

ALFRED CZEKALSKI, ZDZISŁAW KOCIAŁKOWSKI

ZAWARTOŚĆ NIEKTÓRYCH MAKRO- I MIKROELEMENTÓW  
W WODACH DRENOWYCH OZNACZONA NA DRODZE  
ANALIZY SPEKTRALNEJ

Katedra Chemii Rolniczej WSR Poznań. Kierownik — prof. dr Z. Tuchołka

Stosunkowo mało prowadzi się badań nad zawartością mikropierwiastków w wodach gruntowych i drenowych. A przecież sprawa wymywania mikroelementów z gleby może mieć duże znaczenie, zwłaszcza w świetle bilansu poszczególnych mikroelementów i jego wpływu na całość kształt odżywiania się roślin.

Od czasu klasycznych badań Gerlacha, przeprowadzonych w Bydgoszczy jeszcze przed pierwszą wojną światową, niezbyt wiele wniesiono nowych materiałów, nawet gdy chodzi o sprawę makroelementów. Sprawa natomiast wymywań mikroelementów nie jest dotychczas dostatecznie opracowana.

W związku z tym rozpoczęliśmy w 1961 r. w Katedrze Chemii Rolnej WSR w Poznaniu badania nad wymywaniem mikroelementów, badając ich zawartość w wodach drenowych pow. poznańskiego z różnych typów gleb.

Z dotychczas opracowanych metod oznaczania mikroelementów najlepsze okazały się metody fotokolorymetryczne. Są one bardzo czułe i dokładne, ale równocześnie bardzo pracochłonne, wskutek czego nie nadają się do seryjnych oznaczeń. Analizą, która daje możliwość dokładnego ilościowego oznaczania większej ilości pierwiastków w jednej próbie jest analiza spektralna, bardzo szeroko stosowana w całym świecie w badaniach geologicznych oraz w przemyśle metalurgicznym. Oznaczenie poszczególnego pierwiastka wymaga jeszcze długiego czasu ze względu na kłopotliwe przygotowywanie próby do analizy, ale ponieważ równocześnie oznacza się większą ilość pierwiastków, nakład czasu na poszczególny pierwiastek jest stosunkowo niewielki i dlatego wybraliśmy tę metodę, tym bardziej że mamy do dyspozycji spektrograf.

