

Mirosław Wyszowski*, Maja Radziemska**

ZANIECZYSZCZENIE CHROMEM A ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW AZOTU W GLEBIE

CHROMIUM CONTAMINATION AND THE CONTENT OF NITROGEN COMPOUNDS IN SOIL

Słowa kluczowe: chrom (III), chrom (VI), zeolit, kompost, tlenek wapnia, gleba, azot.

Key words: chromium (III), chromium (VI), zeolite, compost, calcium oxide, soil, nitrogen.

The purpose of the study was to determine the effects of chromium (III) and chromium (VI) – 0; 25; 50; 100 and 150 mg Cr/kg of soil contamination on the total nitrogen and mineral nitrogen ($N-NH_4^+$ and $N-NO_3^-$) content in soil. In order to neutralize the expected effects of chromium, compost and zeolite (at a level of 3% of the soil mass) as well as calcium oxide (at a level equivalent to 1 hydrolytic acidity [Hh]), were applied. Significant restriction of total nitrogen content and, to a much smaller extent, the restriction of nitrate nitrogen in soil, were observed with application of the highest dose of hexavalent chromium (150 mg/kg of soil) when compared to the control group. Increasing doses of trivalent and hexavalent chromium had a positive effect on the soil's $N-NH_4^+$ content, however, this effect was determined to be much stronger in the case of subjects containing Cr (VI). Chromium (III) was shown to have the largest impact on content of nitrate nitrogen, whilst chromium (VI) most significantly influenced the content of ammonium nitrogen within the soil. Of the applied neutralizing compounds, compost had the most noticeable effect on the average total nitrogen content causing an increase in its level when compared to the control groups (containing no additives). A negative effect on the amount of total nitrogen was observed when calcium oxide and especially zeolite were applied to subjects contaminated with Cr (VI). All neutralizing additives had a restricting effect on the levels of ammonium nitrogen in soil; their impact was much stronger on subjects con-

* Prof. dr hab. Mirosław Wyszowski – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Chemii Środowiska; pl. Łódzki 4, 10-727 Olsztyn; tel.: 89 523 33 02; e-mail: miroslaw.wyszowski@uwm.edu.pl

** Mgr inż. Maja Radziemska – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie – Katedra Chemii Środowiska; pl. Łódzki 4, 10-727 Olsztyn; tel.: 89 523 33 89; e-mail: maja.radziemska@uwm.edu.pl

taminated with hexavalent chromium than those of trivalent chromium contamination. An opposite effect was observed in the case of $N\text{-NO}_3^-$ levels, where calcium oxide proved to have the most significant impact, especially on subjects containing chromium (VI) .

1. WPROWADZENIE

Chrom trójwartościowy (III) i chrom sześciowartościowy (VI) – najbardziej rozpowszechnione w środowisku naturalnym formy ze względu na swoje właściwości, tj. zdolność tworzenia kompleksów w przypadku chromu (III) oraz rozpuszczalność i reaktywność chromu (VI), mogą przenikać do wnętrza organizmów żywych, wywołując zmiany w ich funkcjonowaniu. Pierwotnym źródłem chromu w glebie jest skała macierzysta, ale znaczne ilości tego pierwiastka są wprowadzane do niej ze źródeł antropogenicznych. Zawartość chromu w glebach jest związana z wielkością cząstek, największe ilości chromu odnotowuje się w glebach i osadach o najdrobniejszych rozmiarach cząstek [Richard, Bourg 1991]. Do podstawowych naturalnych reduktorów chromu (VI) należą liczne związki organiczne, zredukowane związki siarki oraz związki Fe (II), które w tym wypadku odgrywają najważniejszą rolę [Buerge, Hug 1999].

Chrom (III) występujący w zanieczyszczonym środowisku naturalnym jest nierozpuszczalny i w niskim stopniu mobilny, jednak w obecności ligandów organicznych (np. kwasy huminowe, fluwiove) dochodzi do kompleksacji Cr (III), co powoduje zwiększenie rozpuszczalności związków chromu trójwartościowego, a zatem jego większą mobilność i dostępność dla organizmów żywych.

