

BADANIE PARAMETRÓW GLEBY Z TERENÓW PRZYWODNYCH

Olena Nesteruk, Mirosław Łabuz, Andrzej Wal

Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Katedra Fizyki Teoretycznej

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wyniki badań próbek gleby z obszaru Podkarpacia pod kątem zawartości wybranych pierwiastków oraz jej składu procentowego. W badaniach wykorzystano zestawy testów kolorymetrycznych oraz spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii, ARL Quart'X EDXRF. Opisano metodologię pobierania próbek oraz stosowane metody badawcze.

Słowa kluczowe: monitoring środowiska, właściwości gleby, struktura gleby, fluorescencja

INVESTIGATION OF SOIL PARAMETERS FROM WATER AREA

Abstract. In the paper results of investigations of soil samples from Subcarpathian region for chosen elements and the percentage of appearance has been presented. In investigations the fast test method as well as energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer (ARL Quart'X) have been used. The methodology of samples collecting and the principle of the EDXRF operation have been described.

Keywords: environmental monitoring, soil properties, soil texture, fluorescence

Wstęp

Gleba jest jednym z najważniejszych elementów biosfery i architektury środowiska. Z jednej strony gleba ma duży wpływ na zdrowie ludności, z drugiej zaś jest istotnym elementem obiegu substancji w przyrodzie [3]. Można powiedzieć, że stanowi ona ogromne naturalne laboratorium, w którym odbywają się m.in. procesy syntezy związków organicznych, procesy fotochemiczne, powstawanie minerałów, reprodukcja, ale także powstawanie i obumieranie wielu bakterii, wirusów, czy pierwotniaków. Skład chemiczny gleby ma pośredni wpływ na rodzaj spożywanego przez człowieka pokarmu w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego, roślinnego oraz wody pitnej. Może ona stanowić źródło wielu chorób zakaźnych, w związku ze skażeniami które dostają się do gleby z odpadów przemysłowych, pojazdów, czy ścieków. Z drugiej strony, w glebie, dzięki jej właściwościom sorpcyjnym, odbywają się także naturalne procesy samooczyszczania i unieszkodliwiania odpadów ciekłych i stałych, w tym toksycznych [7].

Gleby mineralne zawierają cztery główne składniki, które stanowią: części mineralne (45%), organiczne (5%), woda (25%) i powietrze (25%). Składniki te, ogólnie biorąc, występują w stanie rozproszenia i bardzo dokładnego wymieszania.

Źródłem substancji mineralnych gleby jest jej skała macierzysta, a substancji organicznej – organizmy żywe. Obydwie te części składowe stanowią stałą fazę gleby. W mineralnej (nieorganicznej) substancji w glebie znajduje się 60-80% krzemionki krystalicznej lub kwarcowej. Znaczące miejsce w mineralogicznym składzie gleby zajmuje glinokrzemian (skalenia i miki), do którego należą też wtórne minerały ilaste. Do pierwiastków chemicznych zawartych w glebie należą: tlen, krzem, żelazo, wapń, sód, potas, węgiel oraz chlor. Z pierwiastków chemicznych zawartych w małych ilościach w składnikach mineralnych gleby największe zainteresowanie z sanitarnego punktu widzenia stanowią m.in.: fluor, jod, miedź, cynk, mangan, kobalt, czy molibden. Wysoką lub niską zawartość tych elementów w glebie określa ich stężenie w kontakcie ze środowiskiem glebowym (woda, rośliny, powietrze), które wpływa na naturalne prowincje biogeochemiczne, odgrywające wiodącą rolę w występowaniu różnych chorób, jak np. fluorozę, czy choroby Keshu.

Gleba może stać się źródłem zanieczyszczenia powietrza, wody, czy produktów spożywczych. Skład chemiczny zbiorników wód powierzchniowych i podziemnych jest ściśle powiązany ze składem chemicznym gleby. Zanieczyszczenie gleby jest skutkiem działalności gospodarczej człowieka. W wyniku odparowywania antropogeniczne zanieczyszczenia gleby różnymi związkami, gromadzą się w jej warstwie powierzchniowej w stężeniach przekraczających maksymalnie dopuszczalne, to znaczy osiągają poziomy niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego [1].

