

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 12

rok 1974

**ZASTOSOWANIE ANALIZY SPEKTRALNEJ
W BADANIACH ROLNICZYCH
MATERIAŁY II LUBELSKIEGO KONWERSATORIUM
28 i 29 STYCZNIA 1974**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

12

WROCŁAW • WARSZAWA • KRAKÓW • GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

12

ZASTOSOWANIE ANALIZY SPEKTRALNEJ W BADANIACH ROLNICZYCH

MATERIAŁY II LUBELSKIEGO KONWERSATORIUM
28 i 29 STYCZNIA 1974

WROCŁAW • WARSZAWA • KRAKÓW • GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1974

Komitet Redakcyjny
BOGDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował: ZYGMUNT ZIEMKA

Redaktor: KAZIMIERZ ROSIAK

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich-Wydawnictwo. Wrocław 1974.
Nakład: 550 egz. Objętość: ark. wyd. 7,90, ark. druk. 8,50.
Papier offset. kl. III, 70 g, 61 x 86. Wykonano w sierpniu 1974.
Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam. 229 74 - P-14 Cena zł 25.-

W S T Ę P

W dniach 28 i 29 stycznia 1974 roku odbyło się w Lublinie II Konwersatorium Analizy Spektralnej poświęcone zastosowaniu analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Organizatorami tego Konwersatorium była Podkomisja Analitycznej Spektrometrii Atomowej, Akademia Rolnicza w Lublinie oraz Zakład Agrofizyki PAN w Lublinie.

Konwersatorium miało na celu dać przegląd oraz ocenę zastosowania w polskich placówkach rolniczych metod spektrograficznych. Stanowiło ono jeden z elementów realizacji tematyki badań w problemie węglowym 09.1.9 koordynowanym przez IUNG.

Program obejmował wygłoszenie 11 doniesień na temat zastosowań spektralnej analizy emisyjnej i absorpcyjnej w badaniach gleb, roślin, nawozów, zwierząt oraz produktów spożywczych.

W zakresie spektralnej analizy emisyjnej stosuje się w placówkach rolniczych najczęściej spektrografy średniej i rzadziej dużej dyspersji oraz wzbudzanie próbek z kraterków elektrod grafitowych w łuku lub iskrze. Do analiz ilościowych pierwiastków śladowych używane są wzorce syntetyczne sporządzane na podłożach o składzie zbliżonym do badanych materiałów lub analizowane próbki przy metodzie dodatków. Choć precyzja oznaczeń jest dobra /błąd około 10 %/ to dokładność metody, w porównaniu do metod klasycznych nie zawsze jest zadowalająca. Porównawczy charakter oznaczeń materiałów rolniczych nie wymaga jednak idealnej dokładności pomiarów. Takie zalety natomiast jak możliwość seryjnych oznaczeń wielu pierwiastków równocześnie /K, Na, Ca, Mg, P, Al, B, Pb, Mn, V, Cu, Zn, Ni, Co, Sr, Cr, Ba, Mo, Fe/ w niewielkich odważkach próbek czyni tą metodę niezwykle przydatną w badaniach materiałów rolniczych. Metoda spektralnej analizy emisyjnej jest na szeroką skalę stosowana w ośrodku lubelskim, a ponadto jest w użyciu w Akademii Rolniczej we Wrocławiu i w Szczecinie oraz Instytucie Badawczym Leśnictwa w Sękocinie.

Metoda ta znalazła duże zastosowanie w badaniach skażeń rolniczej przestrzeni produkcyjnej oraz w badaniach wpływu zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków w roślinach uprawnych. Przeprowadzone na szeroką skalę przez R. Turskiego i współautorów oznaczenia na terenie Miasteczka Śląskiego i miasta Lublina pozwoliły określić akumulację pierwiastków metali ciężkich /Pb, Zn, Cu/ w glebach oraz w roślinach uprawnych i wskaźnikowych. Prace Dobrzańskiego, Glinńskiego, Pasternaka, Roszyka, Wocławka i innych wyjaśniły wpływ procesów typologicznych przebiegających w glebach, erozji wodnej oraz użytkowania gleb na zawartość i rozmieszczenie w ich profilach pierwiastków śladowych. Określono również wielkość akumulacji metali ciężkich w osadach dennych niektórych stawów, jezior i rzek Polski. Interesujące wyniki uzyskano przy analizie pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach mechanicznych gleb.

