

**Beata Smolik*, Arkadiusz Telesiński*, Justyna Szymczak*,
Helena Zakrzewska***

OCENA PRZYDATNOŚCI HUMUSU W OGRANICZENIU ZAWARTOŚCI FORMY ROZPUSZCZALNEJ FLUORU W GLEBIE

ASSESSING OF HUMUS USEFULNESS IN LIMITING OF SOLUBLE FLUORIDE CONTENT IN SOIL

Słowa kluczowe: fluor, humus, gleba.

Key words: fluoride, humus, soil.

The aim of study was assessing of humus usefulness in limiting of soluble fluoride content in soil. Laboratory experiment was carried out on light silty clay (C_{org} content 1,095) from Gumienniecka Plain. Into the 1 kg soil samples introduced aqueous solutions of NaF in doses 10, 30 and 50 $mM \cdot kg^{-1}$ and humus in concentration 1.5 and 10%.

On day 1, 7, 14, 28 and 56 soluble fluoride (extracted by 0.01 M $CaCl_2$) content in soil was measured by potentiometry metod pH/ionometer Orion 920A with fluoride electrode. Obtained results showed, that humus introduction in soil significantly influenced on the soluble fluoride content in soil, especially at higher contamination with this element.

The optimum dose to limit the concentration of fluoride available to the plants seem to add humus in the amount of 5–10%.

1. WPROWADZENIE

Fluor jest niezmiennym składnikiem biosfery. Jego głównym naturalnym źródłem w środowisku są minerały, a zwłaszcza fluoryt, kriolit, muskowitz, biotyt, apatyt i hornblenda. Dostaje się on do otoczenia człowieka w wyniku zachodzących w przyrodzie procesów wietrzenia skał, jak również w wyniku wymywania przez opady atmosferyczne i wybuchów wulkanów.

* *Dr inż. Beata Smolik, dr inż. Arkadiusz Telesiński, dr inż. Justyna Szymczak, dr hab inż. Helena Zakrzewska, prof. nadzw. – Zakład Biochemii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin; tel.: 91 449 62 84; e-mail: beata.smolik@zut.edu.pl*

Do gleby pierwiastek ten może dostawać się w wyniku opadu pyłu i z wodami opadowymi, a także wraz ze szczątkami roślinnymi, rosnących blisko źródła antropogenicznych emisji tego pierwiastka, które zawierają znaczne jego ilości. Gałązka [1996] podaje, że związki fluoru są zatrzymywane w glebie głównie w poziomie próchnicznym. Pierwiastek ten charakteryzuje się wąskim marginesem bezpieczeństwa, trudno jest określić różnicę pomiędzy jego korzystnym a szkodliwym stężeniem [Kłódka i in. 2008], stąd też uważany jest jako związek szczególnie niebezpieczny w oddziaływaniu na środowisko [Telesiński i in. 2008].

Fluor występuje w glebie w postaci zarówno rozpuszczalnej, jak i ogólnej. Zawartość ogólna fluoru w glebie jest jednak mało przydatna, jeżeli chodzi o jego dostępność dla roślin. W glebach nienarażonych na zanieczyszczenie przemysłowe przeważająca część fluoru występuje w formie trudno rozpuszczalnej, a obecność form rozpuszczalnych może świadczyć o przekroczeniu granicy mechanizmów, które go unieruchamiają. Rozpuszczalna i unieruchomiona postać fluoru niszcząco oddziałuje zarówno na biologiczne, jak i fizykochemiczne właściwości gleby [Telesiński, Śnioszek 2009]. Należy jednak pamiętać, że zawartość fluoru w glebie jest uzależniona w znacznym stopniu od rodzaju skały macierzystej, a także składu granulometrycznego gleby oraz zawartości związków organicznych.

W ostatnich latach są prowadzone badania nad wykorzystaniem związków humusowych do ograniczenia toksyczności związków chemicznych [Kwiatkowska-Malina, Maciejewska 2009; Szymczak i in. 2009].

Celem podjętych badań było określenie możliwości wykorzystania humusu w celu ograniczenia zawartości fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym.

2. MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, na próbkach glebowych pobranych z poziomu ornopróchnicznego czarnych ziem Równiny Gumienieckiej. Gleby te charakteryzował skład granulometryczny gliny lekkiej pylastej, mała zawartość węgla organicznego (1,09%), odczyn lekko kwaśny lub obojętny, wysoka zasobność w przyswajalny fosfor oraz średnia do wysokiej zasobność w przyswajalny potas i magnez. Pobraną z pola glebę przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i podzielono na próbki o masie 1 kg.

