper*. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 138–152.

**MALCZYK P. 1996a.** *Metale ciężkie w glebach leśnych otoczenia Zakładów Azotowych we Włocławku*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434: 843–848.

**MALCZYK P. 1996b.** *Metale ciężkie w glebach wybranych ekosystemów leśnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434: 599–603.

**MALCZYK P. 1998.** *Całkowita zawartość ołowiu oraz izotopów  $^{212}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Pb}$  w glebach wybranych ekosystemów leśnych*. Kom. Nauk. „Człowiek i środowisko” PAN, Warszawa, Zesz. Nauk. 21: 97–103.

**MALCZYK P., KĘDZIA W. 1996.** *Metale ciężkie w glebach leśnych wzdłuż drogi wylotowej Bydgoszcz-Inowrocław*. Roczn. Glebozn. XLVII(3/4): 203–211.

**POLAŃSKI A. 1988.** *Podstawy geochemii*. Wyd. Geol. Warszawa: 634.

**SKIBA S., DREWNIK M., SZMUC R. 1994.** *Metale ciężkie w glebach wybranych rejonów Karkonoszy*. II konf. nauk. pt. „Karkonoskie badania ekologiczne”, Dziekanów Leśny, 17–19 I 1994. Ofic. Wyd. IE PAN: 125–134.

**SZCZYPA J., CHIBOWSKI S. 1993.** *Raport o stanie środowiska miasta Lublina*. Miejski Inspektorat Ochrony Środowiska Urzędu Miejskiego w Lublinie, Lublin: 147–154.

**SZCZYPA J., CHIBOWSKI S., SOLECKI J., SUPRYNOWICZ R. 1993.** *Studies of the contamination of the soils of central – eastern Poland with gamma emitters*. Polish Journal of Soil Science XXVI(1): 27–34.

**SZYMAŃSKI W. 1996.** *Chemia jądrowa*. PWN Warszawa: 91–94.

**Słowa kluczowe:** ołów, izotopy ołowiu, formy ołowiu w glebach, gleby uprawne i leśne

### Streszczenie

Z terenu województwa bydgoskiego pobrano próbki gleb z 60 powierzchni badawczych: użytkowanych rolniczo, reprezentujących gleby brunatne, płowe, mady rzeczne i czarne ziemie z poziomów próchnicznych oraz z obszarów leśnych z poziomów próchnicy nadkładowej i poziomów akumulacyjno-eluwialnych.

Całkowita zawartość ołowiu kształtowała się w zakresie od 1 do 132  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a ilość formy przyswajalnej 0,4–30,7  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Najwyższe stężenia całkowitej i rozpuszczalnej formy Pb w kwasie dwuetylenotrójaminopięciooctowym (DTPA), stwierdzono w poziomach próchnicy nadkładowej gleb leśnych. Zawar-

tość  $^{214}\text{Pb}$  obejmowała przedział 3,1–25,0 Bq·kg<sup>-1</sup>.

Ilość analizowanych form ołowiu była istotnie skorelowana z kwasowością hydrolityczną, zawartością węgla organicznego, frakcji sypialnych i ilastych, sumą zasadowych kationów wymiennych i kationową pojemnością wymienną.

## FORMS OF LEAD IN THE UPPER LAYERS OF ARABLE AND FOREST SOILS IN THE BYDGOSZCZ REGION

*Piotr Malczyk*

Department of Soil Science,  
University of Technology and Agriculture, Bydgoszcz

**Key words:** lead, Pb-radioisotopes, forms of lead in soils, arable and forest soils

### Summary

The paper deals with the investigations on the content of lead forms in upper layer of arable and forest soils in the Bydgoszcz region. Sixty samples of soils representative to the whole area of Bydgoszcz region were taken.

Total content of lead in soils ranged within 1 and 132 mg·kg<sup>-1</sup>, whereas observed Pb DTPA concentrations varied from 0.4 to 30.7 mg·kg<sup>-1</sup>. The highest contents of total and Pb DTPA forms of lead were found in organic sub-horizons. The content of  $^{214}\text{Pb}$  ranged from 3.1 to 25.0 Bq·kg<sup>-1</sup>.

The quantities of lead forms were correlated with some soil parameters such as hydrolytic acidity, contents of organic carbon, fraction < 0.02 mm and < 0.002 mm (clay), sum of exchangeable basic cations and cation exchange capacity.

Dr inż. **Piotr Malczyk**

Katedra Gleboznawstwa

Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Śniadeckich

ul. Bernardyńska 6

85-029 BYDGOSZCZ

e-mail: malczyk@atr.bydgoszcz.pl