Intensyfikacja rolnictwa, a szczególnie stosowane na szeroką skalę wapnowanie gleb kwaśnych, nawożenie wysokimi dawkami NPK oraz nawadnianie wywiera wpływ nie tylko na wielkość plonów roślin, ale i na ich jakość. Dzięki analizie spektralnej Gliniński i współautorzy wykazali, że wpływ tych zabiegów na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach uprawnych nie stwarza zagrożenia występowania w nich objawów niedoborowych lub toksycznych. Szczególnie przydatna okazała się analiza spektralna do badania zawartości pierwiastków śladowych w różnych stadiach rozwoju roślin uprawnych oraz w różnych ich częściach, jak też do określania wpływu warunków glebowych na pobieranie składników pokarmowych przez rośliny.

Istnieje możliwość zwiększenia przydatności spektralnej analizy emisyjnej w badaniach materiałów rolniczych poprzez adaptację lampy jarzeniowej do wzbudzania próbek. To nowe źródło wzbudzenia charakteryzuje się dużą wykrywalnością pierwiastków dochodzącą do 10^{-8} ppm, dobrą odtwarzalnością wyników, brakiem samoabsorpcji oraz ograniczeniem efektu matrycowego. Jest ono ponadto uniwersalne - nadaje się do analizy gleb, skał, nawozów, roślin i wód. Można przy jego pomocy oznaczać zarówno makro - jak i mikroelementy, metale i niemetale.

Spektralna analiza absorbcyjna jest stosunkowo nową techniką analityczną. W Polsce w badaniach rolniczych została po raz

pierwszy zastosowana przez Dumańskiego w 1963 roku, a obecnie coraz więcej ośrodków jest wyposażonych w spektroskopy atomowej absorpcji. Metoda oznacza się szczególnymi zaletami przy masowych oznaczeniach Mg i Zn, stając się aktualnie w tym zakresie metodą niezastąpioną. Można też oznaczać i inne pierwiastki niezbędne dla normalnego rozwoju roślin i zwierząt. W przypadku makroelementów oraz niektórych mikroelementów, jak: Fe, Mn, Zn i Cu oznaczenia przeprowadza się bezpośrednio w zmineralizowanym roztworze próbki, natomiast dla pozostałych mikroelementów stosuje się przeprowadzenie ich do fazy organicznej.

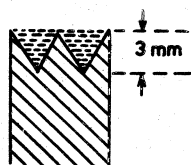
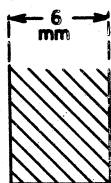
Oznaczenia przeprowadza się w próbkach roztworowych techniką płomieniową. Można też stosować do próbek, które w stanie naturalnym występują w postaci roztworu /krew, mleko, soki roślinne/ - technikę bezpłomieniową przy użyciu kuwet grafitowych.

Najbardziej zaawansowane, pod względem metodycznym, prace w zakresie zastosowania atomowej spektroskopii absorbcyjnej do badania gleb i roślin są w Instytucie Melioracji i Użytków Zielenych w Pałentach. Metoda ta jest również stosowana w Instytucie Zootechniki w Krakowie, w Instytucie Weterynaryjnym oraz w Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Należy nadmienić, że w spektroskopy absorpcji atomowej są wyposażone Wojewódzkie Stacje Chemiczno-Rolnicze.

J. Gliński, S. Baran, Z. Warda
Zakład Agrofizyki PAN,
Akademia Rolnicza
Lublin

WZBUDZANIE MATERIAŁÓW ROLNICZYCH W SPEKTRALNEJ ANALIZIE EMISYJNEJ

Materiały rolnicze /gleby, rośliny, nawozy, wody/ wzbudza-
ne są najczęściej z elektrod grafitowych w łuku elektrycznym /3/.



W ośrodku lubelskim stosowano przy seryjnych
oznaczeniach związanych z ochroną środowiska
rolniczego wzbudzenie próbek w stanie prosz-
ku z płytkich kraterów elektrod grafitowych
/ryc. 1/ w łuku przerywanym prądu zmiennego
lub w iskrze /tab. 1/.