Do przygotowanych próbek glebowych dodano wodne roztwory NaF. Dawki wprowadzonego do gleby fluoru wynosiły odpowiednio 10, 30 i 50 mM F·kg⁻¹ s.m. gleby (190, 570 i 950 mg·kg⁻¹ s.m. gleby). Dodano również humus w ilości 1, 5 i 10% wagowych (producent Przedsiębiorstwo Gospodarki Komunalnej i Mieszkaniowej w Pyrzycach). W trakcie doświadczenia próbki przechowywano w workach polietylenowych.

W 1., 7., 14., 28. i 56. dniu trwania eksperymentu inkubacyjnego oznaczono potencjometrycznie z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej, pH-jonometrem Orion 920A, zawartość fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym (ekstrahowanego 0,01 M CaCl₂), zgodnie z metodą Larsena i Widdowsona [1971].

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość fluoru rozpuszczalnego w glebie kontrolnej w 1. dniu doświadczenia wynosiła $2,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby (tab. 1). W glebach znajdujących się na terenie objętym emisją związków fluoru koncentracja tego pierwiastka w formie rozpuszczalnej w trakcie sezonu wegetacyjnego wahała się od 1,13 do $10,27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby [Telesiński i in. 2010]. Kulczycki i in. [2006] podają, że zawartość fluoru rozpuszczalnego w próbkach gleb pobranych w pobliżu Zakładów Chemicznych „Wizów” wynosiła $5,7 \text{ mg F}^{-} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby.

Otrzymane wyniki wykazały, że zarówno w glebie kontrolnej, jak zanieczyszczonej NaF, zawartość fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym zmniejszyła się w trakcie doświadczenia.

Jak podaje Meinhardt [1994], w glebach nienarażonych na zanieczyszczenie przemysłowe przeważająca część fluoru występuje w formie trudno rozpuszczalnej, a obecność form rozpuszczalnych, może świadczyć o przekroczeniu granicy mechanizmów, które go unieruchamiają. Rozpuszczalna postać fluoru oddziałuje niszcząco zarówno na biologiczne, jak i fizykochemiczne właściwości gleby [Telesiński i in. 2010].

Sorpcyjne i jonowymienne zdolności niektórych składników mineralnych i organicznych gleby, stanowią o buforowych właściwościach gleby, które zapewniają ekosystemom stabilność w razie silnej presji czynników zewnętrznych [Prusinkiewicz 1985]. Jak podaje Gałązka [1996], związki fluoru są zatrzymywane głównie w poziomie próchnicznym gleby. Możliwość wykorzystania związków humusowych budzi więc duże nadzieje na unieszkodliwianie związków fluoru w glebach narażonych na zanieczyszczenie tymi związkami [Smolik i in. 2009].

W celu zobrazowania możliwości wykorzystania humusu w ograniczeniu zawartości fluoru rozpuszczalnego obliczono różnicę między zawartością tego pierwiastka w glebie zanieczyszczonej NaF a koncentracją w glebie kontrolnej. Następnie otrzymane wartości przeliczono, podano jako procent wprowadzonego do gleby fluoru i przedstawiono w postaci wykresów powierzchniowych na rysunku 1.

