AGATA BARTKOWIAK*, HANNA JAWORSKA, SZYMON RÓŻAŃSKI

*Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
w Bydgoszczy*

Ocena zawartości rtęci w poziomach powierzchniowych i podpowierzchniowych intensywnie użytkowanych rolniczo gleb aluwialnych

Assessment of total mercury content in the surface and subsurface horizons in intensively used agricultural alluvial soils

Abstract: One of the major factors determining hazard for humans, animals and plants is the increased content of trace elements in the environment. The aim of this study was to evaluate the content of mercury in surface and subsurface horizons of alluvial soils intensively used for agriculture in aspect of relationship between soil components and Hg amount bound by the soil. The results showed that there was no mercury contamination and dominant component binding this element in analyzed soils was clay fraction. The determined concentrations of mercury were close to the geochemical background level.

Słowa kluczowe: rtęć, gleby uprawne, aluwia, frakcja ilowa, węgiel organiczny

Key words: mercury, arable soils, alluvial soils, clay fraction, organic carbon

WSTĘP

Spośród substancji mających negatywny wpływ na środowisko można wyróżnić rtęć. Jest ona pierwiastkiem niepełniącym funkcji życiowych dla roślin, jednakże rośliny pobierają rtęć jednocześnie z innymi substancjami z gleby. Jeżeli zabraknie substancji konkurencyjnych pobór rtęci przez rośliny jest odpowiednio większy (Gworek i Rateńska, 2009). W tkankach roślinnych metal ten podlega silnemu wiązaniu przez grupy sulfhydrylowe białek, co może powodować zaburzenia procesu oddychania komórek. Rtęć kumuluje się głównie w korzeniach i stąd w różnym tempie transportowany jest do części nadziemnych roślin.

W środowisku glebowym występowanie tego pierwiastka wiąże się przede wszystkim z jego obecnością w litosferze oraz działalnością człowieka (Klojzy-Kaczmarczyk i Mazurek, 2007). Mimo, że metal ten występuje w niewielkich ilościach może stanowić poważne zagrożenie dla organizmów, długo utrzymuje się w środowisku i może krążyć w atmosferze nawet do 2 lat (Rodriguez et al., 2009).

Możliwość zanieczyszczenia agroekosystemów rtęcią jest stosunkowo mała i występuje głównie poprzez stosowanie odpadów przemysłowych, herbicydów, insektycydów oraz nawozów mineralnych, zwłaszcza fosforowych produkowanych z fosforytów, pochodzących z niektórych złóż (Filipek, 2003; Kopeć i Gondek, 2009; Sloan et al., 2001). Obecnie jednak w Polsce, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra (2008), ilość zanieczyszczeń w nawozach mineralnych oraz środkach pochodzenia mineralnego wspomagających uprawę roślin jest normowana, a zawartość rtęci nie może przekraczać 2 mg Hg na 1 kg masy nawozu lub środka wspomagającego.

Proces obiegu rtęci w glebie zależy od wielu czynników m.in.: ilości i formy w jakiej rtęć została wprowadzona do gleby, odczynu gleby, składu granulometrycznego, pojemności sorpcyjnej gleby, ilości materii organicznej, warunków oksydo-redukcyjnych i aktywności mikrobiologicznej (Boszke et al., 2003; Gabriel i Williamson, 2004; Schlüter, 2000). Jak podaje literatura (Kabata-Pendias i Pendias, 2001; Różański, 2009) istotnym czynnikiem, który decyduje o wiązaniu rtęci jest uziarnienie gleby. Obserwuje się

*e-mail: bartkowiak@utp.edu.pl

więc zwiększenie ilości tego pierwiastka w glebach ciężkich. Innym elementem odpowiedzialnym w znacznym stopniu za wiązanie rtęci w glebie jest materia organiczna (Boszke et al., 2008; Szopka et al., 2011), która uważana jest za filtr wiążący ten metal w glebie na tyle trwale, że w torfach i aluwialach może pozostać przez wiele lat (Schwesig i Krebs, 2003). Aby w przyszłości uniknąć jakichkolwiek zagrożeń ze strony rtęci należy kontrolować jej stężenie we wszystkich elementach środowiska, a przede wszystkim w glebie.