Bardzo niebezpiecznymi zanieczyszczeniami gleby są te, związane z metalami ciężkimi, takimi jak rtęć, kadm, ołów, chrom, miedź, cynk i arsen. Metale ciężkie znajdują się w glebie, jako naturalne domieszki, a zwiększone ich stężenia związane są m.in. z przemysłem (hutnictwo żelaza i metali kolorowych, energetyką, przemysł chemiczny), rolnictwem (nawadnianie z zanieczyszczoną wodą), czy spalaniem paliw kopalnych i odpadów.

Istotną rolę odgrywa kontrola stanu gleby i zmian, które w niej zachodzą. Najczęściej istotne parametry gruntów rolnych badane są przez Wojewódzkie Stacje Chemiczno-Rolnicze [2], natomiast mniej systematycznie taka analiza prowadzona jest w przypadku terenów zieleni przemysłowej i miejskiej [9]. W tym drugim przypadku kontrola powinna być jednak prowadzona bardziej szczegółowo, m.in. w związku z wysokimi kosztami eksploatacji zieleni oraz silnymi procesami degradacji gleb.

Motywacją poniższych badań było zweryfikowanie jakości gleb na terenie Podkarpacia z terenów przywodnych pod kątem występowania potencjalnych zagrożeń.

1. Metody badawcze

Laboratorium Badań i Kontroli Środowiska Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego, w którym prowadzone były badania, dysponuje przyrządami oraz zestawami, które umożliwiają analizę ilościową wybranych składników gleby. W badaniach wykorzystane zostały testy kolorymetryczne na zawartość azotanów NO_3^- , fosforu oraz potasu. Do oznaczania stężenia azotanów zastosowane zostały paski wskaźnikowe QUANTOFIX® Azotany. Oznaczenie fosforu wykonane zostało za pomocą zestawu VISOCOLOR® HE 1–20 mg P/100 g, a wyniki uzyskano na zasadzie komparatywnej. Potas natomiast oznaczany był metodą nefelometryczną, tzn. oznaczane było zmętnienie roztworu, które jest proporcjonalne do stężenia potasu.

Każdorazowo wyznaczana była wilgotność gleby poprzez ważenie próbki wilgotnej i wysuszonej oraz odczyn pH z wykorzystaniem testu kolorymetrycznego.

Próbki gleby poddane zostały także badaniom pod kątem składu procentowego występujących w niej pierwiastków. Metodą wybraną do badań była fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii, a urządzenie badawcze stanowił spektrometr ARL Quart'X EDXRF.

2. Fluorescencja rentgenowska XRF

W badaniach procentowego składu gleby wykorzystano urządzenie, którego podstawę działania stanowi fluorescencja rentgenowska (X-Ray fluorescence, skr. XRF) [4, 5, 8], polegająca na wtórnej emisji promieniowania rentgenowskiego – fluorescencji – z danego materiału, który uprzednio znalazł się w stanie wzbudzonym dzięki bombardowaniu promieniami X

o wysokiej energii [11]. Fluorescencyjne promieniowanie X ma taką samą naturę jak charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie danego pierwiastka. Różnicę stanowi sposób powstawania promieniowania: charakterystyczne promieniowanie X uzyskuje się dzięki jonizacji atomu strumieniem wysokoenergetycznych elektronów, fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie otrzymywane jest w procesie jonizacji atomów strumieniem wysokoenergetycznych fotonów rentgenowskich [10]. W pierwszym przypadku mówimy o promieniowaniu pierwotnym, natomiast promieniowanie fluorescencyjne jest promieniowaniem wtórnym. Metoda XRF pozwala zatem uzyskać charakterystyczne widma rentgenowskie, a to z kolei umożliwia zarówno analizę ilościową, jak i jakościową.

Urządzenie na którym prowadzone były badania, działa w oparciu o metodę fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (Energy Dispersive XRF, EDXRF). W tym przypadku wtórne promieniowanie X trafia do detektora z wielokanałowym analizatorem intensywności promieniowania. Intensywność sygnału odbieranego przez detektor zmienia się proporcjonalnie do energii padającego promieniowania, co umożliwia klasyfikowanie sygnałów zależnie od wartości ich energii.