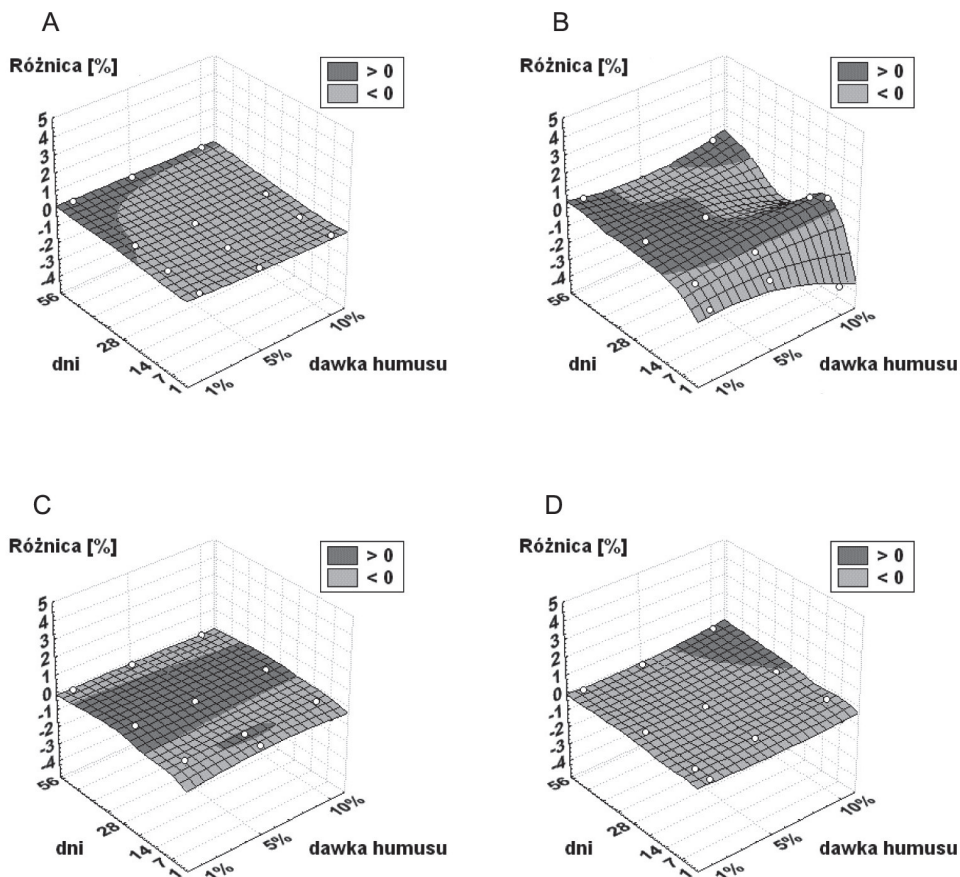
Otrzymałą powierzchnię trójwymiarową dopasowano zgodnie z procedurą wygładzania najmniejszych kwadratów ważonych odległością. Kolor ciemnoszary na wykresach (różnice procentowe większe od 0) wskazuje większą koncentrację fluoru rozpuszczalnego w glebie z dodatkiem humusu niż w glebie bez humusu. Barwa jasnoszara (różnice procentowe poniżej 0) natomiast przedstawia korzystny wpływ humusu na zmniejszanie zawartości fluoru rozpuszczalnego w glebie.

Tabela 1. Zawartość fluoru rozpuszczalnego w glebie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. gleby] po wprowadzeniu różnych dawek NaF i humusu**Table 1.** Soluble fluoride content in soil [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.w. soil], after treatment with different doses of NaF and humus

Dawka NaF [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. gleby]	Dawka humusu			
	0	1%	5%	10%
1 dzień				
0	2,01 ± 0,12	1,86 ± 0,23	1,67 ± 0,16	1,54 ± 0,14
190 (10 mM)	18,80 ± 1,02	16,70 ± 0,63	16,79 ± 0,37	12,22 ± 0,34
570 (30 mM)	33,58 ± 1,12	31,25 ± 0,84	33,50 ± 1,03	31,75 ± 0,59
950 (50 mM)	47,91 ± 1,45	45,42 ± 1,62	43,66 ± 1,04	43,65 ± 1,22
7 dzień				
0	2,39 ± 0,24	2,13 ± 0,31	1,88 ± 0,26	1,66 ± 0,21
190 (10 mM)	12,83 ± 0,68	12,52 ± 0,77	12,83 ± 0,64	15,04 ± 1,01
570 (30 mM)	25,16 ± 1,32	26,50 ± 1,21	25,83 ± 0,89	25,58 ± 1,12
950 (50 mM)	40,75 ± 0,53	38,58 ± 1,32	39,41 ± 0,34	42,25 ± 0,65
14 dzień				
0	2,17 ± 0,21	2,06 ± 0,31	1,78 ± 0,22	1,62 ± 0,19
190 (10 mM)	10,90 ± 0,45	11,72 ± 0,38	11,21 ± 0,61	12,02 ± 0,35
570 (30 mM)	23,93 ± 0,78	22,90 ± 0,89	22,90 ± 1,03	23,30 ± 0,29
950 (50 mM)	29,91 ± 1,21	27,33 ± 0,75	26,66 ± 0,47	26,29 ± 0,77
28 dzień				
0	1,90 ± 0,21	1,90 ± 0,17	1,66 ± 0,20	1,48 ± 0,17
190 (10 mM)	9,18 ± 0,34	9,63 ± 0,40	9,35 ± 0,28	7,06 ± 0,33
570 (30 mM)	21,41 ± 0,56	22,74 ± 0,59	22,09 ± 0,71	21,90 ± 0,93
950 (50 mM)	28,58 ± 0,36	27,75 ± 0,75	26,66 ± 0,55	28,41 ± 0,42
56 dzień				
0	1,79 ± 0,22	1,89 ± 0,17	1,84 ± 0,30	1,81 ± 0,14
190 (10 mM)	11,45 ± 0,35	11,95 ± 0,53	11,27 ± 0,39	12,30 ± 0,42
570 (30 mM)	16,71 ± 0,57	15,99 ± 0,47	15,94 ± 0,84	15,69 ± 0,49
950 (50 mM)	25,25 ± 0,44	24,00 ± 0,61	24,23 ± 0,39	27,50 ± 0,83