Celem niniejszej pracy była ocena całkowitej zawartości rtęci w poziomach powierzchniowych i podpowierzchniowych intensywnie użytkowanych rolniczo gleb aluwialnych, w kontekście ich zanieczyszczenia oraz analiza zależności pomiędzy składnikami gleby a zawartością omawianego metalu.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 14 próbek glebowych pobranych z mineralnych powierzchniowych i podpowierzchniowych poziomów gleb sklasyfikowanych jako mady czarnoziemne typowe (Komisja V Genezy, Klasyfikacji i Kartografii Gleb PTG, 2011). Mady poddane analizie tworzą pokrywę glebową Basenu Unisławskiego wchodzącego w skład Doliny Dolnej Wisły (rys. 1). Utwory aluwialne, z uwagi na swoją żyzność i urodzajność, stanowią poważne ogniwo w gospodarce rolnej tego regionu. Do badań wyselekcjonowano obszar gleb intensywnie użytkowanych rolniczo, szczególnie pod uprawę pszenicy, rzepaku oraz pod polową uprawę warzyw. Próbkę do badań pobrano z dala od punktowych źródeł zanieczyszczenia. Z każdego punktu badawczego pobrano próbki z poziomu Ap (powierzchniowego) i Aa (podpowierzchniowego), poziomów wydzielonych na podstawie cech morfologicznych (Bartkowiak, 2010).

Pobrane próbki glebowe po wysuszeniu przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i w tak przygotowanych próbkach oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne: pH w H_2O i 1M KCl – potencjometrycznie przy użyciu pehametru CPC – 551; zawartość węgla organicznego przy zastosowaniu analizatora TOC firmy Skalar produkcji holenderskiej; zawartość $CaCO_3$ metodą objętościową wg Scheiblera; natomiast udział cząstek o średnicy poniżej 0,002 mm metodą pipetową (Soil Survey Investigation, 1996). Całkowitą zawartość rtęci oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej, za pomocą analizatora rtęci AMA 254, który jednocześnie mineralizuje próbkę glebową oraz dokonuje pomiaru rtęci uwalnianej z próbki w wyniku mineralizacji. W celu sprawdzenia wiarygodności zastosowanej pro-

cedury badawczej do pomiarów użyto również certyfikowanego materiału referencyjnego TraceMetals – Loamy Clay No. CRM052-050.

Wszystkie oznaczenia laboratoryjne wykonano w trzech powtórzeniach, a w pracy przedstawiono średnią arytmetyczną. Dla stwierdzenia ewentualnych interakcji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a całkowitą zawartością rtęci, przeprowadzono analizę statystyczną wyników (współczynniki korelacji prostych Pearsona przy $p < 0,05$) wykorzystując program komputerowy Statistica 10.

WYNIKI I DYSKUSJA

Cechą, która charakteryzowała wszystkie analizowane próbki glebowe, była duża zawartość węgla wapnia. Poddane analizie poziomy powierzchniowe zawierały od 15,9 do 26,5% $CaCO_3$, natomiast w poziomach podpowierzchniowych wartość ta wahała się w przedziale od 6,7–69,3% (tab. 1). Duże ilości $CaCO_3$ decydowały o obojętnym lub słabo alkalicznym odczynie gleb. Zarówno kwasowość wymienna jak i czynna, nie wykazywały różnicowania pomiędzy badanymi próbkami gleb. Wartości pH odpowiadające kwasowości czynnej mieściły się w zakresie od 7,23 do 7,84, natomiast wymiennej – od 6,96 do 7,41.

