

PIERWIASTKI ŚLADOWE W GLEBACH WYBRANYCH OBSZARÓW POMORZA I KUJAW

*Wojciech Cieśla, Halina Dąbkowska-Naskręt, Katarzyna Borowska, Piotr Malczyk,
Jacek Długosz, Hanna Jaworska, Wojciech Kędzia, Wojciech Zalewski*

Katedra Gleboznawstwa, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy

WSTĘP

Od szeregu lat w Katedrze Gleboznawstwa ATR w Bydgoszczy prowadzone są badania dotyczące występowania pierwiastków śladowych w glebach Pomorza i Kujaw. Badania mają na celu między innymi udzielenie odpowiedzi na pytanie, jaki jest stan obciążenia pierwiastkami śladowymi gleb tego regionu. Jak wynika bowiem z przeglądu literatury, nie tylko gleby będące pod bezpośrednim wpływem emisji przemysłowych narażone są na wzbogacenie w te pierwiastki, ale także gleby intensywnie nawożone nawozami mineralnymi i organicznymi [10].

O ile dla oceny stanu środowiska glebowego wystarczająca jest znajomość zawartości ilości całkowitych, które określają tylko potencjalne możliwości włączenia składnika do obiegu w przyrodzie, to dla określenia ich dostępności zachodzi konieczność oznaczenia różnych ich form, zwłaszcza wymiennych i rozpuszczalnych w wodzie. Jednym z ekstrahentów służących do ekstrakcji z gleb, mało ruchliwych lecz przyswajalnych dla roślin form pierwiastków śladowych jest roztwór DTPA – kwasu dietylenotriaminopentaoctowego. Dopiero oznaczona zawartość poszczególnych form tych pierwiastków rozpatrywana na tle wielkości określających ich ruchliwość, tj: odczynu, zawartości wolnych tlenków żelaza, części koloidalnych oraz ilości i jakości próchnicy jest w miarę wyczerpującym wskaźnikiem ich nadmiaru lub niedoboru w środowisku glebowym.

Zainteresowania Katedry Gleboznawstwa stanem gleb w regionie Pomorza i Kujaw, szczególnie w świetle toczącej się dyskusji nad chemicznym skażeniem gleb Niziny Wielkopolskiej, zaowocowały opublikowaniem szeregu prac, które obrazują aktualną sytuację w odniesieniu do gleb leśnych i uprawnych o różnym stopniu oddziaływania urbanizacji i działalności przemysłowej [1,4,5,6,7,8].

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badaniami objęto gleby uprawne Pomorza i Kujaw.

Pod względem fizjograficznym badany obszar obejmuje tereny Równiny Charzykowskiej, Pojezierza Krajeńskiego, Borów Tucholskich, Doliny Brdy, Kotliny Toruńskiej, Pojezierza Gnieźnieńskiego i Równiny Inowrocławskiej.

Latem 1991 roku w ramach prac dotyczących rozpoznania ilościowego występowania nadmiaru lub niedoboru pierwiastków śladowych w regionie Pomorza

i Kujaw pobrane zostały 384 próby z poziomu ornego 5-10 cm i podornego 30-40 cm gleb uprawnych. Przy wyborze poszczególnych obiektów i określeniu zagęszczenia punktów poboru prób kierowano się wcześniejszymi badaniami, określającymi podstawowe właściwości fizykochemiczne gleb [3] oraz weryfikacją terenową uwzględniającą specyfikę lokalnych uwarunkowań użytkowych i oddziaływań przemysłu.

Na przełomie miesięcy listopad-grudzień 1992 roku pobrane zostały z obszaru województwa bydgoskiego próby w sieci kwadratów o boku 15 km z powierzchniowych poziomów (0-10 cm) gleb uprawnych. Głębokość poboru prób podyktowana została zaleceniami Międzynarodowej Agencji Atomowej, jako że badania miały za cel przewodni określenie stanu radiochemicznego gleb województwa bydgoskiego wywołanego obecnością naturalnych i sztucznych pierwiastków promieniotwórczych.

Pobrane próbki gleb wysuszone zostały do stanu powietrznie suchego i przesiane przez sito nylonowe o średnicy oczek 1 mm. Podstawowe właściwości fizykochemiczne wykonane zostały metodami powszechnie przyjętymi w gleboznawstwie.