Za bardziej dostępny uznawany jest chrom (VI), ze względu na swoją rozpuszczalność, silne właściwości utleniające oraz przenikalność przez błony komórkowe [Chmielnicka 1994]. Chrom może oddziaływać na wiele właściwości biologicznych [Wyszkowska 2002] i fizykochemicznych [Czekała 1997, Wyszkowski, Radziemska 2009] gleby, w tym na zawartość w niej związków azotowych [Wyszkowski, Radziemska 2009].

Celem wykonanych badań było określenie wpływu zanieczyszczenia gleby wzrastającymi dawkami chromu trójwartościowego (III) i sześciowartościowego (VI) na zawartość w glebie azotu ogólnego i $N\text{-NH}_4^+$ i $N\text{-NO}_3^-$ oraz określenie wpływu dodatków: kompostu, zeolitu i tlenku wapnia w łagodzeniu skutków tego zanieczyszczenia.

4. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Doświadczenie nad wpływem zanieczyszczenia gleby chromem (III) i chromem (VI) na zawartość azotu ogólnego i mineralnego ($N\text{-NH}_4^+$ i $N\text{-NO}_3^-$) w glebie przeprowadzono w hali vegetacyjnej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Do badań użyto glebę o składzie granulometrycznym piasku gliniastego o następujących właściwościach: pH_{KCl} – 4,4, kwasowość hydrolityczna (Hh) – 44,0 mmol(H^+)/kg gleby, suma wymiennych kationów zasadowych (S) – 90,0 mmol/kg, pojemność wymienna kationów (T) – 134,0 mmol/kg, wysy-

cenie kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi (V) – 67,2%, zawartość C_{org} – 5,6 g/kg, zawartość przyswajalnych: fosforu – 55,2 mg/kg, potasu – 56,3 mg/kg i magnezu – 50,4 mg/kg.

Do neutralizacji spodziewanego oddziaływania chromu zastosowano kompost (3% w stosunku do masy gleby), zeolit (2%) i tlenek wapnia w ilości odpowiadającej 1% kwasowości hydrolitycznej (Hh). Glebę przed umieszczeniem w wazonach sztucznie zanieczyszczono wodnymi roztworami chromu (III) w postaci $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ i chromu (VI) w postaci $K_2Cr_2O_7$, w następujących ilościach: 0, 25, 50, 100 i 150 mg Cr/kg gleby. Wprowadzono również podstawowe makro- i mikropierwiastki, w ilościach:

- N – 110 [$CO(NH_2)_2 + (NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O + (NH_4)_2HO_4$],
- P – 50 [$(NH_4)_2HPO_4$],
- K – 110 [$KCl + KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + K_2Cr_2O_7$],
- Mg – 50 [$MgSO_4 \cdot 7H_2O$],
- B – 0,33 [H_3BO_3],
- Mn – 5 [$MnCl_2 \cdot 4H_2O$],
- Mo – 5 [$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$].

Wpływ chromu testowano na rzepaku jarym (roślina główna) odmiany Hunter i łubinie żółtym (roślina następcza) odmiany Polo. Obsada rzepaku jarego wynosiła 25 sztuk na wazon natomiast łubinu żółtego 18 sztuk. Zbioru roślin dokonano w fazie kwitnienia.

Przed założeniem doświadczenia, jak i po jego zakończeniu zebrano próby gleby, które wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W uzyskanym materiale analizowano wybrane właściwości następującymi metodami:

- azot ogólny – metodą Kjeldahla po mineralizacji w stężonym kwasie siarkowym (VI) z dodatkiem nadtlenku wodoru jako katalizatora [Bremner 1965],
- $N-NH_4^+$ – metodą kolorymetryczną z odczynnikami Nesslera [Panak 1997],
- $N-NO_3^-$ – metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodisulfonowym [Panak 1997].