## Zawartość makro-\*) i mikroelementów \*\*) w wodach drenowych

Lp ***)	25 października 1961										13 kwietnia 1962									
	pH	Cu	Mn	Mo	Ni	Zn	P	K	Na	Ca	pH	Cu	Mn	Mo	Ni	Zn	P	K	Na	Ca
1	8,1	5,8	600	0,12	2,2	28,0	0,35	2,0	15,0	190	8,0	4,0	400	0,16	2,0	12,0	0,70	2,0	13,5	180
2	8,0	6,0	450	0,10	1,9	25,0	0,25	3,5	13,0	150	8,1	2,4	250	0,06	1,4	12,0	0,35	1,5	12,5	140
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	1,8	630	0,07	2,5	30,0	0,70	2,3	18,5	200
4	8,2	5,0	200	0,05	1,7	15,8	0,45	3,0	7,0	90	8,1	2,0	230	0,10	1,6	12,0	0,70	2,3	11,0	105
5	8,0	2,5	100	0,16	1,6	12,8	0,40	2,2	9,0	120	8,05	1,9	90	0,12	1,5	10,0	0,80	3,0	10,0	105
6	8,0	2,5	100	0,20	1,8	10,0	0,70	2,5	10,0	120	7,9	1,8	80	0,15	1,35	8,0	1,20	1,5	26,0	135
7	8,0	4,0	125	0,16	1,8	12,0	0,50	4,0	20,0	150	8,05	2,3	80	0,08	1,55	8,0	0,60	1,6	17,0	138
8	8,2	2,0	100	0,12	1,5	8,2	0,45	2,5	17,0	120	8,0	1,7	80	0,05	1,6	10,0	0,60	2,0	17,8	130
9	7,9	3,0	100	0,16	1,8	11,0	0,60	4,5	25,0	140	8,1	2,3	100	0,10	1,7	5,5	1,0	13,5	23,0	175
10	7,8	2,0	125	0,06	1,45	8,0	0,40	1,5	6,0	170	8,1	2,5	90	0,04	1,8	8,0	0,25	7,5	17,0	135
11	7,9	2,2	650	0,16	1,4	8,2	0,80	2,5	15,0	125	8,0	2,3	390	0,10	1,7	6,3	0,40	3,5	23,0	165
12	7,8	1,8	540	0,12	1,92	8,8	0,40	1,5	15,0	105	7,95	2,8	450	0,18	2,45	8,0	0,30	9,0	26,0	145
13	8,0	4,0	125	0,12	2,10	12,5	0,60	2,5	10,5	135	7,9	3,8	100	0,14	1,7	5,5	0,40	13,5	28,0	145
14	8,1	1,3	540	0,25	1,42	20,0	0,40	5,0	13,5	180	7,8	2,2	340	0,18	1,65	10,0	0,65	13,0	16,5	80
Średnio	8,0	3,24	304	0,137	1,74	13,45	0,48	2,71	13,38	138	8,0	2,48	236	0,11	1,75	10,36	0,62	5,44	19,27	141,3
	3 czerwca 1962										24 sierpnia 1962									
1	7,9	4,0	800	0,10	2,25	7,0	0,40	3,5	17,0	138	8,25	5,0	650	0,05	2,0	15,8	0,90	14,5	25,0	165
2	7,8	1,2	400	0,06	1,38	8,8	0,20	3,3	29,0	205	8,3	6,5	500	0,20	1,98	30,0	0,95	16,0	18,0	155
3	7,7	1,0	350	0,12	1,58	8,9	0,16	3,5	24,5	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	7,8	0,9	240	0,05	1,58	8,0	0,18	5,5	26,0	100	8,1	6,3	360	0,04	1,37	21,0	0,70	3,6	10,0	220
5	7,7	0,8	120	0,18	1,55	6,5	0,17	2,6	17,0	105	8,2	2,2	200	0,20	1,58	12,5	0,60	2,4	10,2	120
6	7,9	0,8	600	0,25	1,40	6,5	0,18	8,5	42,0	140	8,15	2,3	800	0,32	2,20	7,1	0,90	10,0	12,5	220
7	8,1	1,0	800	0,18	1,42	8,0	0,35	18,0	52,0	155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	7,9	1,0	450	0,18	1,38	10,0	0,18	20,0	48,0	300	8,2	1,7	180	0,20	2,10	6,3	0,95	13,0	20,0	120
9	7,9	1,6	220	0,20	1,45	10,0	0,50	25,0	60,0	280	8,25	4,0	300	0,06	2,50	15,8	1,10	9,5	13,2	180
10	8,0	2,2	150	0,16	1,78	8,0	0,40	4,0	11,5	120	8,3	1,4	250	0,18	1,55	12,0	0,35	2,5	12,0	105
11	8,0	2,9	420	0,20	1,45	8,2	0,75	1,5	11,0	120	8,1	3,2	670	0,14	1,95	7,1	1,10	10,5	17,0	175
12	7,95	1,7	250	0,25	1,42	8,2	0,70	2,0	13,0	145	8,25	1,2	400	0,20	2,10	10,0	0,40	2,5	11,0	145
13	7,9	4,4	120	0,12	1,80	12,5	0,60	3,6	14,5	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	8,1	1,8	200	0,25	1,72	10,0	0,50	3,4	11,5	105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Średnio	7,90	1,81	387	0,164	1,57	7,88	0,376	8,42	27,36	158,8	8,21	5,38	431	0,159	2,01	13,76	0,795	8,45	14,9	160,5

\*) Zawartość makroelementów podano w miligramach na 1 l wody

\*\*) Zawartość mikroelementów - w mikrogramach na 1 l

\*\*\*) nr 1 - 14 - miejsca pobierania prób wód drenowych

Wody drenowe pobrano z 14 miejsc pow. poznańskiego z wylotów drenów do butelek polietylenowych w ilości 2 l i po przesączeniu przez sączek bezpopielny (hydrochloric) przechowywano, w miarę możliwości, w lodówce. Pora pobierania prób była oczywiście związana z okresem opadów. Pierwszą próbę pobrano jesienią 1961 r. (23.X), drugą wiosną 1962 r. (13.IV), trzecią i czwartą latem 1962 r. (3.VI i 24.VIII). W celu lepszego zobrazowania procesu wymywania pierwiastków śladowych pobrano również i próby glebowe (jesienią i wiosną) z tych samych miejsc (około 20—30 m od wylotu drenu) z kilku warstw (2—4) do głębokości 125 cm.