Ryc. 1. Elektrody

Tabela 1. Warunki analizy spektralnej

Spektrograf	Zeiss Q-24, filtr 3-stopniowy
Szerokość szczeliny spektrografu	0,015 mm
System optyczny	3-soczewkowy, kolimator 30
Przerwa analityczna	4 mm i 1 mm ^{x/}
Czas ekspozycji	15 sek i 1/2 sek ^{x/}
Zródło wzbudzenia	łuk przerywany prądu zmiennego z generatora ABR-3, 9 A, 60 impul- sów/min., czas trwania impulsu 1/5 sek. iskra niesterowana z generatora Feussnera HFO-1, L- 0 mH, C=12
Ilość wzbudzonej próbki	10 - 15 mg
Elektrody	bezborowe Ringsdorff RW 003
Klisze	ORWO Blau-Rapid i Blau-Hart ^{x/} wywoływacz ORWO Ro-9, 1:20, temp. 20°C, czas 5 min.
Mikrofotometr	Zeiss
^{x/} wzbudzenie iskrowe	

Analiza gleb

Oznaczenia pierwiastków śladowych w glebach wykonywano w oparciu o wzorce syntetyczne, natomiast przy oznaczeniach makroelementów opierano się na próbkach gleb uprzednio przebadanych metodami chemicznymi.

Wzorce syntetyczne dla mineralnych gleb niewęglanowych sporządzano na podłożu o składzie: 62% SiO_2 / 1/2 SiO_2 - kwarc + 1/2 SiO_2 /, 20% Al_2O_3 , 5% Fe_2O_3 , 2% CaO , 2% MgO , 3,5% Na_2CO_3 , 3,5 % K_2SO_4 , 1% TiO_2 .

Do sporządzania podłoża używano odczynników spektralnie czystych. Wzorce sporządzano przez kolejne rozcieńczanie podłoża zawierającego największe stężenie pierwiastków śladowych, materiałem tego podłoża. Wewnętrzny wzorzec Pd dostarczano w graficie, z którym mieszano podłożo w stosunku 1 : 1. Skład wzorców dla gleb ubogich w pierwiastki śladowe /gleby wytworzone ze skał osadowych, magmowych kawaśnych/ podano w tabeli 2, natomiast dla gleb zasobnych w te pierwiastki /wytworzonych ze skał magmowych

Tabela 2. Stężenie w ppm pierwiastków śladowych we wzorcach gleb ubogich w te pierwiastki

Pierwias- tek	Próbki wzorcowe				
	1	2	3	4	5
B	3,125	6,25	12,5	25	50
Pb	2,5	5	10	20	40
Mn	50	100	200	400	800
V	5	10	20	40	80
Cu	3,125	6,25	12,5	25	50
Zn	12,5	25	50	100	200
Ni	3,125	6,25	12,5	25	50
Co	1,25	2,5	5	10	20
Sr	12,5	25	50	100	200
Cr	5	10	20	40	80
Ba	25	50	100	200	400
Pd			50		

zasadowych/ - w tabeli 3. Analizę próbek glebowych wykonywano mieszając je w stosunku 1:1 z grafitem zawierającym 100 ppm Pd i wzbudzając w warunkach identycznych jak wzorce. W ten sposób oznaczono 11 pierwiastków śladowych, używając następujących linii analitycznych: B 2497, Pb 2833, Mn 2949, V 3173, Zn 3345, Ni 3414, Co 3453, Sr 4077, Cr 4274, Ba 4554, oraz Pd 3421 Å.

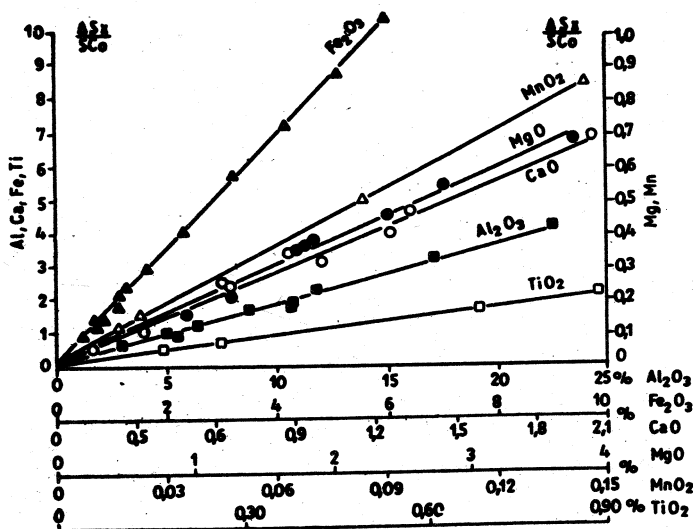
Tabela 3. Stężenie w ppm pierwiastków śladowych we wzorcach gleb zasobnych w te pierwiastki

