

WYSTĘPOWANIE OŁOWIU (Pb) W ŚRODOWISKU GLEBOWYM

Wiele pierwiastków chemicznych znalazłszy się w organizmie ludzkim czy zwierzęcym w nadmiarze staje się przyczyną zaburzeń metabolicznych i zatruc. Ołów, którego znaczenie toksykologiczne w ostatnich latach znacznie wzrosło, przedostaje się do środowiska przez emisję z zanieczyszczonej atmosfery gazów spalinowych i hutniczych oraz z coraz częściej wykorzystywanymi rolniczo osadami ściekowymi. Na skutek tego, pozostałości ołowiu w żywności, paszach, tkankach ludzi i zwierząt systematycznie się podwyższają.

Stan taki wymaga sprawnej kontroli skażeń środowiska i żywności przez toksykologię środowiskową. Przedstawione rozważania zostały zilustrowane wybranymi wynikami badań nad kształtowaniem się poziomów i form występowania ołowiu w glebach.

Ołów (Pb) należy do grupy pierwiastków chemicznych, których oddziaływanie na organizm ludzki jest wyłącznie szkodliwe (obok rtęci i kadmu). Pierwiastek ten stanowi specjalny problem przy chemicznych skażeniach gleb ze względu na jego szerokie rozpowszechnienie i trwałość związków.

Wyodrębnić można trzy grupy źródeł zanieczyszczenia gleb ołowiem:

Wpływ motoryzacji, tj. wpływ emisji spalin samochodowych

Wg Polskiej Normy [18] zawartość ołowiu dodawanego w postaci czteroetylku wynosi 0,6—0,7 g/kg benzyny. Z badań Justa [9] wynika, że w bezpośredniej bliskości jezdni nawet przy słabym ruchu samochodowym stężenie ołowiu w powietrzu atmosferycznym wykazuje stosunkowo wysokie wartości, tylko o połowę niższe od wartości dopuszczalnej, wynoszącej 1 µg Pb/m³. Z tego względu istnieje zagrożenie zdrowia człowieka wskutek zanieczyszczenia ołowiem upraw roślinnych oraz traw zebranych z poboczy dróg jako paszy dla bydła.

Wpływ przemysłu hutniczego i metalurgicznego

Głównym źródłem zanieczyszczenia atmosfery jest przemysł metali nieżelaznych: cynku i ołowiu. W rejonie Szopieniec stwierdza się zawartość ołowiu wynoszącą około 3800 mg Pb/kg gleby. Rośliny uprawne, skażone ołowiem tracą dotychczasową odporność, odznaczają się niezwykle słabą aktywnością mikrobiologiczną i dają niskie plony — stają się martwymi nieużytkami [8].

Wpływ ołowiu, zawartego w osadach ściekowych, wykorzystywanych rolniczo

Ze względu na dużą aktywność biologiczną i dużą zawartość związków organicznych osady ściekowe stają się coraz częściej dodatkowym źródłem nawozowym gleb. Z drugiej strony, ze względu na dość znaczne obciążenie metalami ciężkimi, stwarzają niebezpieczeństwo zatrutowania gleb. Długoletnie użyźnianie gleb osadem ściekowym, zawierającym znaczne ilości ołowiu, powoduje wzrost stężeń ołowiu w glebie.

Celem niniejszej publikacji było dokonanie oceny zawartości ołowiu w glebach w przypadku trzecim, tzn. przy rolniczym wykorzystywaniu osadów.

Na podstawie dostępnych źródeł literaturowych polskich i zagranicznych zgromadzono informacje dotyczące zawartości ołowiu w glebach naturalnych, osadach ściekowych, jego formy występowania oraz mechanizmu przemieszczania się w glebie i akumulacji w roślinach.

Przegląd taki stanowić może cenne źródło wyjściowe do konkretnych badań, pozwalających ustalić zasięg występowania toksycznego ołowiu oraz określenia jego udziału w skażeniu naturalnego środowiska, a szczególnie gleb, co jest ważnym, celowym i uzasadnionym społeczeństwu i gospodarczo.