Wyniki badań opracowano statystycznie programem STATISTICA [StatSoft, Inc. 2007], z wykorzystaniem analizy wariancji trójczynnikowej ANOVA.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

Na zawartość azotu ogólnego oraz form mineralnych ($N-NH_4^+$ i $N-NO_3^-$) w glebie, na której uprawiano rzepak jary i łubin żółty, istotnie wpływała dawka oraz forma chromu (tab. 1). W serii bez dodatków łagodzących średnia zawartość azotu ogólnego wyższa o 28 % charakteryzowała glebę z chromem sześciowartościowym. Chrom trójwartościowy, zwłaszcza w dawce 25 i 50 mg/kg gleby, ograniczał koncentrację azotu ogólnego w glebie, w odniesieniu do obiektu kontrolnego. W odniesieniu do chromu sześciowartościowego, stosowanego w najwyższej dawce (150 mg/kg gleby), zaobserwowano odwrotną zależność, ponie-

waż wystąpiło 46-procentowe ($r = 0,718$) zwiększenie zawartości omawianego składnika.

Na zawartość azotu amonowego w glebie po zbiorze roślin także istotnie wpływała dawka oraz forma chromu (tab. 1). W serii bez dodatków łagodzących sześciokrotnie większa średnia zawartość azotu amonowego charakteryzowała glebę w obiektach z Cr (VI), w odniesieniu do Cr (III). Wzrastające dawki chromu trój- i sześciowartościowego w tej serii badań dodatnio wpływały na zawartość $N-NH_4^+$ w glebie, jednak w obiektach z Cr (VI) wpływ ten był wyraźnie większy ($r = 0,995$). Glebę, na której uprawiano rośliny, charakteryzowała nieco większa zawartość azotu azotanowego w obiektach, które zanieczyszczono Cr (VI) niż w wazonach z Cr (III). W serii bez dodatków łagodzących zaobserwowano istnienie ujemnej korelacji między wzrastającymi dawkami chromu trójwartościowego a zawartością azotu azotanowego w glebie. Dawka 100 i 150 mg Cr (III)/kg gleby ponad dwukrotnie zmniejszyła zawartość azotu azotanowego w glebie. Chrom sześciowartościowy nie miał ukierunkowanego wpływu na zawartość $N-NO_3^-$ w glebie.

Spośród użytych w doświadczeniu substancji łagodzących najsilniej na średnią zawartość N ogólnego w glebie oddziaływał dodatek kompostu w obiektach z Cr (III), powodując w odniesieniu do serii kontrolnej (bez dodatków) zwiększenie zawartości azotu ogólnego, oraz zeolitu w wazonach z Cr (VI), wywołując zmniejszenie zawartości azotu ogólnego, odpowiednio o +22% i -28%.

Podobnie ukierunkowane, lecz mniejsze zmiany zawartości azotu ogólnego w glebie z Cr (III) i Cr (VI) odnotowano po aplikacji tlenku wapnia do gleby. Na glebie, na której uprawiano testowane rośliny, wszystkie zastosowane dodatki neutralizujące ograniczały zawartość azotu amonowego w glebie. Znacznie silniej oddziaływały one w przypadku zanieczyszczenia gleby chromem (VI) niż w wazonach z chromem (III). Zmniejszenie zawartości $N-NH_4^+$ wynosiło od 38% (CaO) do 54% (zeolit) w glebie z chromem (III) oraz od 58% (zeolit) do 87% (kompost) w obiektach z Cr (VI).

Spośród zastosowanych substancji łagodzących zanieczyszczenie gleby chromem (III) i chromem (VI) największy wpływ miała aplikacja tlenku wapnia, powodująca czterokrotny wzrost zawartości azotanów (V) w glebie z Cr (VI) i prawie trzykrotny w przypadku obiektów z chromem (III), w odniesieniu do serii kontrolnej. Także kompost i zeolit sprzyjały nagromadzeniu azotu azotanowego w glebie.