Metoda fluorescencji rentgenowskiej pozwala na precyzyjne określanie m.in. składu powierzchni, natomiast ze względu na ograniczenia sprzętowe, istnieje możliwość identyfikacji pierwiastków powyżej $Z = 11$, co w przypadku badań gleby sprawia, iż nie możemy uzyskać wyników m.in. związków tlenu, wodoru, czy węgla. Należy zatem w tym miejscu podkreślić, że otrzymane wyniki procentowe składu odnoszą się tylko do części mineralnej gleby, a więc nie obejmują całego materiału glebowego.

3. Metodologia wyboru obszaru badań

Badania przeprowadzono głównie na terenie Rzeszowa, w trzech punktach w pobliżu rzeki Wisłok oraz popularnego kąpieliska „Żwirownia” (próbki 1–4). Jeden z pomiarów przeprowadzono także w pobliżu zakładu przemysłowego w Mielcu (próbka 5). Badania prowadzone były na przestrzeni kilku miesięcy, tak, aby uwzględnić różne warunki temperaturowe. Schemat miejsca poboru próbek w Rzeszowie i ich nazewnictwo stosowane w dalszej części artykułu przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Miejsca poboru próbek na terenie Rzeszowa, gdzie: 1. Merkurij Market (ul. Rejtana 2-4), 2. Zapora przy ul. Powstańców Warszawy, 3. „Minigolf” nad Wisłokiem, 4. Kąpielisko „Żwirownia”

Próbki wody i gleby pobierane były między XII 2015 a V 2016 – szczegółowe informacje dotyczące warunków pogodowych wówczas panujących zawarte zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Daty poboru próbek oraz warunki pogodowe wówczas panujące (na podstawie [12])

Data	Miejsce	Temp. [°C]	Ciśnienie [hPa]
1 XII	Rzeszów	7	986
11 I	Mielec	4	986
11 II	Rzeszów	4	970
9 III	Rzeszów	8	990
10 IV	Rzeszów	13	980
13 V	Rzeszów	18	973

4. Wyniki badań

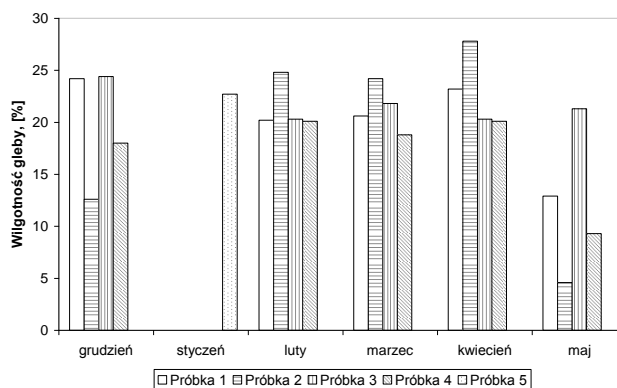
Badania prowadzone były pod kątem parametrów fizykochemicznych gleby oraz procentowego składu pierwiastkowego pobranych próbek. Szczegółowe wyniki przedstawione zostały w poniższych podrozdziałach.

4.1. Badania fizyko-chemiczne

Jednym z pomiarów wykonywanych dla próbek gleby było wyznaczanie wilgotności. Można ją określić, jako zdolność gleby do absorbowania i utrzymania pewnej ilości wody. W niniejszych badaniach wilgotność określana była na podstawie stosunku masy wody zawartej w glebie do masy wilgotnej gleby po pobraniu zgodnie ze wzorem:

$$w(\%) = \frac{n_w(g) - n_s(g)}{n_w(g)} \cdot 100, \quad (1)$$

gdzie w – wilgotność gleby, n_w – naważka wilgotna, n_s – naważka wilgotna. Wyniki badań ujęte zostały na wykresie 1.

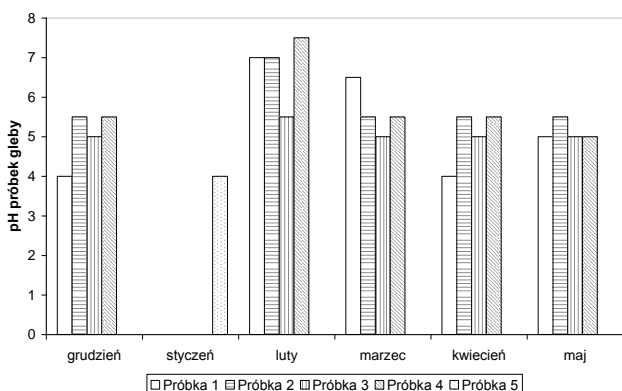


Wykres 1. Wilgotność próbek gleby w ujęciu procentowym

Drugim ze zmierzonych parametrów, był odczyn pH gleby. Odczyn ten uzyskuje się poprzez pomiar jonów H^+ w badanej próbce gleby i przedstawia się w postaci logarymicznej [6]