Pier- wias- tek	Próbki wzorcowe					
	1	2	3	4	5	6
B	6,2	12,5	25	50	100	200
Pb	25	50	100	200	400	800
Mn	100	200	400	800	1600	3200
V	10	20	40	80	160	320
Cu	6,2	12,5	25	50	100	200
Zn	25	50	100	200	400	800
Ni	6,2	12,5	25	50	100	200
Co	2,5	5	10	20	40	80
Sr	25	50	100	200	400	800
Cr	10	20	40	80	160	320
Ba	25	50	100	200	400	800
Mo	50	100	200	400	800	1600
Pd				150		

Do oznaczeń makroelementów w glebach stosowano jako próbki wzorcowe gleby uprzednio przebadane chemicznie / 1/, uzyskując w badanych zakresach stężeń /tab. 4/ krzywe analityczne o przebiegach prostoliniowych /ryc. 2/. Probki gleb wysuszone w 105°C mieszano z 2% CoO jako wewnętrznym wzorcem i wzbudzano w iskrze. Jako linie analityczne stosowano: Al 3961 - Co 3453; Fe 2599 - Co 2583; Ca 3968 - Co 3453; Mg 2852 - Co 2583; Ti 3349 - Co 3453; Mn 2576 - Co 2583 Å.

Tabela 4. Zakres stężeń
oznaczanych pierwiastków

Składnik	Stężenia graniczne %
Al_2O_3	3 - 22
Fe_2O_3	1 - 6
CaO	0,1 - 2,2
MgO	0,5 - 3,2
MnO_2	0,006 - 0,140
TiO_2	0,005 - 0,850



Ryc. 2. Krzywe analityczne do oznaczania makroelementów w glebach

Analiza wód

Z roztworów /roztwory glebowe, wody deszczowe/ pobierano próbki w ilości 100 ml i odparowywano je na łaźni wodnej do ob-

jętości kilku ml. Odparowany roztwór przenoszono do tygla porcelanowego, do którego wcześniej odważono celulozę /typ DEAE - SS/ w ilości 100 mg dla analizy wody deszczowej i 250 mg dla roztworów glebowych.

Tygiel umieszczano w suszarce i odparowywano wodę najpierw w temperaturze 60-80°C, a potem w 105°C. Odważkę 50 mg suchej pozostałości mieszano w stosunku 1:1 z proszkiem grafitowym zawierającym 100 ppm Pd. Do oznaczeń ilościowych posługiwano się próbkami wzorcowymi stosowanymi w analizie roślin. Jako linii analitycznych używano: B 2496, Mn 2949, Pb 2833, Mo 3170, V 3183, Zn 3282, Cu 3272, Ni 3414, Co 3453, Sr 4077, Cr 4354, Ba 4554, Pd 3421 Å.

Analiza roślin

Wysuszone w 105°C próbki roślin spopielało na sucho w temperaturze 450°C. Popiół w ilości 50 mg mieszano w stosunku 1:1 z proszkiem grafitowym. Grafit zawierał wewnętrzny wzorzec - Pd w ilości 100 ppm. Do oznaczeń ilościowych 13 pierwiastków śladowych stosowano krzywe analityczne w układzie S-log C, uzyskane na podstawie 6 próbek wzorcowych /tab. 5/ sporządzonych na podłożu o składzie: 18% KH_2PO_4 , 15% K_2CO_3 , 8% Na_2CO_3 , 20% CaCO_3 i 20% SiO_2 . Podłoże to mieszano w stosunku 1:1 z proszkiem grafitowym zawierającym 100 ppm Pd. Brano pod uwagę następujące linie analityczne: B 2496, Fe 2599, Mn 2605, Pb 2833, Mo 3170, V 3183, Zn 3282, Cu 3272, Ni 3414, Co 3453, Sr 4077, Ba 4554, Cr 4274, Pd 3421 Å. Uzyskano precyzję oznaczeń w granicach 10% /2/.

Zawartość 6 makroelementów w roślinach oznaczano z tych samych ekspozycji, które wykonywano do oznaczeń pierwiastków śladowych. Jako wzorców użyto próbek syntetycznych o składzie podanym w tabeli 6. Pod uwagę brano następujące linie analityczne: K 3446, Na 3302, Ca 3158, Mg 2802, P 2553, Al 3082 Å.