Ocena zawartości ołowiu (Pb) w glebach przy rolniczym wykorzystaniu osadów ściekowych

W tabeli 1 podano zawartość ołowiu w osadach ściekowych wg badań różnych autorów. Zastosowanie różnej dawki osadu ściekowego do gleby wpływa na zmianę w niej koncentracji

ZAWARTOŚĆ OŁOWIU W OSADACH ŚCIEKOWYCH
WEDŁUG RÓŻNYCH AUTORÓW

Autor	J.V. Lagerwerff	N. El-Bassam and C. Tietjen	L.R. Webber	H. Kick	M.L. Berrow nad J. Webber	J. Cebula	J. Cebula	R. Turski
Literatura	[13]	[7]	[20]	[12]	[3]	[4]	[5]	[19]
Stężenie ołowiu (Pb $\mu\text{g/g}$ s.m.)	7800	27,3	39	4200	120-3000	376	335-860	2138

metali. Jak wynika z badań przeprowadzonych w Pruszkowie [19] użyźnianie gleb osadem (zawierającym 2138 ppm Pb) powoduje wzrost koncentracji ołowiu, dość ściśle związany z wielkością stosowanej dawki (rys. 1). Do dawki około 300 t s.m. osadu/ha, wzrost ten w porównaniu do kontroli jest niewielki. Przy dawkach wyższych przyrost stężeń ołowiu jest gwałtowny i osiąga maximum przy dawce najwyższej.

Zastosowanie osadu ściekowego w ewidentny sposób uwidocznili się również w profilowym rozmieszczeniu tego pierwiastka. Najwyższe koncentracje wystąpiły w warstwie powierzchniowej do 10 cm. Uzasadnioną wydaje się dawka do 300 t s.m. osadu/ha, co podnosi zawartość w glebie o 200 ppm Pb. Baumhardt i Welch [2] w swych badaniach stosowali dawkę 3200 kg Pb na hektar do gleby o pH 5,9 bez żadnych efektów ubocznych na wzrost kukurydzy.

Z badań w 1976 roku [1] wynika, że wartość mediany zawartości ołowiu w osadzie przefermentowanym, bez dostępu powietrza, wynosi 540 ppm, a w osadzie powietrznie rozłożonym 290 ppm. Dodatek 20 ton tego osadu na hektar

dostarcza 10,8 i 5,8 kg ołowiu na hektar lub w przybliżeniu 4,4 i 2,6 ppm Pb do gleby.

