

**Marcin J. Małuszyński\*, Ilona Małuszyńska\***

**MOBILNOŚĆ WANADU W GLEBACH NARAŻONYCH NA  
ZANIECZYSZCZENIE SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI**

**VANADIUM MOBILITY IN SOILS EXPOSED FOR POLLUTING WITH  
PETROLEUM-DERIVED SUBSTANCES**

**Słowa kluczowe:** wanad, mobilność, antropopresja, gleba.

**Key words:** vanadium, mobility, anthropopressure, soil.

*In soil vanadium accompanies argillaceous minerals, Fe/Mn oxides and organic substance what is indicating the potential possibility of this element to enter into the food chain. Vanadium is an element which in increased amounts 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. The research was conducted in agriculturally used areas at a different distance from Polski Koncern Naftowy "Orlen" in Płock, and agriculturally used areas in the Welski Landscape Park.*

*The aim of research was to investigate the degree of binding vanadium with fractions of the top-soil layers (0.00–0.20 m) in the areas exposed for polluting with petroleum-derived substances, and also to determine potential abilities to pass this element from the soil to the food chain. Sequential extraction was conducted according to the Tessier et al. [1979] procedure, in all 30 tested samples, to separate five factions of vanadium: exchangeable (F1), acid-soluble (F2), reducible (bound to Fe/Mn oxides) (F3), oxidizable (bound to organic matter) (F4) and residual (F5). The results of our research are showing major role of the residual faction (F5) in binding vanadium both on the area under impact of anthropopressure as well as on the area of The Welski Landscape Park.*

---

\* *Dr inż. Marcin J. Małuszyński, dr inż. Ilona Małuszyńska – Katedra Kształtowania Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa; tel.: 22 593 53 39; e-mail: marcin\_maluszynski@sggw.pl*

## 1. WPROWADZENIE

Wanad jest pierwiastkiem, który w większych ilościach może działać toksycznie na rośliny, powodując zahamowanie rozwoju systemu korzeniowego, karłowacenie roślin oraz chlorozę. Potencjalna zdolność tego pierwiastka do przechodzenia ze środowiska glebowego do łańcucha troficznego wynika z łatwości sorbowania tego metalu przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Mn oraz substancję organiczną.

Określenie potencjalnych zdolności do przechodzenia tego pierwiastka ze środowiska glebowego do łańcucha troficznego, oraz wykazanie stopnia związania wanadu z frakcjami gleby wierzchnich warstw (0,00–0,20 m) badanych obszarów było celem przeprowadzonych badań.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono na terenach użytkowanych rolniczo, usytuowanych w różnej odległości od emitora – Polskiego Koncernu Naftowego „Orlen” w Płocku, a także na użytkach rolnych znajdujących się w Welskim Parku Krajobrazowym, leżącym na południowo-zachodnim skraju województwa warmińsko-mazurskiego, będącym przykładem terenu o naturalnych walorach środowiskowych.

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”, a na obszarze Welskiego Parku Krajobrazowego natomiast w odległości od 5 do 15 km od Lidzbarka Welskiego. Pobór próbek wykonano zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie: Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Pobieranie próbek [BN-78/9180-02].

We wszystkich 30 badanych próbkach oznaczono wybrane właściwości fizyczno-chemiczne, zgodnie z metodyką zawartą w katalogu metod [Ostrowska i in. 1991], a następnie przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według procedury Tessier'a i in. [1979], wyodrębniając wanad we frakcjach:

- 1) wymiennej (F1);
- 2) rozpuszczalnej w kwasach (F2);
- 3) redukowalnej (F3);
- 4) utleniającej (F4);
- 5) rezydualnej (F5);

Zwartość wanadu określono metodą ICP-AES. Wyznaczono procentowy udział wanadu we frakcjach potencjalnie dostępnych (wymiennej, rozpuszczalnej w kwasach, redukowalnej i utleniającej) oraz całkowicie niedostępnych (rezydualnej) dla roślin, w celu określenia możliwości przechodzenia tego pierwiastka ze środowiska glebowego do łańcucha troficznego.

Oznaczenie wybranych właściwości fizyczno-chemicznych badanych gleb wykonano w Zakładzie Rekultywacji Terenów Zdegradowanych SGGW, procedurę ekstrakcji sekwen-

cyjnej i oznaczenie zawartości wanadu przeprowadzono natomiast w Laboratorium Monitoringu Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie.