$$pH = -\log(H^+). \quad (2)$$

Kwasowość gleby jest uwarunkowana obecnością w niej kwasów, soli i zamiennych jonów. Najczęściej kwaśne grunty zawierają aluminium, żelazo oraz mangan w trującej dla roślin formie. Rośliny, wyhodowane na kwaśnych gruntach są skłonne do chorób. Kwasowość gleby poniżej wartości $pH = 4,2$ może generować niekorzystne procesy, takie jak np.: obniżenie poziomu składników odżywczych, uwalnianie glinu i manganu wpływających negatywnie głównie na korzenie, wypłukiwanie jonów wodoru, metali ciężkich i glinu oraz anionów do wód powierzchniowych i ich zanieczyszczenie [4]. Chcąc zapobiegać zakwaszaniu gleb, należy nawozić je zasadowymi związkami magnezu i wapnia. Większość roślin preferuje dla swojego rozwoju odczyn lekko kwaśny i obojętny na poziomie $pH = 6,8-7,2$. Wyznaczone wartości pH uzyskano metodą kolorymetryczną i przedstawiono na wykresie 2.



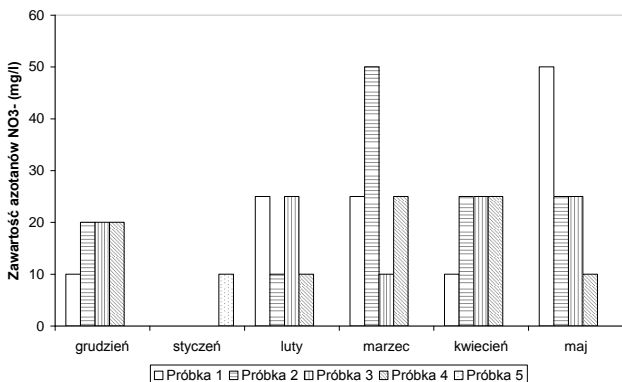
Wykres 2. Odczyn pH próbek gleby

Wykorzystując zestaw testów kolorymetrycznych określono zawartość azotanów w badanej próbce. Gleby rzadko zawierają dostateczne ilości azotu, który jest potrzebny, aby zapewnić maksymalny wzrost roślin. Bładozielona barwa roślin to oznaka niedoboru tego pierwiastka. Rośliny takie wyraźnie reagują na nawożenie azotowe, stąd powszechne stosowanie związków azotu jako nawozu mineralnego.

W powietrzu atmosferycznym azot wprawdzie stanowi 78%, lecz jest on niedostępny dla roślin wyższych, bez uprzedniego połączenia z wodorem, tlenem lub węglem. Niektóre organizmy potrafią przeprowadzać wiązania azotu. Zachodzą one również podczas wyładowań atmosferycznych, lecz uzyskiwane tą drogą ilości związków azotowych przyswajalnych dla roślin są niewielkie i niewystarczające na pokrycie zapotrzebowania roślin.

W postaci związków organicznych występuje około 99% azotu glebowego. Zawarty w tych cząsteczkach azot nie jest przyswajalny dla roślin wyższych, dopóki nie zostanie uwolniony w trakcie rozkładu związków organicznych przez mikroorganizmy. Mikroorganizmy powodują stopniowe rozpadanie się cząsteczek związków organicznych na proste jony, które mogą już być wykorzystane przez rośliny.

Wyniki pomiarów azotanów przedstawia wykres 3.

