ROCZNIKI GLEBOZNAWCZE TOM LII, NR 3/4 WARSZAWA 2001: 53–60

EWA STANISŁAWSKA-GLUBIAK, HUBERT GEMBARZEWSKI,
STANISŁAW WRÓBEL

WYZNACZENIE LICZB GRANICZNYCH TOKSYCZNEJ DLA ROŚLIN ZAWARTOŚCI W GLEBIE CYNKU ROZPUSZCZALNEGO w 1 mol HCl · dm^{-3}

CRITICAL VALUES OF PHYTOTOXIC SOIL ZINC EXTRACTED with 1 mol HCl· dm^{-3}

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa,
Zakład Technik Uprawy Roli i Nawożenia we Wrocławiu

Abstract: The aim of the study was to determine critical values of toxic for plants zinc concentration in soil. The 1 mol HCl· dm^{-3} extractor is commonly used in the Agrochemical Stations analytical practice for micronutrient fertilization need evaluation. The two-factorial strict experiments were carried out in concrete-wall microplots on very light and medium soils. Winter wheat was used as the test crop. An effect of increasing doses of Zn on the background of different soil reaction levels was tested in the experiments. Regression equations were developed to describe the relation between crop yields and soluble zinc concentration in soil. On the basis of the formulas critical values of the phytotoxic zinc concentration in soil were computed. It was stated that the limiting values depended both on agronomic category and reaction of soil.

Słowa kluczowe: cynk rozpuszczalny, gleba, zawartość toksyczna

Key words: soluble zinc, soil, toxic concentration

WSTĘP

Stan zanieczyszczenia środowiska glebowego metalami ciężkimi określany jest zazwyczaj na podstawie całkowitej zawartości pierwiastków w glebie. Na zawartościach form całkowitych opiera się również klasyfikacja zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi opracowana przez Kabatę-Pendias i in. [1993]. Terelak i in. [1995] stwierdzili, że według tej klasyfikacji w kraju mamy 10% gleb o podwyższonej

zawartości cynku (I. stopień zanieczyszczenia) oraz 1% gleb lekko zanieczyszczonych tym pierwiastkiem (II. stopień zanieczyszczenia). Gleby o podwyższonej zawartości pierwiastka zależnie od składu granulometrycznego oraz odczynu zawierają nie więcej jak 100–300 mg Zn · kg^{-1}.

Wydaje się jednak, że do oceny toksycznego poziomu cynku w glebie takie kryterium ma charakter zbyt ogólny. Tylko niewielka bowiem część z całkowitej puli glebowej pierwiastka jest przyswajana przez rośliny. Stopień przyswajalności cynku jest bardzo różny i zależy od niektórych właściwości gleby, jak na przykład składu granulometrycznego czy zawartości materii organicznej. Dostępność tego metalu dla roślin zależy jednak głównie od odczynu gleby, który może podlegać znacznym zmianom wskutek np. kwaśnych deszczów, stosowania nawozów fizjologicznie kwaśnych czy też odkwaszania gleby. Całkowita zawartość pierwiastka w glebie może więc informować raczej o jego potencjalnej, a nie aktualnej toksyczności. Celem autorów niniejszej pracy było wyznaczenie toksycznej dla roślin zawartości cynku w glebie przy użyciu rutynowo stosowanej w Stacji Chemiczno-Rolniczej metody ekstrakcji przyswajalnych dla roślin form mikroelementów. Oznaczeń tych dokonuje się we wspólnym wyciągu 1 mol HCl · dm^{-3} na potrzeby doradztwa nawozowego. Nie ma natomiast kryteriów oceny na potrzeby ochrony środowiska. Istotną przewagą wszelkich metod ekstrakcyjnych nad oznaczeniami zawartości całkowitych jest znacznie niższy koszt i prostota analiz. Dotyczy to szczególnie tak mało skomplikowanej metody, jak ekstrakcja roztworem 1 mol HCl · dm^{-3}. Zawartości cynku w glebie ekstrahowane tym roztworem, toksyczne dla koniczyny i buraka cukrowego podają Gembarzewski i Korzeniowska [1989]. Są one wyliczone pod kątem pogorszenia wartości paszowej tych roślin wskutek nadmiaru cynku. Według Sauerbecka [1982] zawartość Zn w różnych roślinach toksyczna dla nich samych wynosi 150–200 mg · kg^{-1} s. m., zaś wg cytowanych przez niego prac Underwooda i Chaney'a toksyczna dla zwierząt jest dopiero koncentracja 500 mg Zn · kg^{-1} s. m. Podobne dane zawiera praca Palatzky'ego i Bergmanna [1979]. Sauerbeck [1982] podaje również, że cynk należy do tych pierwiastków, których nadmiar w glebie najpierw odbija się niekorzystnie na wzroście i plonowaniu roślin, a dopiero przy znacznie większej zawartości powoduje skażenie rośliny jako paszy lub żywności. Stąd też niniejsze badania miały na celu wyznaczenie toksycznych zawartości rozpuszczalnej formy cynku, przy których następuje obniżka plonów roślin uprawnych.

