

Jolanta Domańska\*, Tadeusz Filipek\*

**KSZTAŁTOWANIE SIĘ ZAWARTOŚCI Cu ZWIĄZANEJ Z FRAKCJAMI  
GLEBY W ZALEŻNOŚCI OD pH I ZAWARTOŚCI MATERII  
ORGANICZNEJ**

**CONTENT OF Cu BOUND TO SOIL FRACTIONS AS AFFECTED BY  
SOIL pH AND ORGANIC MATTER CONTENT**

**Słowa kluczowe:** specjacja miedzi, gleba organiczna, gleba mineralna, pH.

**Key words:** copper speciation, organic soil, mineral soil, pH.

*Paper presents the results of investigations dealing with the interactions between soil properties (pH, organic matter content) and the distribution of Cu in fractions determined according to Tessier's sequential extraction. Speciation data indicate that in mineral soils, most of Cu was in residual fraction, while nearly 50 % was associated with potentially available fractions (F1–F4). In organic acidic soil, the Cu association with different geochemical fractions followed the order [%]: F4 (52) > F5 (43) > F1 (4) > F3 (1), while in organic neutral soil: F4 (64) > F5 (21) > F3 (11) > F1 (2) > F2 (2). The results confirmed high Cu affinity to organic matter, and placed Cu organic fraction (F4) as the most important in organic (hydrogenic) soils, and the main among nonresidual in studied mineral soils. In neutral soils the amount of Cu bound to organic fraction was higher than in acidic ones. All soils had low concentration the most mobile fractions (F1 and F2) that can limit accessibility of ionic form of Cu for plants.*

## 1. WPROWADZENIE

Metody sekwencyjnych ekstrakcji służące do oznaczania frakcji metali w glebach są obecnie szeroko stosowane w badaniach, ze względu na ich wielostronną przydatność, między innymi, w określaniu biodostępności, bioprzyswajalności, migracji, akumulacji, tok-

---

\* *Dr Jolanta Domańska, prof. dr hab. Tadeusz Filipek – Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul Akademicka 15, 20-950 Lublin; tel.: 81 445 60 18; 81 445 60 44; e-mail: jolanta.domanska@up.lublin.pl; tadeusz.filipek@up.lublin.pl*

syczności lub sorpcji metali ciężkich. W pracy podjęto badania nad specjacją Cu w trzech różnych glebach naturalnych: dwóch hydrogenicznych i jednej mineralnej, której kwaśny odczyn zneutralizowano węglanem wapnia. Zróżnicowana zawartość materii organicznej oraz różna wartość pH analizowanych gleb umożliwiły określenie wpływu wymienionych czynników na specjację Cu, co może być przydatne zarówno w analizie procesów akumulacji miedzi w glebach, jak i w ocenie dostępności tego pierwiastka dla roślin z gleb mineralnych i organicznych.

## 2. MATERIAŁ I METODY

W pracy wykorzystano wyniki dwuletniego doświadczenia wazonowego przeprowadzonego na glebach organicznych i mineralnej o zróżnicowanych wartościach pH. Materiał glebowy do eksperymentu pobrano z wierzchniej warstwy (0–20 cm) następujących gleb (według systematyki FAO – WRB 1998): gleby mineralnej biellicowej (Haplic Podzols), gleby organicznej obojętnej (Eutri-Fibric Histosol), gleby organicznej kwaśnej (Dystri-Fibric Histosol). Podstawowe właściwości badanych gleb przedstawiono w tabeli 1. Obojętny odczyn gleby mineralnej uzyskano poprzez dodanie węglanu wapnia, który zastosowano w dawkach odpowiadających 2,0 kwasowości hydrolitycznej. Doświadczenie prowadzono w czterech powtórzeniach, w wazonach zawierających 4,8 kg gleby organicznej kwaśnej, 5,5 kg gleby organicznej obojętnej oraz 6,4 kg gleby mineralnej. Roślinami testowymi w pierwszym roku doświadczenia były: rzepak jary oraz gryka, w drugim zaś kupkówka pospolita. Nawożenie mineralne zastosowano w postaci:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 0,10 g  $\text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby,  $\text{CaHPO}_4$  – 0,07 g  $\text{P}\cdot\text{kg}^{-1}$  gleby,  $\text{KCl}$  – 0,15 g  $\text{K}\cdot\text{kg}^{-1}$ . W trakcie trwania doświadczenia utrzymywano wilgotność gleby mineralnej na poziomie 60% PPW oraz 80% PPW w przypadku gleb organicznych, uzupełniając wazony do stałej masy wodą destylowaną.