Czynniki doświadczenia wywierały istotny wpływ na zawartość azotu ogólnego oraz mineralnego ($N-NH_4^+$ i $N-NO_3^-$) w analizowanej glebie. W zależności od formy chromu oraz użytych w doświadczeniu dodatków neutralizujących zawartość omawianych form azotu była zróżnicowana. Substancja organiczna wprowadzana do gleby oddziałuje na szereg właściwości fizycznych, wzbogaca kompleks sorpcyjny w składniki mineralne i próchnicę oraz zwiększa jej aktywność biologiczną, a tym samym zdolności produkcyjne. Zasobność azotu w glebie jest skorelowana z dostępnością oraz zawartością materii organicznej, nawożeniem azotem mineralnym oraz zdolnością pobierania go przez rośliny [Janowiak 1992, Kaniuczak 1994, Krzywy i in. 1996, Łoginow i in. 1991].

Tabela 1. Zawartość N-ogólnego, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ w glebie po zbiorze roślin**Table 1.** Content of total-N, N-NH₄⁺ i N-NO₃⁻ content in soil after crop harvest

Dawka chromu w mg/kg gleby	Rodzaj zanieczyszczenia									
	chrom (III)					chrom (VI)				
	Rodzaj substancji łagodzącej działanie chromu									
	bez dodatków	kompost	zeolit	CaO	średnia	bez dodatków	kompost	zeolit	CaO	średnia
Azot ogólny [g/kg s.m.]										
0	0,61	0,52	0,49	0,56	0,55	0,61	0,52	0,49	0,56	0,55
25	0,46	0,49	0,36	0,48	0,45	0,56	0,63	0,50	0,63	0,58
50	0,38	0,62	0,62	0,55	0,54	0,56	0,68	0,42	0,61	0,57
100	0,53	0,72	0,55	0,55	0,59	0,56	0,74	0,45	0,58	0,58
150	0,50	0,69	0,46	0,54	0,55	0,89	0,89	0,43	0,48	0,67
r	-0,109	0,876**	0,106	0,123	0,452	0,718*	0,978**	-0,700*	-0,684*	0,888**
Śr.	0,50	0,61	0,50	0,54	0,54	0,64	0,69	0,46	0,57	0,59
NIR	a - 0,01**, b - 0,02**, c - 0,02**, a · b - 0,03**, a · c - 0,02**, b · c - 0,04**, a · b · c - 0,05**									
N-NH ₄ ⁺ [mg/kg s.m.]										
0	2,49	3,20	2,36	9,17	4,31	2,49	3,20	2,36	9,17	4,31
25	3,05	1,93	2,77	3,03	2,70	18,96	6,66	14,12	7,13	11,72
50	7,60	2,07	3,27	2,53	3,87	23,48	4,52	13,30	4,71	11,50
100	8,39	2,47	1,43	2,38	3,67	54,61	4,05	22,03	8,90	22,40
150	9,81	7,23	4,61	2,32	5,99	82,07	5,40	25,19	10,25	30,73
r	0,919**	0,723*	0,455	-0,664*	0,660*	0,995**	0,182	0,932**	0,441	0,988**
Śr.	6,27	3,38	2,89	3,89	4,11	36,32	4,77	15,40	8,03	16,13
NIR	a - 0,47**, b - 0,75**, c - 0,67**, a · b - 1,05**, a · c - 0,94**, b · c - 1,49**, a · b · c - 2,11**									
N-NO ₃ ⁻ [mg/kg s.m.]										
0	5,08	5,30	5,35	11,58	6,83	5,08	5,30	5,35	15,07	7,70
25	3,36	5,23	4,06	8,50	5,29	5,20	11,02	7,04	15,93	9,80
50	2,34	3,56	4,55	8,73	4,80	4,63	10,70	6,50	23,46	11,32
100	2,13	2,95	3,30	6,56	3,74	5,24	9,88	6,96	23,82	11,48
150	2,17	2,17	2,60	4,99	2,98	4,31	7,48	6,83	27,75	11,59
r	-0,795*	-0,954**	-0,940**	-0,952**	-0,962**	-0,598	0,061	0,583	0,927**	0,810**
Śr.	3,02	3,84	3,97	8,07	4,73	4,89	8,88	6,54	21,21	10,38
NIR	a - 0,26**, b - 0,40*, c - 0,36**, a · b - 0,57**, a · c - 0,51**, b · c - 0,81**, a · b · c - 1,15**									

Objaśnienia: NIR dla: a – formy chromu, b – dawki chromu, c – rodzaju substancji neutralizującej.