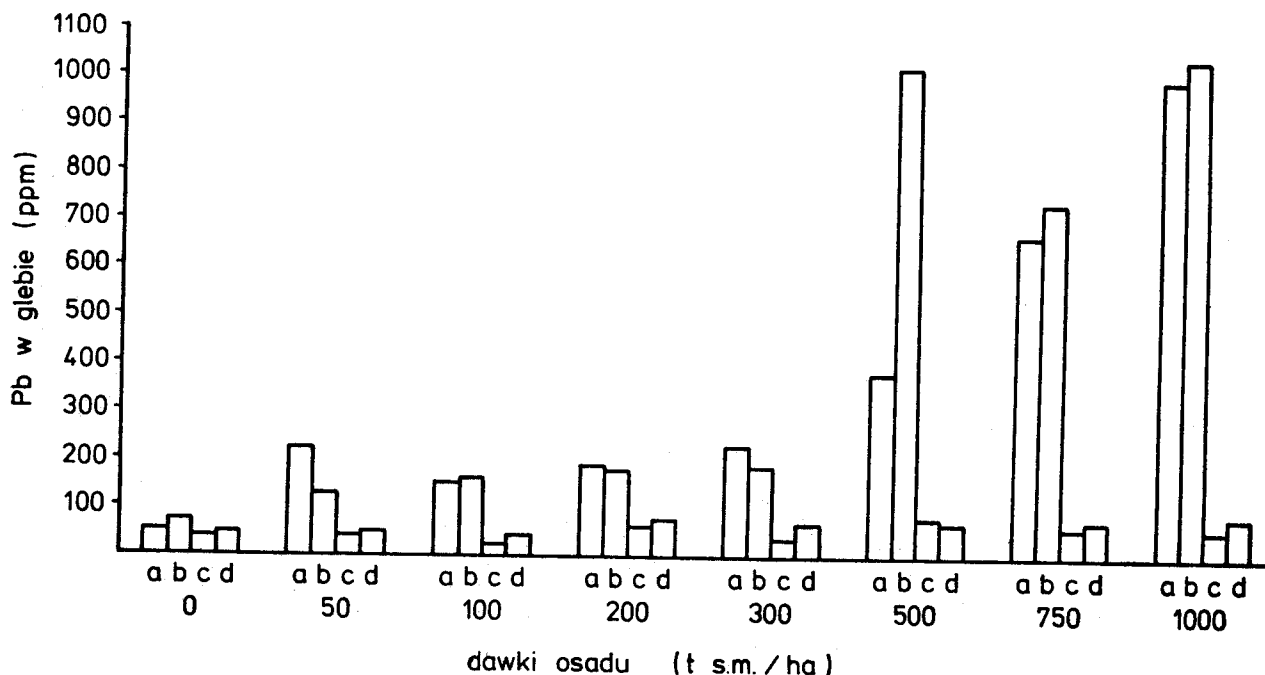
Bazując na wynikach doświadczeń [7] stwierdzono, że ilość osadu dodawana do gleby powinna być szacowana i ustalana w zależności od zawartości azotu w osadzie i jego zapotrzebowania przez rośliny. Limit dla azotu może wynosić około 200 m^3 (5 % suchej masy) na hektar na rok, dostarczając 200–400 kg N/ha. Stwierdzono, że zawartość azotu w tym przedziale nie zanieczyszcza wody gruntowej. Poniżej podano matematyczną korelację, umożliwiającą obliczenie dopuszczalnego czasu dawkowania osadu, po którym osiągane jest tolerancyjne stężenie każdego metalu [7].

$$n = \frac{(TC_{ms} - IC_{ms}) \cdot 4,2 \cdot 10^6}{C_{mw} \cdot W_w}$$

gdzie:

n — ilość lat dawkowania osadem, do osiągnięcia tolerancyjnego poziomu danego metalu,

TC_{ms} — tolerancyjne stężenie metalu w glebie w ppm w nawiązaniu do tabeli 2,



Rys.1. Zawartość ołowiu w glebach doświadczeń poletkowych (obiekt III - rzepak) w Pruszkowie
a - 5 - 10 cm, b - 20 - 25 cm, c - 40 - 45 cm, d - 55 - 60 cm

IC_{ms} — początkowe stężenie metalu w glebie w ppm,
 C_{mw} — stężenie danego metalu w osadzie (w ppm suchej masy),
 W_w — dawka osadu (w kg suchej masy (ha/rok)).

Ilość lat, w czasie których osad może być bezpiecznie dodawany jako nawóz organiczny można przedstawić wg poniższej korelacji.

$$n = \frac{(TC_{Zn} - IC_{Zn}) \cdot 4,2 \cdot 10^6}{C_{Znew} \cdot W_w}$$

gdzie:

TC_{Zn} — tolerancyjne stężenie cynku w glebie (ppm) zgodnie z tabelą 2,

IC_{Zn} — początkowe stężenie cynku w glebie (ppm),

C_{Znew} — równoważnik cynkowy dla danego osadu.