Ocenę zawartości pierwiastków śladowych na Kujawach rozszerzono o badania profilowe, w których analizowano 12 profili czarnych ziem kujawskich. Próby pobrane zostały ze wszystkich morfologicznie wyróżnionych poziomów genetycznych.

Pierwiastki śladowe: Cr, Ni, Cu, Zn i Pb oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, na aparacie PHILIPS PU 9100 X. Mineralizację prób glebowych przeprowadzono metodą niskotemperaturowej dygestii w mieszaninie HF i HClO₄ wg. procedury Svanssona-Huffmana [9]. Formy ekstrahowane DTPA (kwasem dietylenotriaminopentaoctowym) przeprowadzono do roztworu zgodnie z procedurą Lind-saya i Norvella [11].

Zawartość selenu ogólnego oznaczono spektrofotometrycznie metodą Watkinsona [13].

Oznaczenia radiometryczne wykonane zostały na spektrometrze gamma typu LIVIUS z detektorem germanowym.

OWÓWIENIE WYNIKÓW

Materiał glebowy zebrany latem 1991 roku obejmował próbki gleb o bardzo zróżnicowanym spektrum podstawowych właściwości: uziarnienia, zakwaszenia i zawartości próchnicy. Szczegółowe dane znajdują się w pracy pt.: "Ocena stanu gleb uprawnych w Regionie Pomorsko-Kujawskim z punktu widzenia zawartości mikro-pierwiastków i metali ciężkich, ich nadmiaru i niedoboru" [4]. Zawartości poszczególnych pierwiastków w poziomie ornym wahały się w granicach: 0.3-61.8 mg Cr/kg gleby, 0.5-75.2 mg Ni/kg gleby, 3.3-31.7 mg Cu/kg gleby, 19.8-116.7 mg Zn/kg gleby oraz 2.0-194.4 mg Pb/kg gleby. W poziomie podornym natomiast 0.3-63.6 mg Cr/kg gleby, 0.5-99.3 mg Ni/kg gleby, 1.6-30.6 mg Cu/kg gleby, 5.0-167.3 mg Zn/kg gleby oraz 2.0-171.5 mg Pb/kg gleby. Średnie arytmetyczne zawartości Cr, Ni, Cu, Zn i Pb w poziomie ornym i podornym wytypowanych obszarów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Całkowita zawartość Cr, Ni, Cu, Zn i Pb w poziomie ornym (5-10 cm) i podornym* (30-40 cm) gleb różnych obiektów (n – liczebność prób)

Total concentration of Cr, Ni, Cu, Zn i Pb in the surface layer (5-10 cm) and the subsurface layer* (30-40 cm) of soils from various objects. (n – number of samples)

Obiekt Location	(n)	Zawartość całkowita – Total content (mg/kg)				
		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Chwaliszewo	16	21.4	37.9	11.6	42.9	78.3
	16	28.6*	46.6*	14.7*	41.9*	58.1*
Piechcin	12	14.5	10.5	9.2	34.9	49.3
	12	19.3*	12.8*	10.6*	34.5*	47.0*
Inowrocław	19	19.2	18.9	16.7	60.7	95.8
	19	24.1*	20.5*	15.9*	51.4*	83.2*
Janikowo	11	25.6	14.4	14.9	47.5	74.8
	11	24.4*	13.5*	15.3*	55.4*	72.6*
Mochełek	5	42.1	26.7	12.3	40.5	91.6
	5	44.2*	24.0*	12.8*	30.3*	84.0*
Osiećciny	14	21.3	5.5	18.9	54.6	34.7
	14	23.8*	3.6*	17.8*	45.3*	31.1*
Tarkowo	5	34.8	2.0	8.3	36.4	59.3
	5	39.5*	1.2*	3.3*	19.8*	40.1*
Dorzecze Brdy	12	13.1	8.9	7.5	37.4	38.1
	12	11.9*	8.4*	8.2*	27.9*	32.7*

Dla zawartości Cr, Ni i Cu nie wykazano wyraźnego wzbogacenia poziomu ornego w porównaniu do podornego. Natomiast zawartość Zn i Pb w wierzchniej warstwie poziomu ornopróchnicznego wykazuje wyraźne wzbogacenie w stosunku do poziomu podornego. W przypadku nielicznych prób zawartość ołowiu należy uznać za podwyższoną. Porównanie koncentracji pozostałych pierwiastków w badanych glebach, z liczbami przyjętymi w niektórych krajach zachodnich za graniczne, wskazuje, że zawartość Cr, Ni, Cu i Zn nie przekracza tych wartości [2].