#### METODYKA

W celu oznaczenia mikroelementów w wodach drenowych trzeba było, ze względu na ich niską koncentrację, wzbogacić. Zrobiono to wg metody P o h l a [2]. Do analizy wzięto 1 l wody, i wytrząsano w 2-litrowym rozdzielaczu z Na-DDTK, 0,1% roztworem chloroformowym 8-hydroksychinoliny i 0,01% roztworem ditizonu. Stosowano ekstrakcję czterostopniową: przy pH 3, 5, 7 i 9. Ekstrakty chloroformowe łączono do jednego tygla, dodając 60 mg  $Al_2O_3$ . Po odparowaniu chloroformu (odzyskiwano go w eksykatorze Rupp) suchą pozostałość prażono w piecu muflowym w temperaturze 400 °C około 4 godzin. Pozostałość po wyprażeniu wyskrobywano z tygli, ważono na wadze torsyjnej i dodawano tyle samo NaCl i dwa razy tyle proszku grafitowego. Całość wymieszano i rozcierano w moździerzu agatowym przez 5 min, po czym napełniano tą mieszaniną elektrody węglowe, które spalano w łuku prądu stałego (8 A, 110 V) przez 45 sek, po 5-sekundowym przedpaleniu. Modele standardów przygotowano wg S o k o ł o w a [3]. Standardy były oczywiście poddane tej samej obróbce co i analizowane próby. Ze względu na dużą rozpiętość koncentracji mikroelementów stosowano osłabiacz 10- i 100-procentowy. Analizy wykonano na spektrografie o średniej dyspersji ISP-22. Zastosowano szczelinę 0,01 mm. Użyto klisz „Blau extra hart”. Odczyty wykonano na mikrofotometrze typu MF-2. pH oznaczono na pehametrze lampowym LBS-3A, polskiej produkcji, przy użyciu elektrody szklanej.

Makroelementy mamy zamiar oznaczać również spektrograficznie za pomocą przeborowanej elektrody [1]. Ponieważ urządzenie to nie jest jeszcze gotowe, oznaczyliśmy potas, sód i wapń fotometrycznie na aparacie Schuhknechta, a fosfor kolorymetrycznie za pomocą chlorku cynowego i molibdenowego amonu.

## WNIOSKI

Wszystkie wody drenowe pobrane z pow. poznańskiego wykazują odczyn zasadowy, mimo że pochodzą z różnych gleb. Ich pH waha się w granicach 7,7—8,3. Najniższe pH wykazują próby wód pobranych w czerwcu (średnio 7,9), a najwyższe — pobrane w sierpniu (średnio 8,2).

Zawartość makroelementów w wodach drenowych jest dosyć duża i waha się w szerokich granicach. Zawartość fosforu waha się w granicach 0,25—1,20 mg  $P_2O_5$  na 1 l wody, przy czym najniższą zawartość fosforu wykazują próby pobrane w czerwcu (średnia 0,37 mg  $P_2O_5/1$  l), a najwyższą — pobrane w sierpniu (średnio 0,79 mg). Przyczyną tego jest prawdopodobnie silniejsze uruchamianie fosforu z zapasów glebowych w czasie lata, przy czym uruchomiony w czerwcu fosfor pobierany jest przez rośliny w dużo większym stopniu niż to ma miejsce w sierpniu.

Zawartość potasu waha się w granicach 1,5—25 mg  $K_2O/1$  l. Większość prób mieści się w granicach 2—9 mg  $K_2O/1$  l. Najmniej potasu zawierają próby pobrane w październiku (średnio 2,71 mg  $K_2O/1$  l), a najwięcej pobrane w sierpniu (8,45 mg/1 l). Jest to prawdopodobnie również związane z większym uruchomieniem potasu w miesiącach letnich.

Zawartość sodu waha się w granicach 6—60 mg  $Na_2O/1$  l. Najmniej znajdujemy go w wodach drenowych w październiku (średnio 13,38 mg/1 l), a najwięcej w czerwcu (27,35 mg). Widocznie uruchamiany w czerwcu sód nie zostaje tak silnie pobierany przez rośliny, jak to ma miejsce w przypadku fosforu i potasu.

Zawartość wapnia waha się w granicach 80—300 mg  $CaO/1$ . Najmniej znajduje się go w wodach pobranych w październiku (138 mg na 1 l), a najwięcej w próbach pobranych w sierpniu. Widocznie wysoka temperatura lata przyczynia się do silniejszego wymywania związków wapnia z gleby.

Spośród makroelementów największe wahania w wodach drenowych wykazuje potas (1,5—25 mg = 1660%, a najmniejsze wapń (80—300 mg = 375%).