Wykres 3. Zawartość azotanów NO₃⁻ wyrażona w mg/l

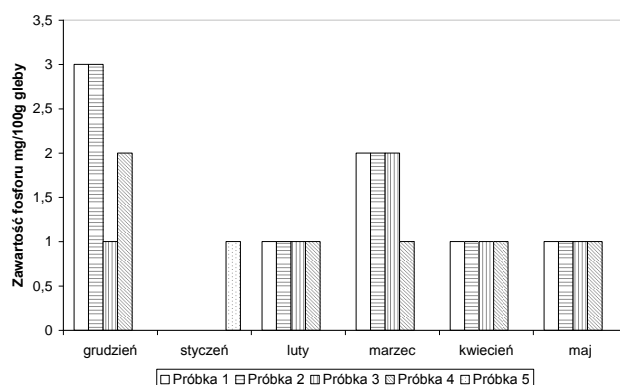
Kolejnym pierwiastkiem, który udało się zbadać, był fosfor. Jest on nazywany niekiedy „kluczem do życia” przez swój bezpośredni związek z większością procesów zachodzących w żywych organizmach. Jest on składnikiem każdej żywej komórki, przy czym największa jego zawartość przypada głównie na nasiona i stożki wzrostu roślin.

Fosfor jest drugim po azocie pierwiastkiem pod względem częstotliwości stosowania w postaci nawozów mineralnych; jeśli do gleby wprowadzane są nawozy, to zawsze zawierają przynajmniej jeden z tych składników. Dostarczenie fosforu bywa czasem bardziej potrzebne niż dostarczenie azotu; o ile bowiem azot może być wiązany przez niektóre bakterie wprost z atmosfery, o tyle naturalnym źródłem fosforu dla roślin są tylko skały macierzyste.

Fosfor występuje w glebie w formach nieorganicznych i organicznych. Występujący w materii organicznej wchodzi

do skład cząsteczek związków organicznych. Fosfor ten jest silnie związany w strukturze cząsteczek związków organicznych i chociaż może brać udział w reakcjach, dla roślin nie jest przyswajalny, dopóki materiał organiczny nie ulegnie przynajmniej częściowemu rozkładowi.

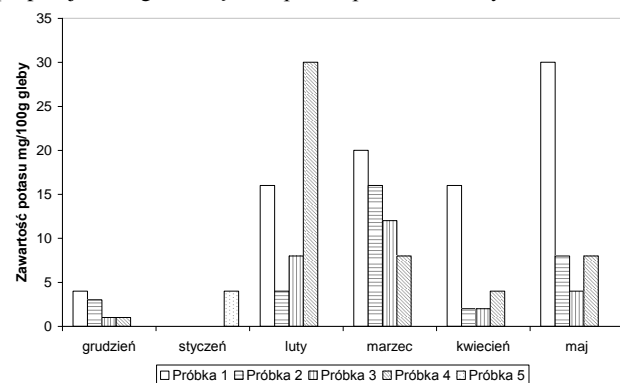
Wyniki pomiaru fosforu przedstawia wykres 4.



Wykres 4. Zawartość fosforu wyrażonego w mg/100g gleby

Ostatnim z badanych pierwiastków był potas. Rośliny pobierają ten pierwiastek w formie jonów K⁺, które pomagają w utrzymaniu ładunku obojętnego w glebie i roślinach, równoważąc ujemne ładunki azotanów, fosforanów, oraz innych anionów. Rośliny potrzebują dużych ilości potasu, często większych niż może im dostarczyć gleba. Potas jest trzecim z kolei pierwiastkiem ograniczającym wzrost roślin, stąd jest powszechnie spotykanym składnikiem nawozów mineralnych.

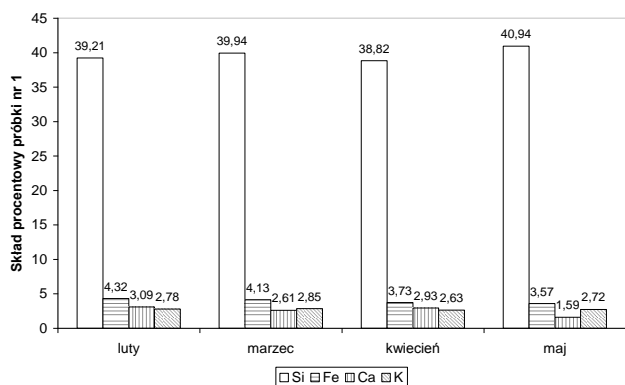
Potas wymienny występuje jako uwolniony, dodatnio naładowany jon przyciągany do ujemnie naładowanych cząstek, minerałów ilastych oraz substancji organicznej. Jony te są przytrzymywane słabiej niż kationy innych mikroskładników, takich jak wapń czy magnez. Uwolnione jony potasu zaadsorbowane przez kompleks sorpcyjny gleby łatwo ulegają wymianie ze względu na małą energię takich połączeń. Mogą się one przesuwac wzdłuż powierzchni cząstek bez specjalnych trudności. Większość związków potasu dobrze rozpuszcza się w wodzie, a jony potasu są przechwytywane z roztworu przez kompleks sorpcyjny gleby, zanim roztwór glebowy ulegnie nasyceniu. Wyniki pomiarów na podstawie zmętnienia roztworu proporcjonalnego do stężenia potasu przedstawia wykres 5.