Również graniczne zawartości pierwiastków śladowych odpowiadające różnym stopniom zanieczyszczenia gleb Polski z uwzględnieniem ich uziarnienia i odczynu kwalifikują je do 0 i I stopnia w sześćo stopniowej skali zanieczyszczenia gleb [10].

Dla obszaru Kujaw zakres występowania ołowiu określono w przedziale 25.6-184.5 mg Pb/kg gleby w poziomie ornym i 19.6-122.0 mg Pb/kg gleby w poziomie podornym. Wyliczono także prawdopodobne zakresy zawartości ołowiu w obu poziomach, odpowiednio 18.9-187.4 i 17.4-177.0 mg Pb/kg gleby. Wielkości te zdefiniowano jako aktualne wartości "tła", na które składa się zawartość ołowiu pochodzenia pedogenicznego i antropogenicznego [8].

Szczególą uwagę zwrócono także na gleby lekkie, wytworzone z piasków luźnych i słabogliniastych, występujące na obszarze Dorzecza Brdy, najczęściej kwaśne, które są bardzo wrażliwe na nadmierną akumulację metali ciężkich. Stwierdzono

wysokie potencjalne zagrożenie spowodowane występowaniem metali ciężkich w tych glebach. Szczególnie nagromadzenie kadmu i ołowiu w poziomie ornym wskazuje na postępujący proces zanieczyszczenia tych terenów [4].

Wyniki dotyczące występowania pierwiastków śladowych uzyskane na przelomie lat 1992/93 w ramach pracy pt.: "Stan radiochemiczny gleb województwa bydgoskiego" [5] potwierdziły wcześniejsze badania [4] wykazujące brak większych obszarów w regionie Pomorza i Kujaw o podwyższonej ich zawartości.

Stwierdzono istnienie wysoce istotnej korelacji pomiędzy ilościowym nagromadzeniem chromu, cynku i miedzi, a zawartością naturalnych pierwiastków promieniotwórczych szeregu torowego i uranowego w wierzchniej warstwie gleb regionu. Nie wykazano natomiast istotnej korelacji między zawartością tych radionuklidów, a występowaniem ołowiu całkowitego (tabela 2).

Tabela 2

Współczynniki korelacji pomiędzy całkowitą zawartością pierwiastków śladowych i naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w poziomie 0-10cm gleb województwa bydgoskiego

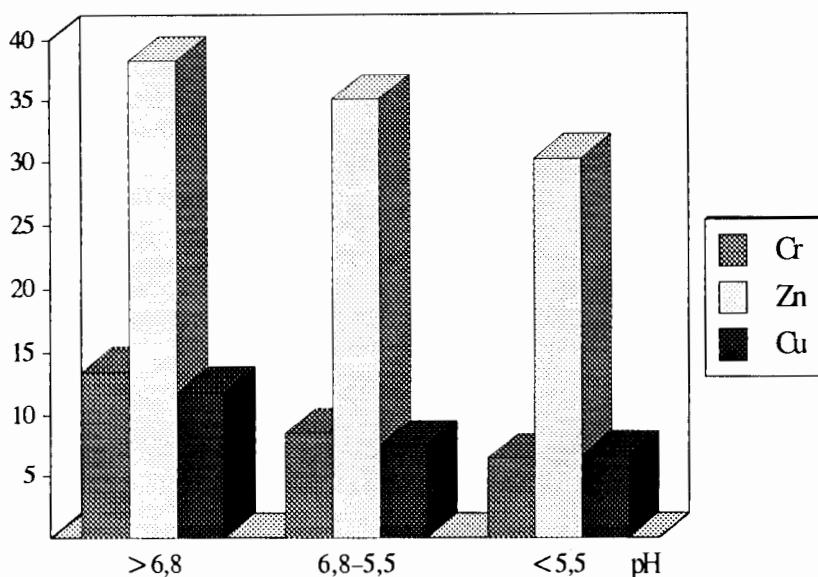
Correlation coefficient between the content of trace elements and natural radioactive elements in humus horizon of soils in the Bydgoszcz Province