$C_{Znew} = \text{ppm Zn} + 2 (\text{ppm Cu}) + 4 (\text{ppm Ni}) + 100 (\text{ppm Cd})$

Tabela 2

STĘŻENIE ELEMENTÓW ŚLADOWYCH
W GLEBACH, KTÓRE SĄ TOLERANCYJNE DLA ROŚLIN

L.p	Elementy śladowe	Stężenie tolerancyjne w ppm
1.	Beryl (Be)	10
2.	Bor (B)	100
3.	Fluor (F)	500
4.	Chrom (Cr)	100
5.	Nikiel (Ni)	100
6.	Kobalt (Co)	50
7.	Miedź (Cu)	100
8.	Cynk (Zn)	300
9.	Arsen (As)	50
10.	Selen (Se)	10
11.	Molibden (Mo)	10
12.	Kadm (Cd)	5
13.	Rtęć (Hg)	5
14.	Ołów (Pb)	100

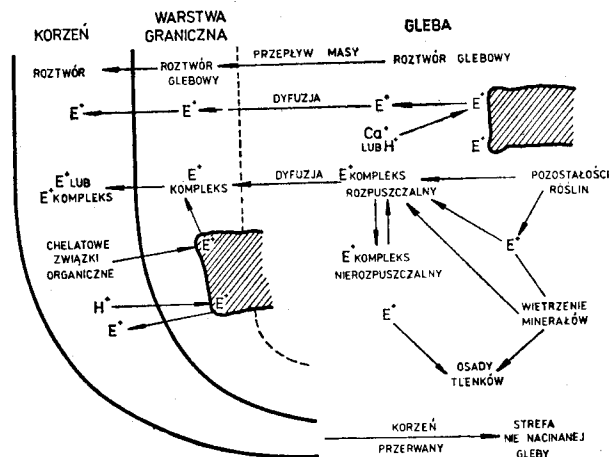
Formy występowania ołowiu (Pb) w glebie oraz mechanizm jego przemieszczania się i akumulacji w roślinach

Ołów jest jednym z najmniej ruchliwych pierwiastków w glebach. Pobierany jest przez wiele gatunków roślin najpierw drogą przez ich korzenie. Większe jego ilości są kumulowane w liściach i tam w większości pozostają.

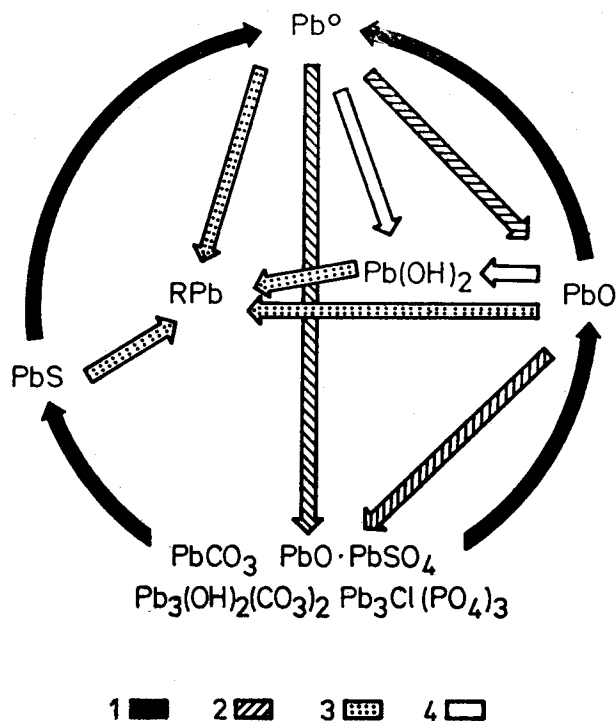
Mitchell [16] podaje na rys. 2 mechanizm przejścia elementów śladowych z gleby do korzeni roślin. Ołów (Pb) dostaje się do gleby przede wszystkim w postaci różnych halitów (głównie $PbBr_2$, $PbBrCl$) oraz w formie siarczku i siarczanów, także tlenków emitowanych przez przemysł metalurgiczny.

Wszystkie związki ołowiu wprowadzone do gleby podlegają chemicznej i biologicznej transformacji do związków trudno rozpuszczalnych (rys. 3).