**Tabela 1.** Niektóre właściwości gleb użytych do badań

**Table 1.** Selected properties of soils used for the study

Gleba	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	$\text{C}_{\text{org.}}$ , $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zawartość (%) frakcji o średnicy (mm)		
			1–0,1	0,1–0,02	<0,02
Organiczna wytworzona z torfu wysokiego	3,6	640	nie oznaczono		
Organiczna wytworzona z torfu niskiego	7,2	187	nie oznaczono		
Biellicowa właściwa	4,6	13,2	74	18	8
Biellicowa właściwa*	7,2				

**Objaśnienie:** \* – Gleba odkwaszona.

W próbkach gleby mineralnej użytych do doświadczenia oznaczono: skład granulometryczny metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH – potencjo-

metrycznie w  $1 \text{ mol KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zawartość C organicznego – metodą Tiurina. Zawartość Cu w ekstraktach oznaczono techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA).

Po zakończeniu eksperymentu w próbkach glebowych z każdego obiektu (średnia z czterech wazonów) oznaczono metodą Tessiera i in. [1979] zawartość Cu w poszczególnych frakcjach zdefiniowanych operacyjnie (tab. 2). Procentowy udział danej frakcji miedzi w glebie obliczono w odniesieniu do sumy wszystkich frakcji.

Szczegółowy opis metody jest zawarty w pracy Tessiera i in. [1979]. Wyniki dotyczące specjacji innych metali (Ni, Pb) zamieszczono w publikacjach Domańskiej [2008, 2009].

**Tabela 2.** Frakcje zdefiniowane operacyjnie

**Table 2.** Operationally defined fractions

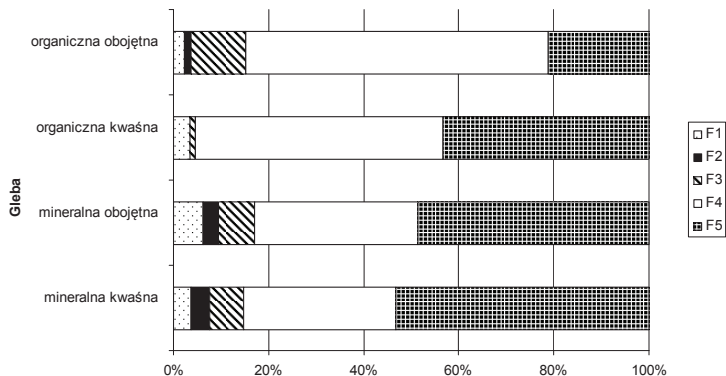
Etap i frakcja	Ekstrahent
(F1) Wymienna	$1 \text{ mol MgCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH 7
(F2) Węglanowa	$1 \text{ mol CH}_3\text{COONa} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH 5
(F3) Tlenków Mn/Fe	$0,04 \text{ mol NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ w 25% kwasie octowym
(F4) Organiczna	$0,02 \text{ mol HNO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ i 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
(F5) Pozostałość	rozkład w $\text{HClO}_4$ - HF

### 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Z danych zaprezentowanych w tabeli 3 wynika, że badane gleby różniły się ogólną zawartością Cu obliczoną jako suma frakcji F1–F5. Większe ilości Cu stwierdzono w glebach obojętnych niż w kwaśnych. We wszystkich przypadkach uzyskane wartości były większe niż średnia zawartość Cu, obliczona dla gleb Polski, wynosząca  $6,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  [Dudka 1992]. Zawartość Cu wydzielonej z gleb za pomocą metody Tessiera i in. [1979] w poszczególnych frakcjach również była zróżnicowana i zależała od rodzaju gleby. W glebach mineralnych najwięcej Cu (około  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) występowało w formie trwale związanej (F5), mniej – w formie organicznej ( $3\text{--}4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), najmniej – w formie węglanowej w glebie obojętnej i wymiennej w glebie kwaśnej (po  $0,3 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$  każda). W glebie mineralnej kwaśnej średni procentowy udział miedzi w odniesieniu do sumy badanych frakcji układał się w następującym szeregu (rys. 1): F5 (49) > F4 (34) > F3 (8) > F1 (6) > F2 (3), a w glebie mineralnej obojętnej: F5 (53) > F4 (32) > F3 (7) > F2 = F1 (4). Obydwa szeregi wykazują znaczne podobieństwo, co pozwala na stwierdzenie, że wpływ pH na specjację Cu w glebie mineralnej był niewielki. Mniejszy udział w formach nierezydualnych (F1–F4) oraz mniejsza ich zawartość w glebie kwaśnej niż obojętnej mogą wskazywać na możliwości większego pobrania Cu przez rośliny z gleby kwaśnej niż z gleby odkwaszonej  $\text{CaCO}_3$ .