Pierw. promieniotw. Radioactive elements	Pierwiastki śladowe – Trace elements			
	Cr	Zn	Cu	Pb
K-40	0.687**	0.417**	0.419**	0.078
Ac-228	0.822**	0.561**	0.427**	0.087
Pb-214	0.842**	0.538**	0.485**	0.085
Tl-208	0.789**	0.490**	0.321*	0.086
Bi-214	0.778**	0.572**	0.441**	0.082

Całkowita zawartość Cr, Zn i Cu pozostaje w ścisłym związku z odczynem gleb. Dla gleb obojętnych całkowite zawartości wynoszą przeciętnie : Cr – 13.8 mg/kg; Zn – 38.3 mg/kg ; Cu – 11.8 mg/kg. Natomiast w glebach kwaśnych i silnie kwaśnych nagromadzenie wyżej wymienionych pierwiastków jest niższe i wynosi odpowiednio: 6.42 mg Cr/kg; 30.0 mg Zn/kg i 6.7 mg Cu/kg gleby. Powyższe dane dla gleb obojętnych o pH>6.8, słabo kwaśnych o pH 6.8-5.5 oraz kwaśnych i silnie kwaśnych o pH<5,5 ilustruje rysunek 1.

W celu bardziej precyzyjnego rozpoznania ewentualnych zanieczyszczeń określono w próbach pobranych w ramach monitoringu radiochemicznego gleb województwa bydgoskiego także zawartość form ekstrahowanych DTPA, jako form uznawanych za bardziej znaczące ekologicznie z punktu widzenia ochrony środowiska [11]. W tabeli 3 zestawiono średnie arytmetyczne ilości form Zn, Cu i Pb ekstrahowanego DTPA dla trzech grup gleb różniących się zawartością części splawialnych.

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała korelację pomiędzy zawartością



Rysunek 1. Nagromadzenie całkowitych ilości Cr, Zn i Cu w zależności od zakwaszenia gleby
 Figure 1. The total concentration of Cr, Zn and Cu in dependence on soil acidity

części splawialnych a: Zn-DTPA na poziomie 0.118, Cu-DTPA 0.301* oraz Pb-DTPA 0.460**.

Należy podkreślić jednak, że udział form ekstrahowanych DTPA w całkowitej zawartości pierwiastka jest niewielki, sięgający kilku procent [5].

Zebrany materiał glebowy pozwolił na przeprowadzenie wnikliwej oceny stanu zasobności w selen gleb województwa bydgoskiego. Zawartość selenu ogółem w poziomach orno-próchnicznych gleb wynosiła przeciętnie 0.118 mg Se/kg gleby. Jest więc ona stosunkowo niska, przy czym do gleb szczególnie ubogich w ten pierwiastek należą gleby wykształcone z piasków w północnej części województwa, a najwyższe zawartości występują na obszarze Kujaw (0.127 mg Se/kg gleby) [1].

Tabela 3

Zawartość form ekstrahowanych DTPA Zn, Cu i Pb w glebach o różnej zawartości frakcji < 0,02 mm

Content of DTPA-extractable Zn, Cu and Pb in soils with various fraction < 0,02 mm content

Zawartość frakcji < 0.02 mm Fraction < 0.02 mm content	Formy ekstrahowane DTPA DTPA - extractable (mg/kg)		
	Zn	Cu	Pb
0 - 10 %	1.21	0.23	0.73
11 - 20 %	1.28	0.42	0.97
> 21 %	1.32	0.56	1.10

Analiza próbek pobranych z wyróżnionych morfologicznie poziomów genetycznych 12 profili czarnych ziem kujawskich w gminie Radziejów Kujawski wykazała, że zawartość badanych pierwiastków mieści się w granicach 5.08-20.65 mg Cu/kgleby, 15.3-67.5 mg Zn/kg gleby, 9.4-39.6 mg Cr/kg gleby oraz 37.5-197.5 mg Pb/kg gleby [12]. Przykładowe całkowite zawartości Cu, Zn, Cr i Pb dla dwu wybranych profili zaprezentowano w tabeli 4.