W glebie niezanieczyszczonej NaF wprowadzenie humusu we wszystkich dawkach w trakcie trwania prawie całego doświadczenia spowodowało zmniejszenie zawartości fluoru rozpuszczalnego o około 0,12–0,73% (rys. 1A). Jedynie w ostatnim dniu doświadczenia odnotowano większą koncentrację fluoru rozpuszczalnego w glebie z dodatkiem humusu niż w glebie bez dodatków.

W glebie zanieczyszczonej NaF w dawce $10 \text{ mM}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. gleby jedynie w początkowym okresie doświadczenia zaobserwowano, po wprowadzeniu wszystkich ilości humusu, zmniejszenie zawartości fluoru rozpuszczalnego o około 1–3% (rys. 1B). Po dwóch tygodniach trwania doświadczenia dodatek 1% humusu nie ograniczał już koncentracji fluoru rozpuszczalnego, natomiast wprowadzenie humusu w ilości 5% w końcowym czasie doświadczenia ponownie spowodowało zmniejszenie zawartości fluoru rozpuszczalnego.



Rys. 1. Procentowe różnice zawartości fluoru rozpuszczalnego w glebie z dodatkiem humusu: A – gleba kontrolna (bez dodatku NaF), B – 10 mM F⁻·kg⁻¹ s.m. gleby, C – 30 mM F⁻·kg⁻¹ s.m. gleby, D – 50 mM F⁻·kg⁻¹ s.m. gleby

Fig. 2. Percentage changes of soluble fluoride content in soil with humus: A – control soil (without NaF addition), B – 10 mM F⁻·kg⁻¹ f.w. soil, C – 30 mM F⁻·kg⁻¹ f.w. soil, D – 50 mM F⁻·kg⁻¹ f.w. soil

Dodanie humusu we wszystkich wymienionych ilościach do gleby zanieczyszczonej NaF w ilości 30 mM·kg⁻¹ s.m. gleby wywołało zmniejszenie zawartości fluoru rozpuszczalnego w pierwszym tygodniu doświadczenia oraz w ostatnim terminie pomiaru (rys. 1C). Największy efekt zaobserwowano po wprowadzeniu humusu w ilości stanowiącej 10%.

W glebie natomiast, do której dodano NaF w ilości 50 mM·kg⁻¹ s.m. gleby, podobnie jak w glebie niezanieczyszczonej wprowadzenie humusu we wszystkich ilościach praktycznie przez cały czas trwania doświadczenia spowodowało zmniejszenie zawartości fluoru rozpuszczalnego (rys. 1D). Jedynie w ostatnim terminie pomiaru w glebie z dodat-

kiem 10% humusu koncentracja fluoru rozpuszczalnego była o około 0,25% większa niż w glebie bez humusu.

Zastosowanie humusu zatem głównie ograniczało zawartość fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym. Prawdopodobnie spowodowane to było sorpcją tego pierwiastka na powierzchni kwasów humusowych [Evdokimova 2001]. To unieruchomienie fluoru niweluje wywołane przez ten pierwiastek szkodliwe zmiany, powodujące degradację gleby [Franzaring i in. 2006].

Wykazano, że wprowadzenie do gleby humusu w znacznym stopniu niweluje toksyczne działanie fluoru na aktywność enzymów glebowych [Smolik i in. 2009]. Wielu autorów wskazuje również, że zastosowanie humusu może zmniejszyć toksyczne oddziaływanie metali ciężkich [Szymczak i in. 2009] lub związków ropopochodnych [Nowak i in. 2008] na środowisko glebowe.