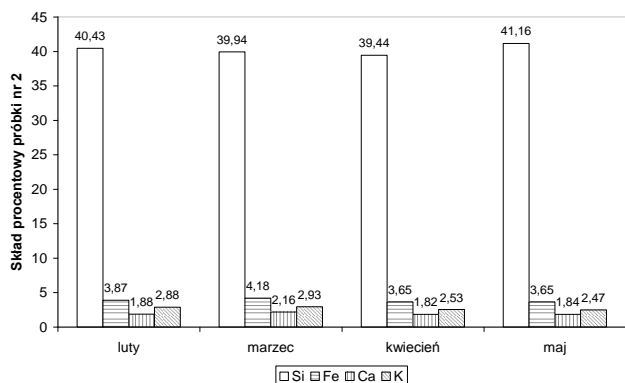
Wykres 5. Zawartość potasu wyrażonego w mg/100g gleby

4.2. Skład procentowy próbek

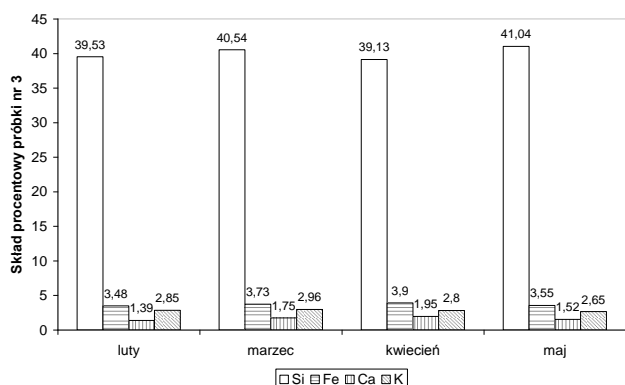
Zawartość procentowa pobranych próbek została wyznaczona w oparciu o fluorescencję rentgenowską z dyspersją energii (EDXRF) opisaną szczegółowo w rozdziale 2. Jako że niniejsza metoda uniemożliwia wyznaczanie zawartości pierwiastków o liczbie Z < 11, należało w odpowiedni sposób przygotować metodę przeliczania rezultatów przez program dedykowany do urządzenia. Wyniki pomiarów ujęte zostały wykresach 6-9. Otrzymane wartości procentowe odnoszą się do części mineralnej gleby.



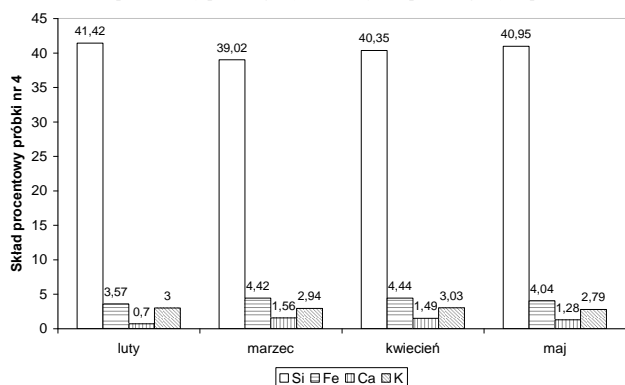
Wykres 6. Skład procentowy próbki gleby nr 1 w ujęciu poszczególnych pierwiastków



Wykres 7. Skład procentowy próbki gleby nr 2 w ujęciu poszczególnych pierwiastków.



Wykres 8. Skład procentowy próbki gleby nr 3 w ujęciu poszczególnych pierwiastków



Wykres 9. Skład procentowy próbki gleby nr 4 w ujęciu poszczególnych pierwiastków

5. Podsumowanie

Otrzymane wyniki badań nie wykazały niepokojących wartości poszczególnych związków, czy pierwiastków. Wartości pH wskazują jednak, iż przebadana gleba w zdecydowanej większości przypadków ma odczyn kwasowy, sięgając nawet wartości 4. Zawartość fosforu jest bardzo niska, co może być związane z małą wilgotnością gleby. Najwyższą wartość azotanów odnotowano dla próbki 2, w badaniach wykonanych w maju oraz dla próbki 1, także z tego miesiąca. W przypadku potasu,

maksymalna zawartość uzyskana została dla próbki 4 badanej w lutym oraz dla próbki 1 badanej w maju, natomiast najmniejsza wartość przypadła na grudzień dla próbki 3 i 4.