T a b e l a 4

Całkowita zawartość Cu, Zn, Cr i Pb w profilach czarnych ziem
Content of total Cu, Zn, Cr and Pb in black earths soils

Poziom – Horizon	Cu	Zn	Cr	Pb
Płowce 1				
Ap	14.8	54.3	21.0	44.5
A/C1	10.3	49.9	18.5	47.0
C1	8.2	42.3	22.1	37.9
C2	12.6	62.0	22.8	38.8
II C	10.7	54.1	23.7	44.1
Płowce 5				
Ap	12.3	42.5	18.6	159.8
A/C1	12.6	35.1	23.7	167.2
C1	9.4	36.0	22.6	160.5
C2	9.8	28.9	16.2	148.8
C3	11.8	39.6	27.6	142.5

Analizując zawartość całkowitych ilości Cu, Zn, Cr i Pb w poszczególnych poziomach genetycznych nie zauważa się wzbogacenia w te pierwiastki poziomów wierzchnich w stosunku do skały macierzystej. Podwyższone zawartości ołowiu na poziomie 150-190 mg/kg w całym profilu stwierdzono w trzech punktach. Są to tzw. wartości B, nakazujące według Bridgesa [2] bliższe rozpoznanie przestrzennego rozmiaru i ich form powiązań, z uwzględnieniem właściwości fizyko-chemicznych gleb, w celu określenia przyczyn i rozmiaru ewentualnego zagrożenia. Trudno jednak w tym miejscu mówić o skażeniu tym mało ruchliwym pierwiastkiem, a należy tłumaczyć to zjawisko wzbogacenia gleb w Pb właściwościami i składem chemicznym skały macierzystej.

W celu określenia potencjalnej przyswajalności dla roślin wybranych pierwiastków, oznaczono ich formy ekstrahowane DTPA i zestawiono w porównaniu z zawartościami form całkowitych w poszczególnych poziomach genetycznych wybranych profili [12]. Zestawienie dla ołowiu zaprezentowano w tabeli 5.

Przedstawione powyżej wyniki i obliczenia potwierdzają jednoznacznie, że samo oznaczenie całkowitych ilości danego pierwiastka w glebie jest dalece niewystarczające dla interpretacji mającej na celu określenie stopnia toksyczności dla roślin występujących w nadmiernych ilościach form całkowitych pierwiastków śladowych. Traktować je można jedynie jako wstępne, sygnalizujące o potrzebie wykonania bar-

dziej szczegółowych oznaczeń form przyswajalnych lub rozpuszczalnych, specyficznych dla danego pierwiastka.

Tabela 5

Zawartość Pb całkowitego i ekstrahowanego DTPA (mg/kg) i stosunek Pb-DTPA/Pb-całkowitego w procentach
Content of Pb-total and DTPA extractable (mg/kg) and the ratio Pb -DTPA/Pb-total (%)

Poziom Horizon	Głębokość Depth	Pb-DTPA	Pb-całk. Pb-total	$\frac{\text{Pb-DTPA}}{\text{Pb-total}}$ (%)
Płowce 1				
A	0-39	1.61	44.5	3.7
A/C1	39-57	0.25	47.0	0.5
A1	57-107	0.14	37.9	0.4
C2	107-158	0.08	38.8	0.2
II C	158-200	0.49	44.1	1.1
Płowce 2				
A	0-50	1.14	159.8	0.7
A	50-80	0.52	167.2	0.3
A/C1	80-121	0.31	160.5	0.2
C2	121-146	0.00	148.8	0.0
C3	146-190	0.28	142.5	0.2

WNIOSKI

1. Badane gleby uprawne regionu Pomorza i Kujaw zaliczyć można generalnie do gleb czystych pod względem nagromadzenia w nich chromu, miedzi, niklu, cynku i ołowiu, z tym, że lokalnie mogą występować podwyższone ilości ołowiu.
2. W glebach regionu przyswajalne dla roślin ilości Cu i Zn zbliżone są często do wartości określających ich niedobory.
3. Zawartość ołowiu ekstrahowanego DTPA jest niska, a zestawienie z formą całkowitą wskazuje na jego niską mobilność i dostępność dla roślin.
4. Pod względem zawartości selenu ogólnego w poziomie ornym gleby uprawne województwa bydgoskiego należą do gleb o niskiej zasobności, szczególnie gleby wytworzone z piasków.
5. Dla pełnej oceny zawartości pierwiastków śladowych w glebie niezbędne jest określenie form ich występowania i podstawowych właściwości fizyko-chemicznych całego profilu.