### 3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki analiz wybranych właściwości fizyczno-chemicznych badanych gleb zestawiono w tabeli 1 i 2.

Badane próbki glebowe zarówno z okolic PKN „Orlen”, jak i Lidzbarka Welskiego, charakteryzowała przewaga frakcji piasku.

Odczyn mierzony w roztworze 1 mol·dm<sup>-3</sup> KCl w analizowanych glebach z okolic Płocka (3,66–7,00), podobnie jak w glebach z obszaru parku krajobrazowego, wykazywał znaczne zróżnicowanie i zawierał się w przedziale od silnie kwaśnego do obojętnego (3,67–6,66).

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne wierzchnich warstw gleb z okolic PKN „Orlen”

**Table 1.** Chosen physico-chemical properties of topsoil layers in the region near PKN “Orlen”

Numer próby	Procent frakcji glebowych, mm			pH 1 mol·dm <sup>-3</sup> KCl	H <sub>h</sub>	S	T = H <sub>h</sub> + S	OM
	1–0,1	0,1–0,02	<0,02					
1	47	26	27	6,62	1,74	24,30	26,04	4,55
2	62	23	15	6,80	1,83	44,36	46,19	4,85
3	74	13	13	7,00	1,56	17,42	18,98	2,35
4	57	27	16	4,05	4,29	2,80	7,09	2,50
5	53	30	17	6,18	2,34	12,04	14,38	4,30
6	34	32	34	6,74	1,44	38,10	39,54	8,35
7	42	32	26	4,10	4,32	3,74	8,06	3,05
8	42	33	25	4,87	3,12	7,96	11,08	3,80
10	42	23	35	5,13	3,63	9,30	12,93	4,85
11	62	24	14	6,50	2,10	25,40	27,50	6,15
12	53	32	15	6,25	2,13	13,22	15,35	3,85
13	67	21	12	3,66	1,14	2,40	3,54	3,50
14	36	37	27	5,04	3,81	9,02	12,83	4,15
15	40	33	27	5,41	2,13	6,68	8,81	2,25
16	40	38	22	6,20	2,37	9,48	11,85	3,45
17	53	29	18	6,66	2,28	14,20	16,48	4,80
18	53	24	23	6,86	1,47	18,96	20,43	3,20
19	38	41	21	5,56	2,97	6,78	9,75	3,80
20	43	23	34	4,22	11,25	20,06	31,31	10,95
21	83	5	12	4,70	4,50	4,74	9,24	3,20

**Objaśnienia:** H<sub>h</sub> – kwasowość hydrolityczna; S – suma zasadowych kationów wymiennych; T – pojemność sorcyjna; OM – zawartość substancji organicznej.

Gleby z terenów podlegających wpływowi zakładu petrochemicznego z wyjątkiem jednej próbki (11,25 cmol(+)-kg<sup>-1</sup>) charakteryzowały niższe wartości kwasowości hydrolitycznej

(1,14–4,50 cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>) od gleb z terenu o naturalnych walorach środowiskowych (1,83–7,68 cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>).

**Tabela 2.** Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne wierzchnich warstw gleb z terenu Welskiego Parku Krajobrazowego

**Table 2.** Chosen physico-chemical properties of topsoil layers in the area of The Welski Landscape Park

Numer próby	Procent frakcji glebowych, mm			pH, 1 mol $\cdot$ dm <sup>-3</sup> KCl	H <sub>n</sub>	S	T = H <sub>n</sub> + S	OM, %
	1–0,1	0,1–0,02	<0,02					
1	58	23	19	6,22	2,22	10,62	12,84	2,90
2	57	17	26	4,60	6,30	6,04	12,34	5,35
3	67	21	12	4,05	5,76	2,42	8,18	2,80
4	75	16	9	6,07	2,04	6,94	8,98	2,35
5	47	27	26	3,67	6,57	4,90	11,47	4,35
6	61	24	15	5,15	3,48	5,48	8,96	2,60
7	66	20	14	4,43	7,68	8,20	15,88	5,60
8	78	15	7	6,66	1,83	26,66	28,49	3,45
9	60	22	18	5,77	3,09	7,20	10,29	2,50
10	63	23	14	5,68	3,99	8,18	12,17	3,70

