

**Ilona Małuszyńska*, Elżbieta Biernacka*, Marcin J. Małuszyński*,
Tadeusz Kośla****

**ZAWARTOŚĆ WANADU W GLEBACH I ROŚLINACH NA TERENACH
PRZYLEGŁYCH DO PKN „ORLEN” W PŁOCKU**

**VANADIUM CONCENTRATION IN SOILS AND PLANTS IN THE AREAS
ADJOINING PKN „ORLEN” IN PŁOCK**

Słowa kluczowe: wanad, antropopresja, gleba.

Key words: vanadium, anthropopressure, soil.

According to specialists vanadium compounds are comparable toxic or more toxic for life forms than mercury, cadmium or lead. Higher concentration of vanadium in topsoil layer negatively influences correct functioning of the food chain. In increased amounts vanadium can have a toxic effect to plants. High concentration of vanadium caused drastic inhibition of chlorophyll biosynthesis and the development of the root system of plants. Excess quantities of vanadium in bodies of animals and people cause damage to the nervous system, as well as respiratory and digestive system. Therefore determining the content of this element in the soil is essential to help to determine potential abilities to pass this element from the soil to the food chain.

The aim of investigation was to determine content of vanadium in soils and plants from various points localised at different distances from PKN „Orlen” in Płock.

The samples of soils and plants were taken from 20 points situated radially within the range of 0.5–15 km away from the borders of „Orlen”. Determination of vanadium in all samples was performed using Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The concentration of vanadium in soils from the region near PKN „Orlen” was 8,46–33,84 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, however in plants ranged between 0,43 and 9,71 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

* *Dr inż. Ilona Małuszyńska, prof. dr hab. inż. Elżbieta Biernacka, dr inż. Marcin J. Małuszyński – Katedra Inżynierii Wodnej i Rekultywacji Środowiska, Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa, tel.: 22 593 53 40; e-mail: ilona_maluszynska@sggw.pl*

** *Prof. dr hab. Tadeusz Kośla – Katedra Biologii Środowiska Zwierząt, Zakład higieny Zwierząt i Środowiska, Wydział Nauk o Zwierzętach, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa; tel.: 22 593 66 14.*

1. WPROWADZENIE

Wanad jest pierwiastkiem uznanym za niezbędny do wzrostu i rozwoju roślin, zwierząt i człowieka. Nagromadzenie znacznych ilości tego pierwiastka w wierzchnich warstwach gleb wpływa negatywnie na prawidłowe funkcjonowanie łańcucha troficznego. W zwiększonych ilościach wanad może działać toksycznie na rośliny, powodując zahamowanie rozwoju systemu korzeniowego, karłowacenie roślin oraz ich chlorozę. Nadmierne ilości wanadu w organizmach zwierząt i ludzi powodują uszkodzenia układu nerwowego, a także oddechowego i trawiennego. Dlatego też niezbędne jest określenie zawartości tego pierwiastka w glebie, tak aby móc przewidzieć jego przechodzenie do łańcucha troficznego [Zaporowska 1996, Kabata-Pendias, Pendias 2001, Południok, Buhl 2003].

Celem badań prezentowanych w niniejszym opracowaniu było określenie zawartości wanadu w glebach i roślinach pochodzących z punktów zlokalizowanych w różnej odległości od jego emitora – Polskiego Koncernu Naftowego Orlen, dalej PKN „Orlen” w Płocku.

2. MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono na użytkowanych rolniczo terenach usytuowanych w różnej odległości od PKN „Orlen” w Płocku.

Próbki gleb pobierano z wierzchnich warstw gleb (0,00–0,20 m) w odległości od 0,5 do 15 km promieniście od granic zakładu PKN „Orlen”. Pobór próbek wykonano zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie BN-78/9180-02. Próbki roślin pobierano w tych samych punktach co próbki gleb.

We wszystkich 20 pobranych próbkach gleb oznaczono wybrane właściwości fizyczno-chemiczne, zgodnie z metodyką zawartą w katalogu metod [Ostrowska i in. 1991].

Próbki roślin przed oznaczeniem wysuszone, zmielono w młynie kulowym firmy Retsch, a następnie zmineralizowano w roztworze HNO_3 , przy użyciu mikrofalowego roztwarzacza prób MDS 2000.

Oznaczenie zawartości wanadu w próbkach gleb i roślin wykonano z zastosowaniem metody ICP-AES.