**Tabela 3.** Miedź związana we frakcjach gleb F1–F5**Table 3.** Copper bound in fractions F1–F5 in soils

Gleba	F1	F2	F3	F4	F5	Suma frakcji	Nierezydualny	Pozostałości
	mg·kg <sup>-1</sup>					%		
Mineralna kwaśna	0,32	0,32	0,60	2,72	4,50	8,46	47	53
Mineralna obojętna	0,64	0,32	0,80	3,52	5,00	10,28	51	49
Organiczna kwaśna	0,64	0,00	0,20	9,60	8,00	18,44	57	43
Organiczna obojętna	0,48	0,32	2,40	13,44	4,50	21,14	79	21

**Rys. 1.** Procentowy udział frakcji Cu w glebach**Fig. 1.** Percentage of Cu fractions in soils

Analizując operacyjnie zdefiniowane frakcje przez kolejność ekstrakcji według zmniejszającej się rozpuszczalności: F1 > F2 > F3 > F4 > F5, możemy stwierdzić, że w przedstawionych szeregach około 50% Cu występuje w połączeniach potencjalnie przyswajalnych F1–F4, w tym w formie F1, łatwo dostępnej dla roślin – od 4 do 6%. Powyższe wartości, odnoszące się do gleb o naturalnej zawartości analizowanego mikroelementu, są znacznie mniejsze niż średnia wartość F1–F4 uzyskana przez Gworek i in. [2004] dla gleb będących w zasięgu oddziaływania hutnictwa miedzi, wynosząca 86%. Guan i in. [2011], wykorzystując metodę BCR (Community Bureau of Reference) frakcjonowania miedzi, wykazali że metal ten akumulował się głównie w dwóch frakcjach, to jest pozostałości (51%) oraz w połączeniach z materią organiczną i siarczanami (45%). Wprowadzona przez autorów do gleby dodatkowa ilość Cu uległa w przeważającym stopniu dystrybucji we frakcji organicznej, ale duży wzrost zawartości Cu zanotowano również we frakcji rezydualnej. Z kolei Mańko i Terelak [1999] podają, że zastosowanie osadu ściekowego do gleby brunatnej zmniejszyło (do progu oznaczalności) udział formy F1 oraz, znacznie, udział form F2 i F3, zwiększyło zaś udział formy rezydualnej, co drastycznie ograniczyło dostępność Cu dla roślin. W czarnych ziemiach i glebach deluwialnych największą zawartość miedzi stwierdzono we frakcji organicznej (F4), dużą ilość w postaci tlenków Fe–Mn (F3) oraz Cu strąconej z węglana-

mi, siarczanami i fosforanami (F2), podczas gdy frakcja wymienna (F1) występowała w najmniejszych ilościach [Mocek i Owczarzak 1999]. Największy udział Cu we frakcji organicznej oraz rezydualnej stwierdzili Gondek i Filipek-Mazur [2005]. Autorzy podkreślają duże powinowactwo Cu do tworzenia kompleksów z grupami funkcyjnymi kwasów huminowych i fulwowych, co wpływa na zmianę ruchliwości Cu w glebie. W glebach o zmiennym ładunku natomiast, ze względu na niewielkie zawartości materii organicznej, tlenki Fe–Mn w największym stopniu wpływały na rozmieszczenie Cu antropogenicznej [Yu i in. 2004].