MATERIAŁ I METODY

Przeprowadzono dwa doświadczenia ścisłe: jedno na glebie bardzo lekkiej, drugie, dwuletnie, na glebie średniej. Obetonowane mikropoletka o powierzchni 1 m^2 wypełniono glebą do głębokości 60 cm w sposób odpowiadający warstwom profilu odpowiednio gleby płowej i gleby brunatnej. Doświadczenia założono w układzie dwuczynnikowym. Pierwszym czynnikiem był poziom wapnowania, który zastosowano w celu zróżnicowania odczynu gleby, drugi czynnik stanowiła dawka cynku.

W doświadczeniu na glebie bardzo lekkiej (tab.1) poziomy czynnika pierwszego były następujące: a_1 – bez wapna, a_2 – wapno tlenkowe wg 1 Hh, a_3 – dolomit wg 1 Hh. Dawki cynku, zastosowane jednorazowo przedsiewnie w formie siarczanu cynkowego, na każdym poziomie czynnika pierwszego były następujące: Zn_1 – 0, Zn_2 – 15, Zn_3 – 45 i Zn_4 – 135 kg Zn · ha^{-1}. Rośliną testową była pszenica ozima. W

TABELA 1. Niektóre właściwości fizykochemiczne gleb
TABLE 1. Some physical-chemical properties of soils

Doświadczenie Experiment	Typ gleby Soil type	Zawartość frakcji o średnicy w mm [%] Content of fraction of diameter in mm [%]			C_{org} [%]	Skład granulomet. Granulometric composition	pH_{KCl}
		0,1–0,02	<0,02	<0,002			
Na glebie b. lekkiej On very light soil	Płowa Lessive	25	10	6	0,67	Piasek słabo gliniasty Slightly loamy sand	3,9
Na glebie średniej On medium soil	Brunatna Brown	18	22	7	1,00	Glina piaszczysta Sandy loam	5,6

doświadczeniu dwuletnim na glebie średniej (tab.1) dawki wapna w formie tlenkowej były następujące: a_1 – 0, a_2 – 1 t, a_3 – 2 t i a_4 – 3 t CaO · ha^{-1}. Zastosowanie takich poziomów wapnowania, odmiennych niż w pierwszym doświadczeniu, miało na celu wyraźniejsze zróżnicowanie odczynu gleby, także do pH > 7,0 oraz zwiększenie buforowości gleby wobec zakwaszającego wpływu nawozów mineralnych. Okazało się jednak, że konieczne było ogólne obniżenie pH gleby o około 1 jednostkę. W drugim roku zastosowano dawkę siarki wg zaleceń Tisdale i in. [1985]. Na obiekcie kontrolnym średnie pH wyniosło 5,30, zaś na maksymalnej dawce siarczanu cynku – 4,70.