W obecności siarczków, siarczanów, fosforanów i węglanów ołów tworzy związki słabo



Rys. 2 Mechanizm przejścia elementów śladowych z gleby do korzeni roślin



Rys. 3 Cykl ołowiu w glebach

rozpuszczalne, podlegające dodatkowo intensywnej sorpcji przez minerały żelaza i manganu. Dzięki temu ołów w glebach węglanowych i o dużej zawartości fosforu jest trudno dostępny dla roślin. W glebach kwaśnych (pH 6,5) dominuje wodorotlenek ołowiu, odznaczający się łatwiejszą migracją, co wpływa na intensywniejsze jego pobieranie przez rośliny. Silne nagromadzenie się ołowiu w cienkiej powierzchniowej warstwie próchnicznej gleb wynika z intensywnej sorpcji tego metalu przez substancję organiczną, która uważana jest za najważniejszy czynnik unieruchamiający ołów w glebach. Jednak nadmierne stężenie tego metalu obniża aktywność drobnoustrojów, w efekcie czego wzrasta ilość prostych kwasów huminowych, dających kompleksowe związki z ołowiem. Tak więc w efekcie dużej akumulacji ołowiu w próchnicznych poziomach gleb obserwuje się zubożenie w substancję orga-

niczną oraz łatwą jego migrację w głąb profilu [11].

Lagerwerff [13] podaje warunki, w jakich akumulacja ołowiu może być redukowana. Tak jak w przypadku innych metali, wapnowanie redukuje pobieranie ołowiu (Pb) przez rośliny z gleby. W wyniku wzrostu pH gleby ołów wytrąca się w postaci wodorotlenku, węglanu lub fosforanu. Jony wapniowe (Ca^{++}) konkurują ze śladowymi ilościami ołowiu w glebie i na powierzchni korzeni. Wzrost pH i aktywność jonów Ca^{++} może zredukować fizjologiczną zdolność korzeni roślin do absorbowania ołowiu. Poprzez wapnowanie ołów zostaje związany w formy kompleksowe z substancjami organicznymi.

Z badań Lagerwerffa wnioskowano, że zawartość ołowiu w ziarnach soi na glebie zawierającej 94 ppm Pb spada z 62 do 25 ppm przez stosowanie wapnowania w dawkach 2 ton na akr. Dodatek nawozu fosforowego do gleby także może zredukować akumulację ołowiu w zależności od typu gleby i upraw.

Wg Hassetta [1] ilość ołowiu pobrana z gleby zmniejsza się ze wzrostem pH, pojemności wymiennej kationów i dostępnych fosforanów w glebie.

Wpływ nawożenia gleb osadem ściekowym zawierającym ołów, na wzrost, plonowanie i skład chemiczny roślin

Ilość ołowiu pobranego przez rośliny zależy obok wielu czynników, od jego stężenia w roztworze glebowym. Istnieją określone gatunki roślin, także odmiany odznaczające się zwiększoną energią pobierania niektórych metali ciężkich. Podatność danego pierwiastka do kumulacji biologicznej określona jest przy pomocy tzw. współczynnika koncentracji [10], który wyraża się stosunkiem średniej zawartości danego pierwiastka w roślinach do jego zawartości w glebie. Pierwiastki, dla których wartość tego współczynnika wynosi powyżej 0,45 są bardzo łatwo pobierane przez rośliny z podłoża. Ołów jest dość silnie związany w glebie. Wiele roślin pobiera około 30 ppm ołowiu przez korzenie i większość roślin utrzymuje ten Pb niemalże całkowicie w korzeniach. Średnia zawartość ołowiu w roślinach wynosi 0,1–10 ppm [14].