Na chemiczną specjację Cu w glebach organicznych w największym stopniu wpłynął duży udział materii organicznej, warunkujący ich zdolności sorpcyjne. Gleby organiczne, w porównaniu z mineralnymi, wykazywały około 2–4-krotnie większą zawartość Cu we frakcji organicznej (tab. 3). Frakcja F4 była też frakcją dominującą w glebach organicznych. Gleby organiczne, wytworzona z torfu niskiego i wytworzona z torfu wysokiego, różniły się udziałem form: pozostałości, wymiennej i tlenków Fe–Mn. Charakterystyczny dla tych gleb był natomiast relatywnie bardzo mały udział form o największej potencjalnej biodostępności (F1–F3), który może się przyczyniać do tak zwanej choroby nowin, typowej dla gleb hydrogenicznych. Procentowy udział Cu w poszczególnych frakcjach, w kolejności malejącej, w glebie organicznej kwaśnej przedstawiał się następująco: F4 (52) > F5 (43) > F1 (4) > F3 (1), a w glebie organicznej obojętnej: F4 (64) > F5 (21) > F3 (11) > F1 (2) > F2 (2). Duży wpływ pH na wiązanie metali, w tym miedzi, wykazali w badaniach Keizer i Bruggenwert [1991]. Z ich danych wynika, że siła wiązania Cu przez materię organiczną w zakresie pH od 2,5 do 5,0 zwiększała się od bardzo słabej do silnej, zaś wartość pH = 5 była graniczną, powyżej której Cu była wiązana bardzo silnie. Zależność tę potwierdzono w badaniach własnych, zarówno w glebie mineralnej, jak i organicznej, w których więcej Cu związanej z formą organiczną stwierdzono gdy wartości pH były większe. Silne powinowactwo Cu do materii organicznej gleby potwierdzają też wyniki dotyczące udziału stabilnych i labilnych form Cu w roztworach glebowych uzyskane przez Karczewską [2002]. Autorka podaje, że w glebach zanieczyszczonych o odczynie obojętnym lub alkalicznym Cu występowała w roztworach glebowych prawie wyłącznie w formach stabilnych, a udział form labilnych był znikomy.

#### 4. WNIOSKI

1. Wyniki chemicznego frakcjonowania Cu potwierdzają, że miedź jest pierwiastkiem o dużym powinowactwie do substancji organicznej gleby, zaś frakcja organiczna jest najważniejszą formą wiązania Cu w glebach organicznych i znaczącą (największą spośród niezydualnych) w badanych glebach mineralnych.
2. Zwiększanie zawartości Cu we frakcji organicznej w miarę zwiększania zawartości materii organicznej w glebach, aczkolwiek nieproporcjonalne, sugeruje, że ilość materii organicznej nie jest jedynym czynnikiem decydującym o ilości Cu związanej w tej frakcji.

3. Udział frakcji organicznej Cu w glebach obojętnych był większy niż w glebach kwaśnych, co potwierdza opisany w literaturze wpływ wzrostu wartości pH na zwiększenie siły wiązania Cu przez materię organiczną.
4. W badanych glebach, najbardziej mobilne formy Cu (F1 i F2) występowały w najmniejszej ilości.

## PIŚMIENNICTWO

- DOMAŃSKA J. 2008. Sequential fractionation of Pb in contaminated and non-contaminated soils. *Polish Journal of Soil Science* vol. XLI/2: 119–126.
- DOMAŃSKA J. 2009. Specjacja niklu w glebach organicznych i mineralnej o zróżnicowanym odczynie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 542: 695–701.
- DUDKA S. 1992. Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowej warstwie gleb Polski. *IUNG, Puławy, R(293):* 46–48.
- GONDEK K., FILIPEK-MAZUR B. 2005. Oddziaływanie nawożenia mineralnego, obornika i osadu garbarskiego na zawartość różnych form miedzi w glebie. *Fragm. Agronom.* (22), 1(85): 388–396.
- GUAN T. X., HE H. B., ZHANG X. D., BAI Z. 2011. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications. *Chemosphere* 82: 215–222.
- GWOREK B., KWAPISZ J., JESKE K. 2004. Przydatność metody ekstrakcji sekwencyjnej do oceny efektywności fitoremediacji gleb zanieczyszczonych miedzią i ołowiem. *Roczn. Glebozn.* 55(1): 143–152.
- KARCZEWSKA A. 2002. Labilne i stabilne formy miedzi w roztworach glebowych pozyskiwanych przy różnym odczynie z gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 482: 275–279.
- KEIZER P., BRUGGENWERT M. G. M. 1991. Adsorption of heavy metals by clay-aluminium complexes. In.: Bolt G.H. i in. (red.) *Interactions at the soil colloid-soil solution interface.* The Netherlands, Kluwer Academic Publisher: 177–203.
- MAŃKO P., TERELAK H. 1999. Wpływ osadu ściekowego z oczyszczalni komunalnej na mobilność metali ciężkich (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni) w glebie gliniastej. *Fol. Univ. Agric. Ste-tin.* 200 *Agricultura* (77): 231–234.
- MOCEK A., OW CZARZAK W. 1999. Fractionation of soil copper and lead in strongly contaminated soils using different methods. *Scientif. Pap. of Agric. Univ. of Poznań. Agriculture* (1): 51–57.
- TESSIER A., CAMPBELL P. G. C., BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844–851.
- YU S., HE Z. L., HUANG C. Y., CHEN G. C., CALVERT D. V. 2004. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. *Geoderma* 123:163–175.