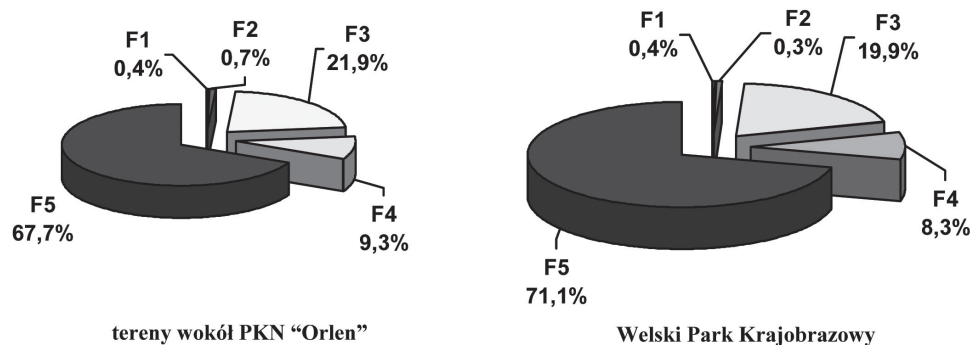
**Objaśnienia:** H<sub>n</sub> – kwasowość hydrolityczna; S – suma zasadowych kationów wymiennych; T – pojemność sorcyjna; OM – zawartość substancji organicznej.

Suma zasadowych kationów wymiennych w glebach z okolic PKN „Orlen” zawierała się w szerokim przedziale wartości – od 2,40 do 44,36 cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>, na terenie parku krajobrazowego natomiast wartości te mieściły się w przedziale od 2,42 do 26,66 cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>.

Badane próbki glebowe niezależnie od terenu badań charakteryzowała zawartość substancji organicznej mieszcząca się w przedziale od 2,25 do 10,95%.

Wierzchnie warstwy (0,00–0,20 m) gleb badanych terenów charakteryzowała zróżnicowana zawartość wanadu. Próbki pobrane z okolic Płocka zawierały od 8,46 do 33,84  $\mu$ g $\cdot$ g<sup>-1</sup> (średnio 17,23  $\mu$ g $\cdot$ g<sup>-1</sup>) wanadu, próbki pobrane z okolic Lidzbarka natomiast – od 8,48 do 19,97  $\mu$ g $\cdot$ g<sup>-1</sup> (średnio 12,38  $\mu$ g $\cdot$ g<sup>-1</sup>) tego pierwiastka.

Udział wanadu związanego we frakcji wymiennej (F<sub>1</sub>) w glebach na obu badanych terenach (rys. 1) nie różnił się między sobą i w obu wypadkach stanowił 0,4% zawartości ogólnej tego pierwiastka.



**Rys. 1.** Procentowy udział wanadu w badanych frakcjach wierzchnich warstw (0,00–0,20 m) gleb obszarów pod różnym wpływem antropopresji

**Fig. 1.** Vanadium associated with extractable forms in upper layer (0,00–0,20 m) of soils under different impact of anthropopressure

Wanad związany z frakcją rozpuszczalną w kwasach (F2), w wierzchnich warstwach gleb z terenu pod wpływem antropopresji, stanowił 0,7% zawartości ogólnej, podczas gdy w glebach z terenu parku krajobrazowego, tylko 0,3% zawartości ogólnej.

Frakcja redukowalna (F3) w glebach okolic Płocka wiązała 21,9% ogólnej zawartości wanadu. W glebach okolic Lidzbarka Welskiego udział tej frakcji w wiązaniu wanadu był mniejszy i wynosił 19,9%.

Udział frakcji utleniającej (F4) w wiązaniu wanadu w glebach pod wpływem antropopresji wynosił 9,3%, podczas gdy na terenie parku krajobrazowego wynosił 8,3% zawartości ogólnej badanego pierwiastka.

Zawartość wanadu związanego we frakcji i rezydualnej (F5) w glebach z obu badanych terenów była duża i stanowiła odpowiednio 67,7% w okolicach Płocka, a w glebach z okolic Lidzbarka stanowiła 71,1% ogólnej zawartości tego pierwiastka.

Zawartość wanadu w badanych glebach oznaczona w poszczególnych frakcjach pozwoliła na określenie procentowego jego udziału we frakcjach potencjalnie dostępnych (F1–F4) i niedostępnych (F5) dla roślin.