W pierwszym roku badań zastosowano następujące dawki cynku: Zn_1 – 0, Zn_2 – 50, Zn_3 – 100 i Zn_4 – 300 kg Zn · ha^{-1}. Zawartość wyjściowa cynku rozpuszczalnego w 1 mol HCl · dm^{-3} wynosiła 11,7 mg · kg^{-1} gleby, a więc kształtowała się na poziomie średnim. Ponieważ efekt toksyczny cynku okazał się stosunkowo słaby, w drugim roku dawki zostały podwojone, co łącznie dało: 0 – 150 – 300 – 900 kg Zn · ha^{-1}. Przez dwa kolejne lata uprawiano pszenicę jarą. Każdego roku po zbiorach roślin pobierano próbki glebowe i oznaczano w nich pH gleby oraz zawartość cynku rozpuszczalnego w roztworze 1 mol HCl · dm^{-3}.

Wyniki plonowania opracowywano testem F Snedecora oraz testem Tukeya, a następnie metodą regresji wielokrotnej krokowej przy użyciu programu komputerowego Statgraphics w wersji „7plus". Zależność między plonem roślin a zawartością rozpuszczalnej formy cynku w glebie z uwzględnieniem pH gleby ujęto w równania, na których podstawie wyliczono liczby graniczne toksycznej dla roślin zawartości cynku w glebie.

Jako kryterium toksyczności przyjęto 10-procentowy spadek plonu w stosunku do obiektu kontrolnego bez nawożenia cynkiem lub w przypadku gleby średniej do obiektu z maksymalnym plonem. Uznano bowiem, że taka obniżka plonu ma już pewne znaczenie ekonomiczne. W badaniach zagranicznych [Tisdale i in. 1985, Finck1982] obniżki na podobnym poziomie (5–10%) traktowane są jako istotne.

WYNIKI I DYSKUSJA

W doświadczeniu na glebie bardzo lekkiej, na obiektach niewapnowanych, stwierdzono istotną statystycznie obniżkę plonów ziarna na najwyższej dawce cynku (tab. 2). Plon był tu o ponad 60% niższy niż na obiekcie kontrolnym bez nawożenia cynkiem. Na glebie wapnowanej obniżka wystąpiła również tylko na najwyższej dawce cynku, ale była łagodniejsza i wynosiła 35% w odniesieniu do tego samego obiektu kontrolnego. Na glebie nawożonej dolomitem pszenica plonowała niżej na dawkach 45 oraz 135 kg Zn · ha^{-1} o około 20 i 60%.

Plony ziarna, jak również odpowiadające im wyniki dotyczące pH gleby oraz zawartości w niej rozpuszczalnej formy cynku zostały ujęte w następującą zależność funkcyjną:

$$y = 3{,}97\ pH - 2{,}51\ Zn + 113{,}4 \qquad R^2 = 0{,}720 \qquad (1)$$

gdzie: y – plon względny w % plonu kontrolnego,
Zn – zawartość w glebie cynku rozpuszczalnego w wyciągu 1 mol HCl · dm^{-3}.

Uwzględniając przyjęty 10-procentowy spadek plonu jako wynik toksycznego działania cynku na rośliny, za zmienną y podstawiono wartość 90. Po odpowiednim przekształceniu równania ze względu na zmienną „Zn" wyliczono dla poszczególnych zakresów pH gleby liczby graniczne toksycznej dla roślin zawartości cynku w glebie (tab. 4).

W doświadczeniu na glebie średniej, w I roku badań plony ziarna wzrastały na kolejnych dwóch dawkach cynku niezależnie od poziomu wapnowania (tab. 3). Przyczyną wzrostu plonów w wyniku nawożenia cynkiem była niska zawartość tego pierwiastka w roślinie, mimo że w glebie kształtowała się na poziomie średnim. Koncentracja cynku w liściach pszenicy wynosiła 21 mg Zn · kg^{-1}, podczas gdy zawartość optymalna powinna mieścić się w zakresie 25–70 mg Zn · kg^{-1} [Bergmann 1986]. Obniżenie plonów nastąpiło dopiero przy dawce 300 kg Zn · ha^{-1}, aczkolwiek nie poniżej poziomu uzyskanego na obiekcie bez nawożenia cynkiem.