Podsumowanie

Wykrywalność omówionych metod przedstawiona w tabeli 7 jest na ogół wystarczająca w badaniach większości materiałów rolni-

Tabela 5. Stężenie w ppm pierwiastków śladowych we wzorcach roślin

Pierwiastek	Próbki wzorcowe						Wzór związku
	1	2	3	4	5	6	
B	3,125	6,250	12,500	25,00	50,0	100	H_3BO_3
Ba	9,375	18,750	37,500	75,00	150,0	300	$Ba/NO_3/2$
Co	0,315	0,630	1,250	2,50	5,0	10	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
Cu	3,125	6,250	12,500	25,00	50,0	100	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Cr	1,560	3,125	6,250	12,50	25,0	50	Cr metaliczny
Fe	9,375	18,750	37,500	75,0	150,0	300	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Mn	9,375	18,750	37,500	75,0	150,0	300	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$
Mo	0,780	1,560	3,125	6,25	12,5	25	$NH_4/6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
Ni	0,780	1,560	3,125	6,25	12,5	25	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Pb	0,625	1,250	2,500	5,00	10,0	20	$Pb/NO_3/2$
Sr	1,560	3,125	6,250	12,50	25,0	50	$Sr/NO_3/2$
V	0,780	1,560	3,125	6,25	12,5	25	NH_4VO_3
Zn	1,560	3,125	6,250	12,50	25,0	50	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Pd							$NH_4/2PdCl_4$

50

Tabela 6. Stężenia makroelementów w próbkach wzorcowych w %.

Skład- nik	Próbka wzorcowa				
	I	II	III	IV	V
K ₂ O	30	10	15	45	20
Na ₂ O	10	5	2,5	15	20
CaO	15	22,5	30	7,5	10
MgO	10	5	2,5	15	7,5
SiO ₂	20	35	20	10	2,5
P ₂ O ₅	10	15	20	5	25
Al ₂ O ₃	5	7,5	10	2,5	15
Pd			50 ppm		

czych. W przypadku jednak niektórych pierwiastków, jak: Co, Mo, As i inne jest ona niewystarczająca.

Tabela 7. Wykrywalność pierwiastków śladowych przy wzbudzaniu łukowym.

Pierwiastek	Granica wykry- walności w ppm	Pierwiastek	Granica wykry- walności w ppm
B	1	Cu	1
Fe	10	Ni	1,5
Mn	5 - 10	Co	2
Pb	1	Sr	1,5
Mo	1	Ba	8 - 10
V	2	Cr	3
Zn	10		

Precyzja stosowanych metod jest dobra. Wyznaczone błędy z reguły nie przekraczają 10 %. Dokładność oznaczeń w odniesieniu do metod chemicznych jest na ogół zadawalająca, a szczególnie w badaniach porównawczych. Stwierdzone niezgodności są wynikiem "efektu matrycowego" oraz samoabsorpcji, których nie da się wyeliminować przy stosowanych źródłach wzbudzenia.

Takie zalety, jak możliwość szybkiego oznaczania wielu pierwiastków równocześnie, dobra precyzja oznaczeń oraz możliwość dokonywania oznaczeń w bardzo małych próbkach uczyniły wzbudzenia łukowe i iskrowe z elektrod grafitowych przydatne do badań stopnia zanieczyszczenia środowiska rolniczego, efektywności zabiegów związanych z ochroną tego środowiska oraz do badań wpływu naturalnych czynników środowiska życia roślin i zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków w różnych częściach roślin zbieranych w różnych stadiach ich rozwoju.

Godnym podkreślenia jest również możliwość dokonywania oznaczeń wielu pierwiastków, które innymi metodami niezwykle trudno dają się oznaczyć, jak: Zn, V, Cr, Sr i inne.

Piśmiennictwo

1. Gliński J., Stawiński J., Magierski J.: Determination of major elements in soils by spectral analysis. Pol. J. of Soil Sci. 1968, t. 1, nr 2.
2. Gliński J., Nowicki R.: The spectral analysis of plant material. Pol. J. of Soil Sci. 1971, t. 4, nr 2.
3. Materiały z konwersatorium poświęconego zastosowaniu analizy spektralnej do badania gleb i roślin. Lublin 1964. PWRiL, Warszawa 1964.

R. Turski, S. Baran, Z. Warda
Akademia Rolnicza
Lublin

ZASTOSOWANIE SPEKTRALNEJ ANALIZY EMISYJNEJ DO BADANIA ZANIECZYSZ- CZEN¹ ROLNICZEJ PRZESTRZENI PRODUKCYJNEJ

Wstęp

Zmiany w naturalnym środowisku powodowane przez wzrost intensywności gospodarczej człowieka były obserwowane od dawna, ale problem ochrony tego środowiska modnym stał się ostatnio. Przyczyną jest oczywiście wyjątkowo gwałtowny wzrost ingerencji człowieka w naturalne środowisko. Żywa dyskusja nad zagadnieniem wzrostu przewagi antropogenezy nad ewolucją naturalną wyszła na fale mody poza krąg kompetentnych zespołów ludzkich, stąd często propozycje w kwestii ochrony środowiska opierają się na szeregu nieporozumień i niezrozumień.