Tabela 3

ZAWARTOŚĆ OŁOWIU W KUKURYDZY ROSNĄCEJ NA GLEBIE PIASZCZYSTEJ W MINNESOTA NAWOŻONEJ RÓŻNYMI DAWKAMI OSADU ŚCIEKOWEGO [1]

Dawka osadu t/ha	Dodatek ołowiu kg/ha	Plony ziarna t/ha	Zawartość ołowiu (Pb)	
			w tkankach suchych liści μg/g 2)	w tkankach suchego ziarna μg/g 2)
0		9,1	1,5	0,14
119	325	14,9	1,3	0,14
237	650	15,2	1,0	0,14
466	1275	15,6	0,7	0,14

1) osad przefermentowany beztlenowo, dodawany w okresie 4-letnim
2) w 70°C (do stałej wagi); zawartość ołowiu w tkankach wzrostowych po końcowej dawce osadu

Badania na temat wpływu zawartości ołowiu na wzrost roślin są w fazie końcowej, jakkolwiek efekt tych badań okazuje się niewielki. Ilość ołowiu pobrana z gleby zmniejsza się ze wzrostem pH, pojemności wymiennej kationów i dostępnych fosforanów w glebie. Miller i inni [15] obserwowali odwrotną zależność pomiędzy pobieraniem ołowiu przez kukurydzę i soję a pojemnością sorpcyjną gleb. Jak wynika z tabeli 3, wzrost dawki osadu ściekowego nie powoduje wzrostu zawartości ołowiu w kukurydzy zarówno w tkankach liści jak i w ziarnie. Obserwuje się jedynie wzrost plonów ziarna kukurydzy wraz ze wzrostem dawki osadu. W przypadku warzyw obserwuje się (tab. 4) niewielki wzrost ołowiu w suchej masie w owocach lub korzeniach i liściach w przypadku stosowania osadu ściekowego.

Stopień pobierania ołowiu przez rośliny z gleb nawożonych osadem ściekowym jest bardzo zróżnicowany w zależności od warunków glebowych, gatunków badanych roślin oraz czasu vegetacji.

Tabela 4

STĘŻENIE OŁOWIU W PLONACH WARZYW, ROSNĄCYCH NA POLACH NA GLEBIE PYŁOWO-PIASZCZYSTEJ (α pH 6,4) W ALABAMA Z DODATKIEM OSADU ŚCIEKOWEGO I BEZ DODATKU (ZAWARTOŚĆ OŁOWIU W OSADZIE — 530 ppm [1])

Plony	Przeróbka	Stężenie ołowiu Pb, w ppm	
		w suchej masie w owocach lub korzeniach	w suchej masie liści
Ziemniak	C	1,3	5,1
	S	1,4	4,6
Pomidor	C	1,6	7,3
	S	1,7	8,1
Ogórek	C	2,6	0,5
	S	2,6	0,9
Fasola	C	2,5	5,0
	S	2,7	6,8
Sałata	C	—	2,4
	S	—	3,1

C — kontrolna,
S — osad przefermentowany (224 t/ha s.m.)

W badaniach nad rolniczą przydatnością osadów ściekowych miasta Wrocławia [5] przeprowadzono doświadczenia vegetacyjne wzrostu rośliny testowej (rajgras włoski) na glebie wzbogaconej różnymi dawkami osadu ściekowego. Badania vegetacyjne wykazały efektywne działanie nawozowe osadów wrocławskich, co ujawniało się przyrostem masy roślinnej.

Analiza zawartości ołowiu w roślinie testowej wykazała, że pierwiastek ten przyswajalny jest przez te rośliny w zależności proporcjonalnej do jego stężenia w glebie testowej. Ze wzrostem dawki osadu wzrastała zawartość ołowiu w liściach roślin. Najwyższe koncentracje Pb zaobserwowano w roślinach z pierwszego sprzętu. W kolejnych cyklach vegetacji następował prawie równomierny spadek koncentracji.

Wnioski

1. Ołów zaliczany jest do grupy metali ciężkich, najbardziej toksycznych ze względu na silną sorpcję tego metalu przez substancję organiczną oraz duże powinowactwo do błon komórkowych.

2. Podczas użyźniania gleb osadem ściekowym obserwuje się maksymalny przyrost stężeń ołowiu w glebie przy wyższych dawkach osadowych oraz w warstwie powierzchniowej gleby do 10 cm.