Zależność między wysokością plonów ziarna a zawartością w glebie rozpuszczalnej formy cynku, przy uwzględnieniu jej odczynu wyrażonego wartością pH, została opisana następującym równaniem:

TABELA 2. Plony ziarna pszenicy [kg· m^{-2}] w doświadczeniu na glebie bardzo lekkiej
TABLE 2. Yields of wheat grain from experiment on very light soil [kg·m^{-2}]

Obiekty – Treatment [kg Zn · ha^{-1}]	Bez wapna Without lime	Wapno Lime	Dolomit Dolomite
Zn_1 – 0	$0{,}59^{bc}$	$0{,}69^{b}$	$0{,}67^{c}$
Zn_2 – 15	$0{,}68^{c}$	$0{,}70^{b}$	$0{,}66^{c}$
Zn_3 – 45	$0{,}54^{b}$	$0{,}66^{b}$	$0{,}47^{b}$
Zn_4 – 135	$0{,}23^{a}$	$0{,}38^{a}$	$0{,}23^{a}$
NIR;$LSD_{\alpha=0,05}$	0,11	0,11	0,11

Plony oznaczone tą samą literą są statystycznie równorzędne w świetle testu Tukey'a
Yields marked with the same letter are statistically equal according to Tuckeys test.

TABELA 3. Plony ziarna pszenicy [kg·m^{-2}] w doświadczeniu na glebie średniej
TABLE 3. Yields of wheat grain from experiment on medium soil [kg·m^{-2}]

Obiekty Treatment	Bez wapna Without lime		Dawka CaO [t · ha^{-1}] – Dose of CaO [t · ha^{-1}]					
			1		2		3	
	I rok – I year	II rok II year	I rok I year	II rok II year	I rok I year	II rok II year	I rok I year	II rok II year
Zn_1	0,41^{a}	0,27^{c}	0,42^{a}	0,28^{c}	0,44^{a}	0,32^{c}	0,44^{a}	0,33^{c}
Zn_2	0,42^{a}	0,27^{c}	0,45^{c}	0,28^{c}	0,46^{b}	0,30^{bc}	0,46^{b}	0,32^{bc}
Zn_3	0,44^{b}	0,22^{b}	0,46^{c}	0,23^{b}	0,46^{b}	0.28^{b}	0,46^{b}	0,30^{b}
Zn_4	0,42^{a}	0,12^{a}	0,44^{b}	0,14^{a}	0,45^{ab}	0,20^{a}	0,45^{ab}	0,27^{a}
$NIR_{\alpha=0.05}$ $LSD_{\alpha=0.05}$	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02

Plony oznaczone tą samą literą są statystycznie równorzędne w świetle testu Tukey'a.
Yields marked with the same letter are statistically equal according to Tuckeys test.

$$y = 0{,}179 + 0{,}0190\ pH - 0{,}00130\ Zn + 0{,}05506\ LnZn \qquad R^2 = 0{,}870 \qquad (2)$$

gdzie: y – plon w kg · m^{-2},
Zn – zawartość w glebie cynku rozpuszczalnego w wyciągu 1 mol HCl · dm^{-3}.

W II roku badań, po zastosowaniu podwójnych dawek cynku, istotne obniżenie plonów o 19% nastąpiło przy dawce 300 kg Zn · ha^{-1} (Zn_3). Najwyższa dawka tego pierwiastka obniżyła plon ziarna o 56% w stosunku do plonu z obiektu kontrolnego. Na glebie wapnowanej, przy wyższym pH szkodliwe działanie cynku na wysokość plonów zostało w pewnym stopniu ograniczone. Zależność tę opisuje następujące równanie:

TABELA 4. Zawartości w glebie cynku rozpuszczalnego w 1 mol HCl · dm^{-3}, przy których nastąpiła 10% obniżka plonów ziarna pszenicy [mg Zn· kg^{-1} gleby]
TABLE 4. Zinc soluble in 1 mol HCl · dm^{-3} concentrations in soil which caused 10% wheat grain yields decrease [mg Zn · kg^{-1} of soil]