Bardzo cenne wyniki udało się uzyskać dzięki badaniom XRF próbek gleby. Niestety metoda ta nie pozwala na wyznaczenie wszystkich możliwych pierwiastków, stąd brak informacji m.in. o procentowym składzie wodoru, tlenu, czy węgla. Spośród wskazanych przez program, największy procent składu gleby stanowi krzem. Maksymalną wartość odnotowano w próbce 4 badanej w lutym – 41.42%, natomiast najmniejszą w kwietniu, w próbce 1 – 38.82%. Znacznie mniejszy procent stanowi żelazo, którego najwięcej ujawniono w próbce 4 z kwietnia – 4.44%, a najmniej w próbce 3 w lutym – 3.48%. Nieco mniejsze wartości uzyskano dla wapnia: maksymalnie było to 3.09% dla próbki 1 w lutym, a najmniej także w lutym, w próbce 4 – 0.698%. W wynikach uwzględniony został także potas, którego największe stężenie przypadło dla próbki 4 badanej w kwietniu – 3.03%, a najmniejsze dla próbki 2 w maju – 2.47%.

Literatura

- [1] Alloway B.J., Ayres D.S.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [2] Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z.: Badania ekologiczno-gleboznawcze. PWN, Warszawa 2004.
- [3] Buckman H.C., Brady N. C.: Gleba i jej właściwości. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1971.
- [4] Buszewski B., Kosobycki P. (red.): Fizykochemiczne metody analizy w chemii środowiska. Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
- [5] Kęcki Z.: Podstawy spektroskopii molekularnej. PWN, Warszawa 2002.
- [6] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z.: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [7] Pyłka-Gutowska E.: Ekologia z ochroną środowiska. Wydawnictwo Oświata, Warszawa 2004.
- [8] Senczyk D.: Rentgenowska analiza fluorescencyjna – podstawy i zastosowanie, opracowanie w ramach Krajowej Konferencji Badań Radiograficznych. Popów 2013.
- [9] Siuta J.: Gleba: diagnozowanie stanu i zagrożenia. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1995.
- [10] www.staff.amu.edu.pl/~wlodgal/X-ray4w.pdf
- [11] http://www2.chemia.uj.edu.pl/chemia_konserwatorska/materialy/XRF.pdf
- [12] <http://www.ekologia.pl/pogoda/polska/podkarpackie/rzeszow>

Mgr Olena Nesteruk

e-mail: NesterukOlena@i.ua

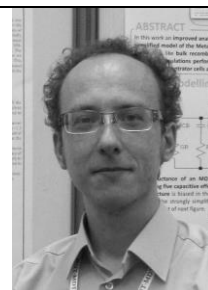
Absolwentka kierunku Fizyka w Przykarpaczkim Narodowym Uniwersytecie w Iwano-Frankowsku (Ukraina) oraz kierunku Fizyka na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego. Swoje badania prowadziła w Pracowni Badań Składu Gleby, Wody i Powietrza w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR. Zainteresowania naukowe obejmują m.in.: zagadnienia ochrony środowiska, w tym głównie badań wody i gleby.



Dr Mirosław Łabuz

e-mail: labuz@ur.edu.pl

Pracownik Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego na Uniwersytecie Rzeszowskim, prowadzi badania w Pracowni Badań Składu Gleby, Wody i Powietrza w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej. Zainteresowania obejmują m.in.: zagadnienia monitoringu bezpieczeństwa środowiska, układy spinowe, odnawialne źródła energii oraz eko-innowacje.



Dr hab. Andrzej Wal

e-mail: wal@ur.edu.pl

Pracownik Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego na Uniwersytecie Rzeszowskim, kierownik Pracowni Badań Składu Gleby, Wody i Powietrza w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej. Zainteresowania naukowe obejmują m.in.: wykorzystanie metod fizycznych w monitoringu środowiska, własności układów niskowymiarowych w polu magnetycznym, nanotechnologia.