Nieporozumieniem najpoważniejszym jest globalne, a nie wybiórcze, traktowanie ochrony środowiska, przejawiające się w poglądzie niektórych przyrodników o absolutnej nieingerencji człowieka w środowisko naturalne. Jest to na szczęście pogląd coraz rzadszy. Obiektywnie należy przyznać, że na trwanie tego bardziej lub mniej skrajnie wyrażanego poglądu ma wpływ nieprzestrzeganie prawidłowości technologii, tak w przemyśle jak i w rolnictwie.

Drugim poważnym nieporozumieniem w kwestii ochrony środowiska jest brak prawidłowych proporcji między skrajnym poglądem przedstawionym wyżej, a jego przeciwieństwem wyrażającym się pojęciem - rekultywacja obszarów zdewastowanych.

Brak wyprofilowania poglądów w podniesionych kwestiach powoduje rozproszenie i żywość badań, stąd i częsta do zauważenia ich niemethodyczność, stawiająca pod znakiem zapytania możliwość wykorzystania uzyskanych wyników.

Zagadnienie ochrony rolniczej przestrzeni produkcyjnej jest zagadnieniem jeszcze bardziej złożonym niż traktowany całościowo

problem ochrony środowiska naturalnego. Wynika to stąd, że ochrona dotyczy obszaru już od dawna intensywnie penetrowanego przez człowieka z racji stosowania agrotechniki.

Najistotniejszym zaś jest to, że obszar ten pozostaje podstawowym źródłem surowców żywnościowych i zachwianie w nim równowagi biologicznej bardzo szybko odbija się w postaci obniżenia plonów lub pogorszenia jakości produktów pochodzenia rolniczego.

W związku z tym wyraźnie wyłaniają się 2 zagadnienia w ochronie rolniczej przestrzeni produkcyjnej.

Pierwszym jest kwestia ochrony mająca za cel nie obniżanie, a nawet podwyższenie ilości ogólnej masy surowcowej ze stojącej do dyspozycji rolnictwa przestrzeni produkcyjnej.

Drugim problemem jest kwestia ochrony jakości tej masy użytej czy to do bezpośredniego spożycia czy do przerobu przez przemysł rolniczo - spożywczy.

Pierwsze zagadnienie jest stosunkowo łatwiejsze do rozstrzygnięcia, ponieważ rozwiązanie jego posiada stare tradycje w rozwoju agrotechniki, nawożenia, rozwoju nauki o płodozmianie, a procesy antagonistyczne ujawniają się w makroskali przez co zauważalne są natychmiast. Do nich zalicza się zmniejszanie powierzchni produkcyjnej wskutek industrializacji i urbanizacji, erozja gleb, problem wody i jej jakości.

Część z przedstawionych zagadnień rozwiązać mogą prawidłowo podstawowe urządzenia rolne i rekultywacja mechaniczna oraz znane i rozpracowane naukowo zabiegi agrotechniczne i techniczne, jako że np. erozja jest aktualnie zagadnieniem prawidłowej technologii, a nie teoretycznym. Jedynie problem wody i jej jakość czeka na rozwiązanie.

Znacznie trudniejszym do rozwiązania i mniej teoretycznie rozpracowanym jest problem drugi. O jakości bowiem decydować mogą bardzo subtelne, niedostrzegalne zmiany w środowisku i w związku z tym niedoceniane. Szczególne znaczenie posiadają elementy środowiska, które wywołują skutki jakościowe, uzależnione od zmian ilościowych w mikroskali. Do nich należą mikroelementy, składniki gleb, regulatory procesów fizjologicznych roślin w określonych stężeniach. W nadmiarze, lub w określonych niewłaściwych proporcjach z innymi, oddziałują destrukcyjnie na samą roślinę, lub wpływają na niepełnowartościowość jej produktów.

Ze względu na to, że najdoskonalsze technologie stosowane w przemyśle, nie są w stanie całkowicie zahamować emisji mikroelementów, wokół pewnych zakładów może dojść do przekroczenia ich niebezpiecznych stężeń. Warto dodać, że w terenach zurbanizowanych emisja ich może być tym większa, że dotychczas np. w ciepłownictwie i opalaniu indywidualnym domów nie stosuje się prawie wogóle zabezpieczeń.