W badanych poziomach zawartość węgla organicznego wynosiła odpowiednio dla poziomów Ap: 50,2–80,3 $g \cdot kg^{-1}$ i dla poziomu Aa od 5,1 do 78,0 $g \cdot kg^{-1}$ (tab. 1). Średnio zawartość węgla organicznego w poziomach Ap wyniosła 62,2 $g \cdot kg^{-1}$, a w poziomach Aa 54,1 $g \cdot kg^{-1}$. Duża zawartość Corg jest jedną z cech wyróżniających te gleby na terenie badanego obszaru, ze względu na ich przynależność do typu mad czarnoziemnych.

Przeprowadzona analiza składu granulometrycznego pozwoliła na sklasyfikowanie analizowanych próbek do 6 grup granulometrycznych (PTG, 2009): glina lekka, glina ciężka, glina ciężka pylasta, pył ilasty, il pylisty, il (tab. 1).

Całkowita zawartość rtęci w badanych próbkach gleb wahała się w granicach od 42,1 do 130,4 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (tab. 2). Średnio zawartość rtęci w badanych poziomach glebowych wynosiła dla poziomów powierzchniowych 97,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$, natomiast dla poziomów podpowierzchniowych 87,2 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Stwierdzone w wyniku badań wartości były nieco wyższe od wyników, które uzyskali Dąbkowska-Naskręt et al. (2008) w glebach intensywnie użytkowanych rolniczo obszaru Pomorza i Kujaw. Dla badanego regionu zawartość rtęci w analizowanych glebach była zróżnicowana i wahała się dla poziomów powierzchniowych w granicach: 3,06–89,11 $\mu g \cdot kg^{-1}$, a dla poziomów podpowierzchniowych: 2,69–149,53 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Jeszcze

TABELA 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych gleb
TABLE 1. Selected physicochemical properties of studied soils

No.	Poziom Horizon	Głębokość Depth (cm)	pH		CaCO ₃ (%)	Corg (g·kg ⁻¹)	Fracja Fraction < 0,002 (%)
			H ₂ O	1M KCl			
1	Ap	0–30	7,67	7,03	16,2	55,8	48,3
2	Aa	30–41	7,76	7,12	29,8	77,3	70,6
3	Ap	0–20	7,59	7,13	21,8	63,9	64,0
4	Aa	20–40	7,68	7,15	27,2	65,9	60,3
5	Ap	0–30	7,84	7,41	24,4	60,9	40,6
6	Aa	30–38	7,57	7,27	25,6	65,7	38,5
7	Ap	0–30	7,60	7,30	26,5	59,4	51,0
8	Aa	30–36	7,68	7,27	6,7	19,7	18,3
9	Ap	0–21	7,60	7,33	23,6	80,3	60,0
10	Aa	21–27	7,53	7,26	24,9	78,0	64,5
11	Ap	0–15	7,38	7,20	15,9	50,2	66,5
12	Aa	15–27	7,37	7,30	69,3	5,1	29,3
13	Ap	0–32	7,23	7,20	25,0	64,9	35,6
14	Aa	32–40	7,27	7,25	46,8	58,3	31,3

TABELA 2. Zawartość rtęci w glebach
TABLE 2. The content of mercury in soils

Zawartość rtęci The content of mercury (µg·kg ⁻¹)	Poziom Horizon	Wartości Values		
		min	max	średnia mean
	Ap	73,9	119,9	97,0
	Aa	42,1	130,4	87,2

Objaśnienia – Explanations: Ap – poziomy powierzch-
niowe (surface horizons); Aa – poziomy podpowierzch-
niowe (subsurface horizons).

większe zróżnicowanie zawartości rtęci, do $4030 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, uzyskali Różański i Dąbkowska-Naskręt (2011) w badaniach gleb Bydgoszczy. Tak duże nagromadzenie rtęci było spowodowane najprawdopodobniej rozwojem przemysłu oraz dostającej się do gleby rtęci z procesu spalania węgla i wzmożonego ruchu samochodowego. Zgodnie z zaleceniami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi, na badanym terenie nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej całkowitej zawartości rtęci w poziomach ornopróchnicznych, na głębokości do 0,3 m, wynoszącej $2000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Odnosząc się do literatury (Kabata-Pendias i Pendias, 2001), według której zawartość rtęci dla niezanieczyszczonych gleb Polski mieści się na poziomie $20\text{--}160 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, można stwierdzić, że zawartość tego metalu w badanych glebach jest zbliżona do poziomu tła geochemicznego.