LITERATURA

1. Borowska K., Malczyk P., Kędzia W. (1993). Zawartość selenu w glebach uprawnych i leśnych województwa bydgoskiego. Zesz. Nauk PAN, Komitet Człowiek i Środowisko (w druku).
2. Bridges E.M. (1989). Polluted and contaminated soils. Annual Report International Soil Reference. Inform. Centre (ISRIC)

3. Cieśla W. (1968). Geneza i właściwości gleb uprawnych wytworzonych z gliny zwalowej na Wysoczyźnie Kujawskiej. AR Poznań. Praca habilitacyjna.
4. Cieśla W. i in. (1991). Ocena stanu gleb uprawnych w Regionie Kujawsko-Pomorskim z punktu widzenia zawartości mikroprzewodników i metali ciężkich ich nadmiaru i niedoboru. Sprawozdanie PRB-6/91. ATR Bydgoszcz (maszynopis).
5. Cieśla W. i in. (1993). Stan radiochemiczny gleb województwa bydgoskiego. Sprawozdanie z BZ-96/92. ATR Bydgoszcz (maszynopis).
6. Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H., Długosz J., Zalewski W. (1992). Chrom i nikiel w czarnych ziemiach obszaru Kujaw. Zeszyty Naukowe ATR. Rolnictwo. (w druku)
7. Cieśla W., Jaworska H., Zalewski W., Długosz J. (1992). Chrom i nikiel w wybranych glebach pływowych oraz północnego i zachodniego obrzeża czarnych ziem kujawskich. Zeszyty Naukowe ATR. Rolnictwo. (w druku)
8. Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H., Długosz J. (1993). Total lead contents in black earths of Kujawy region. Polish Journal of Soil Science (w druku)
9. Crock J.G., Severson R.C. (1980). Four Reference Soil and Rock Samples for Measuring Element Availability in the Western Energy Regions. Geological Survey Circular 841.
10. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1993). Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa
12. Lindsay W.L. (1972). Inorganic phase equilibria of micronutrients in Soils. Micronutrients in agriculture. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 41-58.
13. Tomalak S. (1993). Mikroprzewodniki w czarnych ziemiach okolic Radziejowa. Praca magisterska wykonana w Katedrze Gleboznawstwa ATR w Bydgoszczy. (maszynopis)
14. Watkinson J.H. (1966). Fluorometric determination of selenium in biological material with 2,3-diaminonaphtalene, Anal. Chem. 38, 92-97.

STRESZCZENIE

Przedmiotem badań było określenie zawartości pierwiastków śladowych w glebach regionu Pomorza i Kujaw. Próby z poziomu próchnicznego gleb (0-10 cm) i profili glebowych zostały zebrane w latach 1991-1993. W próbkach glebowych oznaczono całkowite i ekstrahowane DTPA ilości Cr, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb. Zawartość badanych pierwiastków śladowych nie przekroczyła wartości granicznych dla gleb niezanieczyszczonych.

TRACE ELEMENTS IN SOILS OF SELECTED REGIONS OF POMORZE AND KUJAWY

W. Cieśla, H. Dąbkowska-Naskręt, K. Borowska, P. Malczyk, J. Długosz, H. Jaworska, W. Kędzia, W. Zalewski

Department of Soil Science, University of Technology and Agricultural in Bydgoszcz

S u m m a r y

The objective of the study was to determine the content of trace elements in soils of the area of the Pomorze-Kujawy Region. The samples from the humus horizon of soils (0-10 cm) and soil profiles were taken in the years 1991-1993. The total and DTPA extractable Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb were determined in soil samples. These values did not exceed border concentrations for uncontaminated soils.