Doświadczenie Experiment	pH_{KCl} gleby – pH_{KCl} of soil			
	<4,5	5,0	6,0	7,0
Gleba bardzo lekka (1) Very light soil (1)	16	17	19	20
Gleba średnia Medium soil I rok – I year (2)	67	85	110	130
Gleba średnia Medium soil II rok – II year (3)	63	89	120	157

TABELA 5. Liczby graniczne toksycznej dla roślin zawartości w glebie cynku oznaczonego w roztworze 1 mol HCl · dm^{-3} [mg Zn · kg^{-1} gleby]
TABLE 5. Critical phytotoxic values of soil zinc extracted with 1 mol HCl · dm^{-3} [mg Zn · kg^{-1} of soil]

Kategoria agronomiczna gleby Agronomic category of soil	pH_{KCl} gleby – pH_{KCl} of soil			
	<4,5	5,0	6,0	7,0
Gleba bardzo lekka Very light soil	16	17	19	20
Gleba lekka Light soil	41	52	67	82
Gleba średnia Medium soil	65	87	115	144

$$y = 0{,}2471 + 0{,}001092\ pH^2 - 0{,}000385\ Zn \qquad R^2 = 0{,}866 \qquad (3)$$

gdzie: y – plon [kg · m^{-2}],
Zn – zawartość w glebie cynku rozpuszczalnego w wyciągu 1 mol HCl · dm^{-3}.

Zawartości cynku, przy których nastąpiła 10-procentowa obniżka plonów ziarna pszenicy, wyliczone na podstawie równań z obu lat badań podano w tabeli 4.

W dalszej kolejności wyliczono wartości średnie z obu lat badań, traktując je jako właściwe liczby graniczne dla gleby średniej. Następnie, przy pomocy interpolacji danych uzyskanych dla gleby bardzo lekkiej i średniej wyliczono również liczby graniczne prawdopodobne dla gleby lekkiej (tab. 5).

W niniejszych badaniach uzyskano równania odrębne dla gleb o różnej kategorii agronomicznej, opisujące wpływ zawartości w glebie formy cynku rozpuszczalnej w roztworze 1 mol HCl · dm^{-3} na wysokość plonów pszenicy w zależności od pH gleby. Znaczenie pH dla dostępności metali ciężkich dla roślin podkreśla wielu badaczy, m.in. Kabata-Pendias i Pendias [1999], Palatzky i Bergmann [1979] i inni. Uzyskane prawidłowości są zgodne z wynikami badań Macheletta i in. [1996] oraz Zaunera i in. [1999], którzy opracowali podobne równania dla różnych gleb i szeregu metali ciężkich, m.in. cynku, na podstawie wyników doświadczenia z różnymi dawkami rozpuszczalnych soli badanych pierwiastków lub wyniki ekstrakcji z próbek glebowych. Równania te nie są liniowe, lecz mają charakter bardziej skomplikowany. Autorzy ci badali roztwory ekstrakcyjne inne niż 1 mol HCl · dm^{-3}.

W Hesji [Schwermetallbericht 1986] w RFN stosowano ekstrakcję roztworem 2 mol HCl · dm^{-3} jako alternatywę oznaczeń zawartości całkowitej pierwiastków w glebie (As, Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Zn). Podobnie w Czechosłowacji służby ochrony środowiska stosowały ten roztwór w celach diagnostycznych [Adamus, Kozłowska 1979]. Można więc wysunąć postulat dalszych badań nad opracowaniem granic toksyczności dla innych metali ciężkich ekstrahowanych roztworem 1 mol HCl · dm^{-3}, który w Polsce jest rutynowo stosowany przez Stację Chemiczno-Rolniczą do oznaczeń zawartości mikroelementów w glebie.