3. Ustalono korelację, pozwalającą wyliczyć ilość lat, w czasie których osad może być bezpiecznie dodawany jako nawóz.

4. W glebach kwaśnych ołów pobierany jest intensywnie przez rośliny, natomiast w glebach węglanowych, dzięki tworzeniu się związków słabo rozpuszczalnych, jest on trudno dostępny.

5. Wzrost pH i aktywność jonów Ca^{++} (przez wapnowanie i dodatek nawozu fosforowego) może redukować fizjologiczną zdolność korzeni roślin do absorbowania ołowiu.

6. Ołów jest dość silnie związany w glebie, a stopień jego pobierania przez rośliny z gleb nawożonych osadem ściekowym jest zróżnicowany w zależności od warunków glebowych, gatunków badanych roślin oraz czasu wegetacji.

LITERATURA

1. Application of sewage sludge to cropland. Appraisal of Potential Hazards of the Heavy Metals to Plants and Animals. EPA-430/9-76-013 Nov. 1976.
2. G. R. BAUMHARDT and L. F. WELCH. 1972 Lead uptake and corn growth with soil applied lead. *J. Environ. Qual.* 1:92-94.
3. M. L. BERROW and J. WEBBER. Trace elements in Sewage sludges. *J. Sci. Fol. Agric.* 1972, 23, 93-100.
4. J. CEBULA: Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych wspólnie z odpadkami stałymi w rejonach podlegających szczególnej ochronie. *Mat. Bad. IMGW*, nr 11, 1975.
5. J. CEBULA: Badania nad rolniczą przydatnością osadów ściekowych miasta Wrocławia. 1978, *Mat. I Kraj. Konf. cz. I* s. 215—222.
6. T. DUTKIEWICZ: *Chemia toksykologiczna*, 1968, W-wa, PZWL, s. 329—336.
7. N. EL-BASSAM, C. TIETJEN: Municipal sludge as organic fertilizer with special reference to the heavy metals constituents.
8. A. FERBER: *Ołów*, *Aura* 7/8, 1973.
9. J. JUST i inni: 1971, *Roczniki PZH*, 22: 545—551.
10. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Szkodliwość nadmiernego stężenia metali ciężkich w środowisku biologicznym. *Zeszyty Problemowe post. nauk. przyrodniczych*, 1973, z. 145.
11. A. KABATA-PENDIAS: Wpływ zanieczyszczeń pierwiastkami śladowymi na niektóre właściwości gleb. 1978, *Mat. I Kraj. Konf. Puławy*, cz. II, s. 11—23.
12. H. KICK, R. NOSBERS and J. WARNUSZ: The availability of Cr, Ni, Zn, Cd, Sn and Pb plants. *Int. Symb. Soil Fert. Evaluation*, 1971, s. 1039—1045.
13. J. V. LAGERWERFF: Lead, Mercury and Cadmium as Environmental Contaminations. 1972. Reprinted from *Micronutrients in Agriculture*, s. 593—636.
14. G. W. LEEPER: Reaction of heavy metals with soils with special regard to their application in sewage wastes. Department of the Army Corps of Engineers.
15. J. E. MILLER, J. J. HASSETT and D. E. KOEPPE: The effect of soil properties and extractable lead on lead uptake by soybeans. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 1975, 6: 339—347.
16. R. L. MITCHELL: Trace elements in soil and factors that affect their availability. *Geological Society of America Bulletin*, U. 83, p. 1069—1076, 1972.
17. M. NIKONAROW: Szkodliwe oddziaływanie pierwiastków śladowych na ludzi. 1978, *Mat. I Kraj. Konf. Puławy*, cz. I, s. 13—17.
18. Polski Komitet Normalizacyjny. PN-66/C-96025.
19. R. TURSKI, S. BARAN: Metale ciężkie w glebach użyźnianych osadem ściekowym. 1978, *Mat. I Kraj. Konf. Puławy*, cz. I.
20. L. R. WEBBER and E. G. BEAUCHAMP: Heavy metals in corn grown on waste amended soils. Reprinted from *International Conference on Heavy Metals in the Environment Toronto, Ontario, Canada*, Oct. 27—31, 1975, p. 443—452.