Charakterystyka badanego materiału, metodyka badań.

Badania zawartości mikroelementów w glebach i roślinach w obszarach wybitnie uprzemysłowionych wykonano w otoczeniu huty cynku na terenie Miasteczka Śląskiego.

Gleby badanego obszaru, wykorzystane jako użytki rolne głównie grunty orne, w przewadze reprezentują sobą bielicoziemy /gleby bielcowe/ i brunatnoziemy /gleby brunatne/ oraz na wychodniach wapieni triasowych wapniowcowe rędziny, natomiast w obniżeniach terenu - gleby pobagienne /czarne ziemie murszaste/.

Gleby bielcowe i brunatne w zasadzie nie różnią się istotnie od siebie, są one wytworzone z piasków słabo-gliniastych o zawartości części spławialnych w poziomach A_1 ; średnio od 5,5 do 7,5 %, części pyłowych średnio ok. 5 % i związków próchnicznych ok. 2 %. Gleby brunatne są jedynie nieznacznie mniej kwaśne /pH gleb brunatnych 5,2, bielcowych - 4,6/.

Skład mechaniczny poziomów A_1 rędzin pozwala zaliczyć je do grupy mechanicznej piasków gliniastych mocnych, lub glin lekkich silnie spiaszczonych /części spławialnych średnio - 19,8 %, o zawartości pyłu średnio 11 %, próchnicy 2,47 % i o pH ponad 6,0.

Czarne ziemie zostały wytworzone z piasków słabogliniastych /części spławialnych średnio 9,0 % i pyłowych 7,0 %/. Są bardzo kwaśne /pH 4,4/ i bogate w związki organiczne /6,7 %/ reprezentujące typ próchnicy torfowej.

Gleby obszaru badań na terenie miasta Lublina reprezentują sobą w obszarze silnie zurbanizowanym sztuczne gleby wytworzone z materiału lessowego i lessowatego. Na terenie słabiej zurbanizowanym są to gleby brunatnoziemne /brunatne/ wytworzone z typowych lessów, lub brunatne i płowe wytworzone z utworów lessowych.

Punkty badawcze w dolinie Bystrzycy zostały założone na glebach pobagiennych /czarne ziemie i gleby murszowe/. Gleby doliny Bystrzycy są bogate w substancję organiczną i obojętne lub lekko kwaśne. Pozostałe gleby są lekko kwaśne /pH ok. 6,0/ i zawierają ok. 2 % związków próchnicznych. Autorzy podjęli próbę ustalenia natężenia w środowisku akumulacji mikroelementów, których emisja związana jest z "życiem miejskim", a punkty badań umiejscowione w pobliżu głównych arterii komunikacyjnych miasta, oraz dzielnicach o różnym spodziewanym nasileniu emisji zanieczyszczeń.

Do badań w obszarze oddziaływań huty pobrano materiał glebowy i roślinny w różnych strefach skażeń różniących się odległością od źródła emisji. Ograniczono się do badań ziarna i słomy owsa oraz żyta zbieranego na zielono, a w badaniach lizometrycznych przyjęto jako roślinę wskaźnikową gorczycę ze względu na jej szybki wzrost.

Na obszarze Lublina pobierano próbki warzyw - upraw charakterystycznych w terenach zurbanizowanych. Jako uniwersalny wskaźnik przyswajalności mikroelementów wybrano tasznik /*Capsella bursa pastoris*/, chwast pospolity w każdym stanowisku.

Próbki z poszczególnych organów zwierząt doświadczalnych otrzymano z Instytutu Pracy i Higieny Wsi w Lublinie. Próbki pobrano z kości i wątroby jako organów akumulujących pewne mikroelementy.

Próbki glebowe, materiału roślinnego i zwierzęcego pobierano zgodnie z metodyką przewidzianą dla analizy wymienionego materiału analitycznego, uwzględniając specyfikę badań mikroelementów.

Do badań użyto spektrografu średniej dyspersji Q-24/2/ dokonując oznaczeń 13 pierwiastków śladowych, z których omówione zostaną tylko niektóre specyficzne dla określonego źródła skażeń /w otoczeniu huty Zn i Pb, a na obszarze Lublina Zn, Pb, Cu/.

Dane analiz o odpowiedniej liczebności, opracowano z zastosowaniem sprawdzianów matematycznych dążąc do znalezienia określonych, uzasadnionych przyrodniczo korelacji.