WNIOSKI

1. Stwierdzono zależność, o wysokim współczynniku determinacji, między wysokością plonów ziarna pszenicy a zawartością w glebie rozpuszczalnej formy cynku ekstrahowanej roztworem 1 mol HCl · dm^{-3}. Zależność ta modyfikowana była odczynem gleby.
2. Wyznaczone liczby graniczne toksycznej zawartości cynku w glebie, przy których nastąpiło obniżenie plonów roślin, zależą od kategorii agronomicznej oraz wartości pH gleby.
3. Granica toksyczności cynku dla gleb bardzo lekkich kształtuje się na poziomie ok. 20 mg Zn · kg^{-1}, a dla średnich, w zależności od pH, od 65 do 140 mg Zn · kg^{-1}. Dla gleb lekkich przyjęto wartości pośrednie w zakresie od 40 do 80 mg Zn · kg^{-1}.
4. Wysokie współczynniki determinacji równań uzyskanych przy wyznaczaniu nadmiarów cynku w glebie przy zastosowaniu ekstrakcji tego pierwiastka roztworem 1 mol HCl · dm^{-3} pozwalają przypuszczać, że zastosowaną metodą można wyznaczyć liczby graniczne nadmiarów innych mikroelementów, zwłaszcza zaliczanych do metali ciężkich.

LITERATURA

ADAMUS M., KOZŁOWSKA H. 1979: Zestawienie tabelaryczne metod ekstrakcji mikroelementów z gleby w krajach RWPG. Maszynopis, IUNG COMN, Wrocław.

BERGMANN W. 1986: Farbatlas Ernärungsstörungen bei Kulturpflanzen, VEB Gustav Fischer Verlag, 306 ss.

FINCK A. 1982: Fertilizers and fertilization. Verlag Chemie. Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 438 ss.

GEMBARZEWSKI H., KORZENIOWSKA J. 1989: Optymalna i dopuszczalna zawartość rozpuszczalnego cynku w glebie. *Roczn. Gleb.* **40**, 4: 145–151.

KABATA PENDIAS A., PENDIAS H. 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 1–398.

KABATA PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., TERELAK H., WITEK T. 1993: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. wyd. IUNG Puławy, P (53): 1–20.

MACHELETT B., GRÜN M., BERGMANN H. 1996: Schwermetallaufnahme von Narungspflanzen in Abhängigheit vom pH-Wert des Bodens, Kurzfassungen der Vorträge 108. VDLUFA-Kongress in Trier Sekundärrohstoffe im Stoffkreislauf der Landwirtschaft: 212.

PALATZKY A., BERGMANN W. 1979: Beitrag zur Reduzierung von Zink-Überschußschau auf einem mit Zink kontaminierten Boden. *Arch. Phytopatol. Pflanzenschutz*, Berlin, **15**, 2: 131–141.

SAUERBECK D. 1982: Welche Schwermetallgehalte im Pflanzen dürfen nicht überschritten werden, um Wachstums beeinträchtigungen zu vermeiden? Kongressband 1982. Sonderheft 39. D.D. Sauerländers Verlag, Frankfurt am Mein: 108–129.

SCHWERMETALLBERICHT. 1986: Die kleine Hessen- Biothek, Erkenntnisse- Einblicke, 41 ss.

TERELAK. H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZYŃSKA K. 1995: Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz ich zanieczyszczenie tymi składnikami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, **418**: 45–60.

TISDALE S. L., NELSON W. L., BEATON J.D. 1985: Soil fertility and fertilizers. Collier Macmillan Pub. Comp. New York, London. I-th ed. 754 ss.

ZAUNER G., MONN L., STAHR K., 1999: Mobile und Gesamt-Schwermetallgehalte in Böden – Ein Vergleich von Bewertungsmastäben, Kurzfassungen der Vorträge 111. VDLUFA- Kongress in Halle/Salle, Richtwerte, Vorsorgewerte und Grenzwerte-Bedeutung für Landwirtschaft, Ernährung und Umwelt, 112.

Praca wpłynęła do redakcji w maju 2001 r.

Adres autora: dr Ewa Stanisławska-Glubiak
Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa,
Zakład Technik Uprawy Roli i Nawożenia we Wrocławiu,
Plac Św. Macieja 5, 50-244 Wrocław