Oznaczenie wybranych właściwości fizyczno-chemicznych badanych gleb wykonano w Zakładzie Rekultywacji Terenów Zdegradowanych SGGW, natomiast zawartość wanadu w próbkach gleb i roślin oznaczono w Laboratorium Monitoringu Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki analiz wybranych właściwości fizyczno-chemicznych badanych gleb zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych właściwości fizyczno-chemiczne wierzchnich warstw gleb z okolic PKN „Orlen” (n=20)**Table 1.** Chosen physico-chemical properties of topsoil layers in the region near PKN „Orlen”

Opis statystyczny	Procent frakcji glebowych [mm]			pH w 1 mol·dm ⁻³ KCl	H _h	S	T = H _h + S	OM
	1–0,1	0,1–0,02	<0,02					
Średnia	51,1	27,30	21,70	5,63	3,02	14,5	17,60	4,40
Minimum	34,0	5,00	12,00	3,66	1,14	2,4	3,54	2,25
Maksimum	83,0	41,00	35,00	7,00	11,30	44,4	46,20	11,00
Odchylenie standardowe	13,3	8,45	7,53	1,09	2,20	11,4	11,30	2,08
Współczynnik zmienności (%)	26,0	31,00	34,70	19,4	72,80	78,6	64,20	47,30

Objaśnienia: H_h – kwasowość hydrolityczna, S – suma zasadowych kationów wymiennych, T – pojemność sorbcyjna, OM – zawartość substancji organicznej.

Badane próbki glebowe charakteryzowała przewaga frakcji piasku.

Odczyn badany w roztworze 1 mol·dm⁻³ KCl w analizowanych glebach wahał się od silnie kwaśnego do obojętnego (pH 3,66–7,00). Gleby z terenów podlegających wpływowi zakładu petrochemicznego charakteryzowały małe wartości kwasowości hydrolitycznej, mieszczące się w przedziale od 1,14 do 4,50 cmol(+)·kg⁻¹, z wyjątkiem jednej próbki, gdzie kwasowość hydrolityczna wynosiła 11,25 cmol(+)·kg⁻¹. Wartości sumy zasadowych kationów wymiennych oznaczone w badanych glebach zawierały się w szerokim przedziale – od 2,40 do 44,36 cmol(+)·kg⁻¹. Badane próbki glebowe charakteryzowała zawartość substancji organicznej w przedziale od 2,25 do 10,95%.

Tabela 2. Zawartość wanadu w glebie i roślinach, (n=20)**Table 2.** Content of vanadium in soils and plants

Opis statystyczny	Zawartość w glebie [µg·g ⁻¹]	Zawartość w roślinach [µg·g ⁻¹]
Średnia	17,23	2,81
Minimum	8,46	0,42
Maksimum	33,84	9,71
Odchylenie standardowe	6,42	2,35
Współczynnik zmienności (%)	37,20	83,50

Wśród oznaczonych właściwości fizyczno-chemicznych największe zróżnicowanie odznaczało kwasowość hydrolityczną i sumę zasadowych kationów wymiennych, dla których współczynnik zmienności przyjmował wartość odpowiednio 72,8 i 78,6%. Najmniejsze zróżnicowanie charakteryzowało odczyn badanych próbek (współczynnik zmienności 19,4 %).

W wierzchnich warstwach gleb (0,00–0,20 m) z okolic Płocka występowała zróżnicowana zawartość wanadu (tab. 2). Próbki zawierały od 8,46 do 33,84 µg·g⁻¹ (średnio

17,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) wanadu. W badaniach prowadzonych na tym terenie w latach 1978–1982 przez Biernacką i Liwskiego [1986] stwierdzono większe nagromadzenie wanadu, od 15 do 72 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Obniżenie zawartości badanego pierwiastka na terenach okalających zakład rafineryjno-petrochemiczny może wynikać z ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery dzięki ciąglemu udoskonalaniu technologii przeróbki ropy naftowej oraz urządzeń ochronnych zainstalowanych w zakładzie w Płocku.

Zbliżone do oznaczonych zawartości wanadu ($19,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \pm 6,9$) zaobserwowali Nadal i wsp. [2004], badający tereny Hiszpanii znajdujące się pod wpływem przemysłu petrochemicznego oraz Peltola i Astrom [2003] w glebach miejskich Jakobstad w Finlandii ($15\text{--}37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Większe zawartości tego pierwiastka w wierzchnich warstwach gleb, wynoszące średnio $105,57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, oznaczyli Teng i wsp. [2006], badając tereny wydobywania i przeróbki rud wanadu w okręgu Sichuan w Chinach. Autorzy ci zwracają uwagę na wyraźne zanieczyszczenie wierzchnich warstw gleb na terenach położonej najbliższej miejsc wydobywania i przeróbki rud. Znacznie większe zawartości wanadu ($1570\text{--}3600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) stwierdzili Panichev i wsp. [2006], badając gleby wokół kopalni rud wanadu w Południowej Afryce.