Gleby z okolic Zakładów PKN „Orlen” charakteryzuje potencjalna dostępność wanadu sięgającą 32,3% całkowitej jego zawartości. Udział frakcji dostępnych w glebach z terenu uznawanego za naturalny był nieznacznie mniejszy (28,9%). Pewne zaniepokojenie może wywołać znaczny udział wanadu (21,9% – „Orlen”, 19,9% – Welski Park Krajobrazowy) we frakcji F3, związanej z tlenkami żelaza i manganu, co wskazuje na potencjalną biodostępność badanego pierwiastka w razie utrzymywania się warunków redukcyjnych w glebach.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono następujący szereg średniego procento-

wego udziału wanadu w poszczególnych frakcjach w wierzchnich warstwach gleb z terenu znajdującego się pod wpływem antropopresji: frakcja rezydualna (F5) > frakcja redukowalna (F3) > frakcja utleniająca (F4) > frakcja rozpuszczalna w kwasach (F2) > frakcja wymienna (F1).

Wyniki wskazujące na główną rolę frakcji rezydualnej (F5) w wiązaniu wanadu są zbieżne z uzyskanymi przez Teng i in. [2006]. Prace Połedniok i Buhl [2003] również wskazują na znaczącą rolę frakcji rezydualnej (F5) w wiązaniu wanadu, jednakże największy udział zdaniem tych autorów przypadł frakcji utleniającej (F4).

Na podstawie wyników badań z okolic Płocka stwierdzono niewielki udział w wiązaniu wanadu frakcji wymiennej i rozpuszczalnej w kwasach, a więc najbardziej mobilnych. Potwierdzają to prace Ovari i in. [2001] oraz Połedniok i Buhl [2003], a także Teng i in. [2006].

W wierzchnich warstwach gleb z terenu parku krajobrazowego szereg udziału wanadu w poszczególnych frakcjach był zbliżony do szeregu z terenu będącego pod wpływem zakładu „Orlen” i przedstawiał się następująco: frakcja rezydualna (F5) > frakcja redukowalna (F3) > frakcja utleniająca (F4) > frakcja wymienna (F1) > frakcja rozpuszczalna w kwasach (F2).

Znaczącą rolę frakcji rezydualnej (F5) w wiązaniu wanadu podkreślają również Połedniok i Buhl [2003], choć zdaniem tych autorów większy udział przypadła frakcji wymiennej (F1).

#### 4. WNIOSKI

1. Badane wierzchnie warstwy gleb (0,00–0,20 m) z terenów o zróżnicowanej antropopresji charakteryzowała zróżnicowana zawartość wanadu we wszystkich badanych frakcjach.
2. Uzyskane wyniki badań wskazują na znaczącą rolę frakcji rezydualnej (F5) w wiązaniu badanego pierwiastka zarówno na terenie podlegającym wpływowi antropopresji, jak i na terenie Welskiego Parku Krajobrazowego.
3. Potencjalnie mobilne frakcje (wymieniana, rozpuszczalna w kwasach, redukowalna i utleniająca) stanowiły 32,3% zawartości ogólnej wanadu w wierzchnich warstwach gleb (0,00–0,20 m) znajdujących się pod wpływem antropopresji, 28,9% natomiast w wierzchnich warstwach gleb z Welskiego Parku Krajobrazowego.
4. Znaczny udział wanadu we frakcji redukowalnej związanej z tlenkami żelaza i manganu, zarówno w glebach z okolic PKN „Orlen” (21,9%), jak i Welskiego Parku Krajobrazowego (19,9%), wskazuje na potencjalną biodostępność badanego pierwiastka w razie utrzymywania się warunków redukcyjnych w glebach.

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

## PIŚMIENNICTWO

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

- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 2001. Trace Elements in Soil and Plants, third ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog. Wydawnictwo IOŚ, Warszawa.
- ÓVÁRI M., CSUKÁS M., ZÁRAY GY. 2001. Speciation of beryllium, Nickel, and vanadium In soil samples from Csepel Island, Hungary. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370: 768–775.
- POŁEDNIOK J., BUHL F. 2003. Speciation of vanadium In soils. *Talanta* 59: 1–8.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 7: 844–851.
- TENG Y., NI S., ZHANG C., WANG J., LIN X., HUANG Y. 2006. Environmental geochemistry and ecological risk of vanadium pollution in Panzhuhua mining and smelting area, Sichuan, China *Chinese J. of Geochemistry*. Vol. 25 no. 4: 379–385.