** – istotne dla p=0,01, * – istotne dla p=0,05, r – współczynnik korelacji.

Wprowadzanie do gleby kompostów, które poprawiają jej właściwości fizyczne, chemiczne oraz biologiczne [Szulc i in. 2003] może być również wykorzystane do ograniczenia negatywnego oddziaływania związków chromu (III) i chromu (VI) na glebę. Potwierdzają to badania własne, gdzie dodatek kompostów do gleby z chromem (III) i chromem (VI) istotnie zmniejszał zawartość azotu amonowego w glebie. W przeprowadzonym doświadczeniu wazonowym zastosowanie tlenu wapnia wywołało ograniczenie w zawartości amonowych

form azotu w glebie. Podobne wyniki otrzymali Bednarek i Reszka [2008], w badaniach w których dodawany węgiel wapnia i saletra wapniowa przyczyniła się do zmniejszenia ilości N-NH_4^+ i N-NO_3^- w glebie.

Również Wyszkowski i Ziółkowska [2006, 2007, 2009] w doświadczeniach z benzyną i olejem napędowym po aplikacji CaO zauważyli ograniczenie zawartości azotu amonowego w glebie po zbiorze kukurydzy, łubinu żółtego i jęczmienia jarego. W odniesieniu do azotu azotanowego dodatek tlenku wapnia istotnie zwiększał udział omawianej formy azotu w analizowanej glebie. Zależności te potwierdzają badania Wyszkowskiego i Ziółkowskiej [2006, 2007, 2009] gdzie wapnowanie powodowało wzrost zawartości N-NO_3^- w doświadczeniu z substancjami ropopochodnymi oraz Wyszkowskiego i Radziemskiej [2009] z zanieczyszczeniem gleby Cr (III) i Cr (VI), na której uprawiano jęczmień jary i kukurydzę.

4. WNIOSKI

1. Dawka i forma chromu, a także rodzaj zastosowanej substancji łagodzącej miały istotne oddziaływanie na zawartość azotu ogólnego i mineralnego w glebie.
2. W serii bez dodatków neutralizujących nastąpiło pod wpływem chromu (VI) zwiększenie zawartości N-ogólnego oraz N-amonowego w glebie po zbiorze roślin. Podobny wpływ miał chrom (III) w przypadku N-NH_4^+ .
3. Chrom (III) w serii bez dodatków neutralizujących ograniczył zawartość azotu azotanowego i w małym stopniu azotu ogólnego w glebie po zbiorze uprawianych roślin.
4. Spośród użytych w doświadczeniu substancji łagodzących najsilniej na średnią zawartość N-ogólnego w glebie w obiektach z Cr (III) oddziaływał dodatek kompostu, powodując zwiększenie jego zawartości, w odniesieniu do serii kontrolnej (bez dodatków). Ujemnie na zawartość N-ogólnego w obiektach z Cr (VI) działał tlenek wapnia i szczególnie zeolit.
5. Kompost, zeolit i tlenek wapnia spowodowały zmniejszenie średniej zawartości azotu amonowego w glebie, przy czym działanie to było większe w wazonach z chromem (VI).
6. Tlenek wapnia w obiektach z chromem (III) i (VI) wywołał największy w porównaniu do innych substancji wzrost średniej zawartości azotanów (V) w glebie. Podobnie, lecz znacznie słabiej, działały zeolit i kompost.