Zawartość mikroelementów w omawianych wodach wykazuje również duże wahania. I tak zawartość miedzi waha się od 0,8 do 6,5 mikrograma na 1 l wody. Najmniej miedzi zawierają wody pobrane w czerwcu (średnio 1,81 mkg/1 l), a najwięcej wody pobrane w sierpniu (średnio 5,38).

Zawartość molibdenu waha się w granicach 0,05—0,32 mkg/l. Najmniej zawierają go wody z kwietnia (średnio 0,11 mkg/l), a najwięcej wody z czerwca (średnio 0,16 mkg/l).

Зawartość manganu waha się w granicach 80—800 mkg/l. Najmniej zawierają go wody z kwietnia (średnio 236 mkg/l), a najwięcej wody z sierpnia (średnio 431/l).

Zawartość niklu waha się w dość wąskich granicach 1,35—2,5 mkg/l. Najmniej zawierają go wody pobrane w czerwcu (średnio 1,57 mkg/l), a najwięcej wody pobrane w sierpniu (średnio 2,01 mkg/l).

Zawartość cynku waha się w granicach 5,5—30 mkg/l. Najmniej jest go w wodach pobranych w czerwcu (7,88 mkg), a najwięcej w wodach pobranych w sierpniu (13,76 mkg).

Z mikroelementów wody drenowe zawierają najwięcej manganu, potem cynku, miedzi, niklu, a najmniej molibdenu. Największe wahania wykazuje mangan (80—800 mkg, czyli 1000%), a najmniejsze wahania wykazuje nikiel (1,35—2,5, czyli 185%).

Praca zawiera na razie jednoroczne wyniki badań i dlatego nie można wyciągnąć zbyt wielu wniosków z uzyskanych wyników.

#### LITERATURA

- [1] Erdey L., Gegus E., Kocsis E.: Spektroanalise von Lösungen unter Anwendung von durchbohrten Elektroden. A. Chem. Hung., 7, 1955.
- [2] Pohl F. A.: Methoden für spektrochemische Spurenanalyse von Wässern. Z. Annal. Chem., 241, 1953.
- [3] Sokółow I. J.: Metodическое руководство по опрeделению микроэлементов в поводных водах про поискah рудных местопоздлений. Москва 1961.

А. ЧЕКАЛЬСКИ, З. КОЦЯЛКОВСКИ

#### СОДЕРЖАНИЕ В ДРЕНАЖНЫХ ВОДАХ НЕКОТОРЫХ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ

Кафедра Агрoхимии Познаньской Сельскохозяйственной Академии

#### Резюме

Целью работы было накопление данных для количественной оценки вымывания питательных веществ из различных типов почв. Образцы дренажных вод были взяты в 14 местностях 4-кратно в году.

Анализ проведено спектрографом ИСП-22 после предварительного обогащения по методу Похла.

Обнаружено следующее содержание веществ в 1 л дренажных вод:  $P_2O_5$  0,25 — 1,20 мг,  $K_2O$  1,5 — 25 мг,  $Na_2O$  6,0 — 60 мг,  $CaO$  80 — 300 мг,  $Cu$  0,8 — 6,5 микрограмма,  $Mo$  0,05 — 0,32 мкг,  $Mn$  80 — 800 мкг,  $Ni$  1,35 — 2,5 мкг; рН исследуемых вод 7,7 — 8,3.

Исследования продолжаются.

A. CZEKALSKI, Z. KOCIAŁKOWSKI

SPECTROANALYTIC DETERMINATION OF MACRO- AND TRACE ELEMENTS  
CONTENT IN DRAINAGE WATERS

Chair of Agrochemistry, College of Agriculture Poznań

Summary

The aim of this study was to obtain material for elucidation of the washout of nutrients from various kind.

Water samples were taken from 14 different sites at different intervals (4 times a year).

After enrichment of the samples with Pohl's method they were analyzed with a spectrograph of medium dispersion (ISP-22).

The following values were obtained: pH 7,7—8,3;  $P_2O_5$  0.25—1.20 mg/l 1 water;  $K_2O$  1.5—25 mg;  $Na_2O$  6.0—60 mg; CaO 80—300 mg; Cu 0.8—6.5 mkg/l 1 w.; Mo 0.05—0.32 mkg; Mn 80—800 mkg; Ni 1.35—2.5 mkg; Zn 5.5—30 mkg 1 1 w.

Highest values were observed in the summer months (August). The investigations are being continued.