Na podstawie uzyskanych wyników badań przeprowadzono analizę zależności zachodzących między zawartością wanadu w glebie a oznaczonymi właściwościami fizyczno-chemicznymi. Stwierdzono, że zawartość wanadu była dodatnio skorelowana w największym stopniu z zawartością frakcji iltu ($r=0,84$), a następnie z zawartością substancji organicznej ($r=0,63$) i wartością kwasowości hydrolitycznej ($r=0,53$).

Oznaczona w próbkach roślin zawartość wanadu była bardzo zróżnicowana, o czym świadczy wartość współczynnika zmienności – 83,5% (tab. 2). Zawartość wanadu w próbkach roślin mieściła się w przedziale od 0,43 do 9,71 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Podobne wartości były obserwowane przez Gallaghery i wsp. [2008] oraz Panichev'a i wsp. [2006]. Mandiwana i Panichev [2006] zaobserwowali wyższe zawartości ($190\text{--}215 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) tego pierwiastka.

Podstawą oceny roślin pod względem ich przydatności dla celów konsumpcyjnych, paszowych i przemysłowych mogą być akty prawne oraz dane literaturowe zawierające opracowane przez badaczy zawartości bądź przedziały graniczne określone dla badanych pierwiastków. Obecnie obowiązujące akty prawne [Dyrektywa 1999/29/WE] i wytyczne opracowane przez IUNG [Kabata-Pendias i wsp. 1993] nie zawierają danych określających wartości granicznych, dopuszczalnych zawartości wanadu w roślinach. Dlatego też nie możemy odpowiedzieć na pytanie, czy wartości przez nas oznaczone przekroczyły wartości dopuszczalne.

Wyniki badań opisane przez Kabatę-Pendias i Pendiasa [2001] pozwalają na stwierdzenie, że nieprzekraczająca 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zawartość wanadu w roślinach pokrywa zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek. Przyjmując tę wartość jako progową, autorzy opracowania stwierdzają, że w połowie przebadanych przez nich próbek gleb wartość ta została przekroczona.

4. WNIOSKI

1. Badane wierzchnie warstwy gleb (0,00–0,20 m), z terenów okalających PKN „Orlen” w Płocku charakteryzowała zróżnicowana zawartość wanadu, o czym świadczy wartość współczynnika zmienności (37,2%).
2. Badane tereny charakteryzuje znacznie większe zróżnicowanie zawartości wanadu w roślinach niż w glebach, potwierdzone wysoką wartością współczynnika zmienności (83,5%) dla roślin.
3. Stwierdzono istotną dodatnią korelację zawartości wanadu z zawartością frakcji iltu (0,84), substancji organicznej (0,63) i wartością kwasowości hydrolitycznej (0,53).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006–2008 jako projekt badawczy nr 2P06S01530.

PIŚMIENNICTWO

Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Pobieranie próbek. BN – 78/9180-02.

BIERNACKA E., LIWSKI S. 1986. Pierwiastki śladowe w glebach wokół Rafinerii Płockiej. Roczn. Glebozn. 37:91–99.

Dyrektywa 1999/29/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. w sprawie substancji i produktów niepożądanych w żywieniu zwierząt. Dz.Urz. L 115 z 4 maja 1999 r. WE.

GALLAGHER F.J., PECHMANN I., BOGDEN J.D., GRABOSKY J., WEIS P. 2008. Soil metal concentrations and vegetative assemblage structure in an urban brownfield. Environ. Pollut. 153: 351–361.

KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M., TERELAK H., WIŁTEK T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Wyd IUNG Puławy, P(53).

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 2001. Trace Elements in Soil and Plants, third ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

MANDIVANA K., PANICHEV N. 2006. Speciation analysis of plants in the determination of V (V) by ETAAS. Talanta 70: 1153.

NADAL M., SCHUHMACHER M., DOMINGO J.L. 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. Science of the Total Environment 321: 59–69.

OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog. Wyd. IOŚ, Warszawa.

PANICHEV N., MANDIVANA K., MOEMA D., MOLATLHEGI R., NGOBENI P. 2006. Distribution of vanadium (V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine Journal of Hazardous Materials A 13: 649–653.

- PELTOLA P., ÅSTRÖM M. 2003. Urban Geochemistry: A multimedia and multielement survey of a small town in northern Europe. *Environ. Geochemistry and Health* 25: 397–419.
- POŁĘDNIOK J., BUHL F. 2003. Speciation of vanadium in soils. *Talanta* 59: 1–8.
- TENG Y., NI S., ZHANG C., WANG J., LIN X., HUANG Y. 2006. Environmental geochemistry and ecological risk of vanadium pollution in Panzhihua mining and smelting area, Sichuan, China. *Chinese J. of Geochemistry* 25, 4: 379–385.
- ZAPOROWSKA H. 1996. Wybrane aspekty działania wanadu in vivo oraz in vitro. Rozprawy Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej. *Rozprawy Habilitacyjne* 52: 109.