4. PODSUMOWANIE

Zastosowanie humusu w znacznym stopniu wpływało na zawartość fluoru rozpuszczalnego w glebie, zwłaszcza przy większym zanieczyszczeniu podłoża tym pierwiastkiem. Optymalną dawką, możliwą do zastosowania w celu ograniczenia koncentracji fluoru dostępnego dla roślin, wydaje się dodatek humusu w ilości 5–10%.

PIŚMIENNICTWO

- EVDOKIMOVA G.A. 2001. Fluorine in the soil of the White Sea Basin and bioindication of pollution. *Chemosphere* 42: 35–43.
- FRANZARING I., HRENN H., SCHUMM C., KLUMPP A., FRANGMEIER A. 2006. Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples. *Environ. Poll.* 144: 158–165.
- GAŁĄZKA S. 1996. Dynamika fluoru w glebach objętych wpływem emisji przemysłowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 434: 837–841.
- KŁÓDKA D., MUSIK D., WÓJCIK K., TELESINSKI A. 2008. Zawartość fluoru w glebie i wybranych warzywach uprawianych w zasięgu emisji tego pierwiastka przez Zakłady Chemiczne „Police” S.A. *Bromat. Chem. Toksykol.* 41 (4): 964–969.
- KULCZYCKI G., SPIAK Z., KAMIŃSKA A. 2006. Wpływ oddziaływania Zakładów Chemicznych „Wizów” na zawartość fluoru w glebie i roślinach. *Zesz. Nauk. Uniw. Przyr. Wroc. ser. Rol.* 546(89): 243–248.
- KWIATKOWSKA-MALINA J., MACIEJEWSKA A. 2009. Wpływ materii organicznej na pobieranie metali ciężkich przez rzodkiewkę i facelię. *Ochr. Środ. Zas. Nat.* 40: 217–223.
- LARSEN S., WIDDOWSON A.E. 1971. Soil fluorine. *J. Soil Sci.* 22: 210–221.
- MEINHARDT B. 1994. Flour rozpuszczalny w glebie. *Aura* 1: 27–28.

- NOWAK A., NOWAK J., TELESIŃSKI A., HAWROT-PAW M., BŁASZAK M., KŁÓDKA D., PRZYBULEWSKA K., SMOLIK B., SZYMCZAK J. 2008. Biodegradation of diesel fuel in soils modified with compost or bentonite and with optimized strains of bacteria. Part I. Residues of diesel fuel components in soil and changes in microflora activity, *Ecol. Chem. Engin. A*, 15 (6): 483–503.
- PRUSINKIEWICZ Z. 1985: Teoretyczne i dyskusyjne problemy naukowej systematyki gleb. *Rocz. Glebozn.* 46 (4): 89–112.
- SMOLIK B., NOWAK J., KŁÓDKA D., SZYMCZAK J., TELESIŃSKI A. 2009. Ocena przydatności humusu w zmniejszeniu niekorzystnego oddziaływania jonów fluoru na aktywność hydrolaz glebowych w doświadczeniu laboratoryjnym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 537: 337–344.
- SZYMCZAK J., TELESIŃSKI A., NOWAK J., KŁÓDKA D. 2009. Rola bentonitu i humusu w zmniejszeniu toksyczności metali ciężkich w stosunku do wybranych enzymów glebowych. *Ochr. Środ. Zas. Nat.* 41: 456–461.
- TELESIŃSKI A., MUSIK D., SMOLIK B., KŁÓDKA D., ŚNIOSEK M., SZYMCZAK J., GRABCZYŃSKA E., ZAKRZEWSKA H. 2008. Próba określenia zależności pomiędzy aktywnością enzymatyczną a zawartością fluoru w glebach leśnych w strefie oddziaływania emisji z Zakładów Chemicznych „Police” S.A. w: *Ekotoksykologia w ochronie środowiska* [red. B. Kołwzan, K. Grabas] Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław: 421–426.
- TELESIŃSKI A., ŚNIOSEK M. 2009. Bioindykatory zanieczyszczenia środowiska naturalnego fluorem. *Bromat. Chem. Toksykol.* 42 (4): 1148–1154.
- TELESIŃSKI A., SMOLIK B., GRABCZYŃSKA E. 2010. Formation of adenylate energy charge (AEC) versus the fluorine content in soil in the area affected by emission from Police Chemical Plant. *J. Elementol.* 15 (2): 355–362.