Badania wykonane w ramach projektu MNiSW nr N N305 1059 33. M. Radziemska otrzymała stypendium współfinansowanie przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

PIŚMIENNICTWO

- BEDNAREK W., RESZKA R. 2008. Influence of liming and mineral fertilization on the content of mineral nitrogen in soil. *J. Elementol.* 13(3): 301–308.
- BREMNER J.M. 1965. Total Nitrogen. In: *Methods of soil analysis chemical and microbiological properties*, ed. Black, C.A., American Society of Agronomy 2: 1149–1178.
- BUERGE I.B., HUG S.J. 1999. Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron (II). *Environ. Sci. Technol.* 33: 4285–4291.
- CHMIELNICKA J. 1994. Metale i metaloidy. W: Seńczuk W. (red.) *Toksykologia*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa: 308–310.
- CZEKAŁA, J. 1997. Chrom w glebie i roślinie – występowanie, sorpcja i pobieranie w zależności od jego formy i dawki, właściwości środowiska i nawożenia. *Rozpr. Nauk.* 274, Wyd. Akad. Rol. Poznań: 91.
- JANOWIAK J. 1992. Wpływ nawożenia obornikiem i azotem na zawartość substancji organicznej niektórych gleb i niektórych właściwości kwasów huminowych. *Mat. Konf. Nauk. nt. „Nawozy organiczne”, AR Szczecin* 1: 271–276.
- KANIUCZAK J. 1994. The effect of various system of mineral fertilization on the content of available forms of phosphorus, potassium and magnesium in brown soil formed from loess. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 413: 115–124.
- KRZYWY E., KRUPA J., WOŁOSZYK CZ. 1996. Wpływ wieloletniego nawożenia organicznego i mineralnego na niektóre wskaźniki żyzności gleby. *Zesz. Nauk. AR Szczecin* 172, *Rol.* 62: 259–264.
- ŁOGINOW W., ANDRZEJEWSKI J., JANOWIAK J. 1991. Rola nawożenia organicznego w utrzymaniu zasobów materii organicznej w glebie. *Rocz. Gleboz.* 3–4: 19.
- PANAK H. (red.) 1997. *Przewodnik metodyczny do ćwiczeń z chemii rolnej*. Wyd. ART Olsztyn: 242.
- RICHARD F.C., BOURG A. C.M. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Res.* 25(7): 807–816.
- StatSoft, Inc.**, 2007. STATISTICA (data analysis software system), version 8.0, www.statsoft.com.
- SZULC W., RUTKOWSKA B., ŁABĘTOWICZ J., OŻAROWSKI G. 2003. Zmiany właściwości fizykochemicznych gleby w warunkach zróżnicowanego nawożenia kompostem „Dano”. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol.* 494: 445–451.
- WYSZKOWSKA J. 2002. Biologiczne właściwości gleby zanieczyszczonej chromem sześciowartościowym. *Rozprawy i monografie*, Wyd. UWM, Olsztyn: 134.
- WYSZKOWSKI M., RADZIEMSKA M. 2009. Wpływ kompostu, zeolitu i tlenku wapnia na zawartość związków azotowych w glebie zanieczyszczonej chromem (III) i chromem (VI). W: *Mat. III Międzynar. Konf. Nauk. nt. „Azot w Środowisku Przyrodniczym”, Olsztyn*: 105.

- WYSZKOWSKI M., ZIÓŁKOWSKA A. 2006. Zawartość azotu mineralnego w glebie zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 513: 563–573.
- WYSZKOWSKI M., ZIÓŁKOWSKA A. 2007. Zawartość azotu mineralnego w glebie zanieczyszczonej benzyną i olejem napędowym. Ochr. Środ. Zasob. Natural. 31: 154–159.
- WYSZKOWSKI M., ZIÓŁKOWSKA A. 2009. Zawartość azotu mineralnego w glebie zanieczyszczonej benzyną i olejem napędowym. W: Mat. III Międzynar. Konf. Nauk. nt. „Azot w Środowisku Przyrodniczym”, Olsztyn: 106.