Przeprowadzone obliczenia statystyczne wykazały istotny dodatni współczynnik korelacji pomiędzy zawartością całkowitą rtęci a zawartością frakcji ilowej ($r=0,698$, $p<0,005$) (rys. 2). Boszke et al. (2004) oraz Sarkar et al. (2000) w swoich badaniach stwierdzili, że o sorpcji metali ciężkich, w tym również rtęci, decydują minerały ilaste, które są istotnym elementem budującym kompleks sorpcyjny gleb. Uzyskane wyniki potwierdziły znaczenie sorpcji Hg przez minerały ilaste, zawarte w powierzchniowych poziomach (Ap i Aa) badanych gleb. Na taką zależność wskazują również badania Jaworskiej et al. (2009),

które mówią o minerałach ilastych oraz materii organicznej jako czynnikach glebowych decydujących o sorpcji tego pierwiastka.

Szerzej zjawisko wiązania rtęci przez materię organiczną opisuje Wallschläger (1998), który w swoich badaniach wykazał, że spośród wszystkich składników glebowych wiążących rtęć w warstwach powierzchniowych gleb, najważniejszą rolę odgrywa próchnica. W glebach o odczynie od słabo kwaśnego do alkalicznego, rtęć zostaje związana silnie z substancjami humusowymi. W badaniach własnych nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością węgla organicznego. Może być to spowodowane obojętnym i zasadowym odczynem badanych gleb. Jak podaje literatura (Schlüter, 1995) materia organiczna jest podstawowym adsorbentem rtęci w warunkach kwaśnego odczynu. W glebach o odczynie obojętnym i alkalicznym lepsze właściwości sorpcyjne w stosunku do tego metalu wykazują minerały ilaste oraz tlenki żelaza i glinu. Badania Sloana et al. (2001) są również dowodem na istnienie słabych korelacji pomiędzy stężeniem rtęci a zawartością materii organicznej.

WNIOSKI

1. W uprawnych glebach aluwialnych występujących na badanym obszarze nie stwierdzono zanieczyszczenia rtęcią. Zawartość badanego metalu była zbliżona do poziomu tła geochemicznego.

RYSUNEK 2. Relacje między zawartością frakcji łu w glebach a zawartością całkowitą rtęci
FIGURE 2. The relationships between clay fraction and the total concentration of mercury

2. Uzyskane wyniki, potwierdzone analizą statystyczną (współczynniki korelacji Pearsona) wykazały istotną rolę frakcji ilu koloidalnego w wiązaniu rtęci.
3. Analiza statystyczna wyników nie wykazała istotnych zależności pomiędzy zawartością rtęci a ilością materii organicznej.

LITERATURA

- Bartkowiak A., 2010. Morfologia i wybrane właściwości fizykochemiczne niejednorodnych osadów węglanowych na obszarze Basenu Unisławskiego. *Rocz. Glebozn.* **61**(1): 5–12.
- Boszke L., Kowalski A., Astel A., Barański A., Gworek B., Siepak J., 2008. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environ. Geol.* **55**: 1075–1087.
- Boszke L., Kowalski A., Głosińska G., Szarek R., Siepak J., 2003. Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview. *Polish J. Environ. Stud.* **12**: 5–13.
- Boszke L., Kowalski A., Siepak J., 2004. Grain size partitioning of mercury in sediments of the middle Odra River (Germany/Poland). *Water Air Soil Pollut.* **159**: 125–138.
- Dąbkowska-Naskręt H., Bartkowiak A., Różański S., 2008. Zawartość rtęci w glebach intensywnie użytkowanych rolniczo obszaru Pomorza i Kujaw. *Ochr. Środow. i Zasob. Natur.* **35/36**: 153–156.
- Filipek T., 2003. Toksyczne pierwiastki (Cd, Pb, Hg, As) w glebach i roślinach w odniesieniu do dopuszczalnych ich zawartości w nawozach i środkach do odkwaszania. *Chemik* **11**: 334–352.
- Gabriel M.C., Williamson D.G., 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Health.* **26**: 421–434.
- Gworek B., Rateńska J., 2009. Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roślina. *Ochr. Środow. i Zasob. Natur.* **41**: 614–623.
- Jaworska H., Dąbkowska-Naskręt H., Różański S., 2009. Total Content of mercury in arable soils in the vicinity of Lafarge – Cement Poland S.A plant. *Ecol. Chem. Eng.* **16**(10): 1299–1305.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd.ed., CRC Press.
- Kłojzy-Kaczmarczyk B., Mazurek J., 2007. Zanieczyszczenie gleb związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. *Polityka Energetyczna* **10**(2): 593–601.
- Komisja V Genezy, Klasyfikacji i Kartografii Gleb PTG, 2011. Systematyka Gleb Polski. Wyd. 5. *Rocz. Glebozn.* **62**(3): 71–142.
- Kopeć M., Gondek K., 2009. Zawartość rtęci w roślinach górskiego użytku zielonego (Czarny Potok) po 40 latach zróżnicowanego nawożenia mineralnego. *Inż. Ekolog.* **21**: 7–14.
- PTG, 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych –PTG 2008. *Rocz. Glebozn.* **60**(2): 5–16.
- Rodriguez Martin J.A., Carbonell Martin G., Lopez Arias M., Grau Corbi J.M., 2009. Mercury content in topsoils, and geo-statistical methods to identify anthropogenic input in the Ebro basin (Spain). *Spanish J. Agricult. Res.* **7**(1): 107–118.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. Nr 165, poz.1359.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykorzystania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz.U. 2008 Nr 119, poz.765.
- Różański S., 2009. The content of mercury in arable soils considering pedogenic, lithogenic and anthropogenic factors. *Fres. Environ. Bull.* **18**(7): 1161–1166.
- Różański S., Dąbkowska-Naskręt H., 2011. Przestrzenne i profilowe rozmieszczenie rtęci w urbanoziemach miasta Bydgoszczy. *Ochr. Środow. i Zasob. Natur.* **49**: 193–201.
- Sarkar D., Essington M.E., Mista K.C., 2000. Adsorption of mercury (II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 1968–1975.
- Schlüter K., 1995. Mercury translocation in and evaporation from soil: II Evaporation of mercury from podzolised soil profiles treated with HgCl₂ and CH₃HgCl. *J. Soil Contam.* **4**: 269–299.
- Schlüter K., 2000. Review: evaporation of mercury from soil. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geol.* **39**: 249–271.
- Schwesig D., Krebs O., 2003. The role of ground vegetation in the uptake of mercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil.* **253**: 445–455.
- Soil Survey Investigation, 1996. Soil Survey Laboratory. Methods Manual. Raport No 42, v.3.0.
- Sloan J.J., Dawdy R.H., Balogh S.J., Nater E., 2001. Distribution of mercury in soil and its concentration in runoff from a biosolids-amended agricultural watershed. *J. Environ. Qual.* **30**: 2173–2179.
- Szopka K., Karczewska A., Kabala C., 2011. Mercury accumulation in the surface layers of mountain soils: a case study from the Karkonosze Mountains, Poland. *Chemosphere* **83**(11): 1507–1512.
- Wallschläger D., Desai M.V.M., Splenger M., Wilken R., 1998. How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments. *J. Environ. Qual.* **27**: 1044–1054.

Received: March 1, 2013

Accepted: August 19, 2013