Zawartość mikroelementów w glebach i roślinach obszarów uprzemysłowionych i zurbanizowanych

Badanie gleb w rejonie huty cynku

Podstawowym zagadnieniem interesującym głównie agronoma-gleboznawcę jest szybkość oraz zasięg rozprzestrzeniania się emitowanych przez źródło zanieczyszczeń produktów emisji, w omawianym przykładzie Zn i Pb.

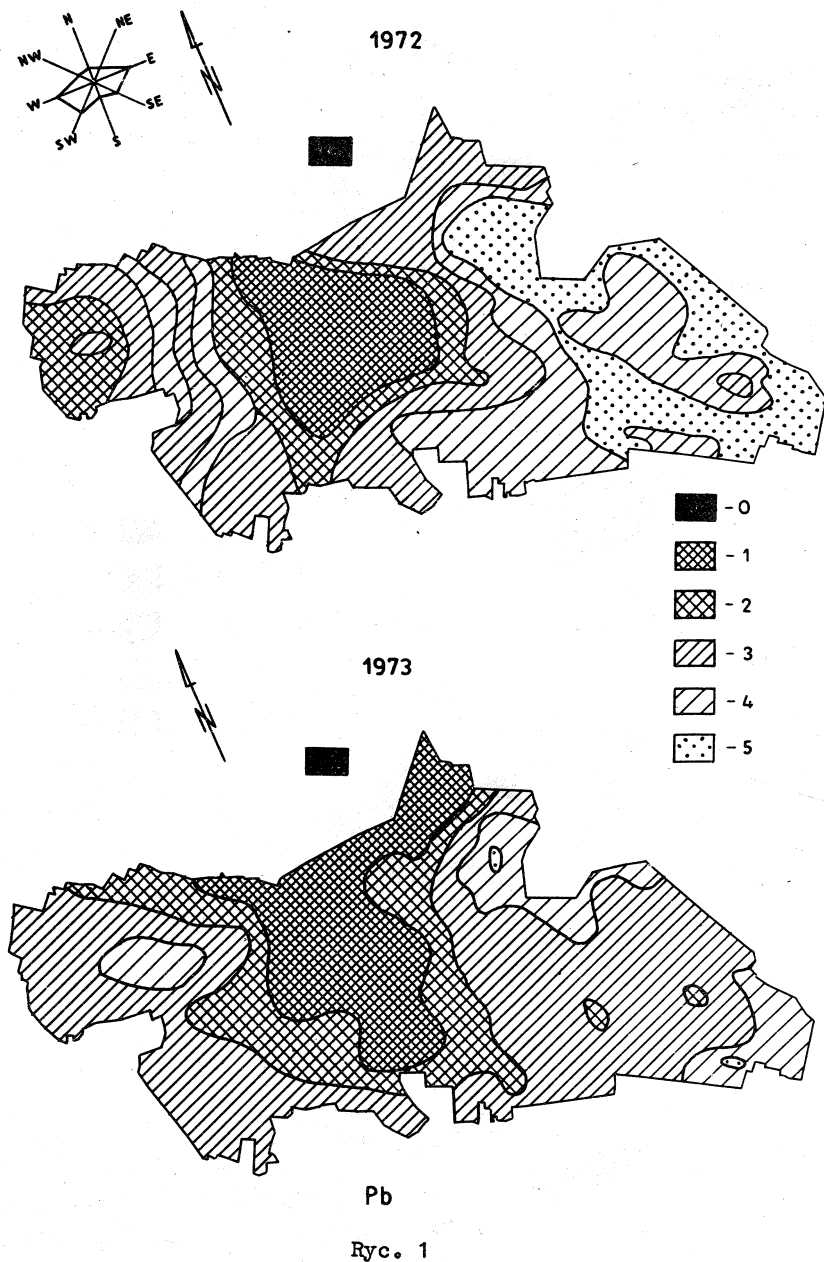
Otrzymane rezultaty wykonanych badań wykazały, że przy aktualnej technologii stosowanej w hucie proces ten, szczególnie w odniesieniu do poziomu A_1 , jest wyjątkowo szybki, nadszpodziewanie w stosunku do oczekiwanego, a uzasadnionego ciągłością emisji /ryc. 1-2/.

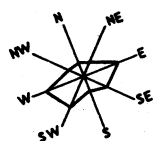
Teoretycznie sądzić by można, iż wielkość emisji i kierunek rozprzestrzeniania zależą od odległości od źródła emisji i różny wiatrów. Tezę tą popierają wyniki badań lizymetrycznych przeprowadzonych na modelowo przygotowanych utworach glebowych z materiału "czystego" wziętego spoza terenu badań /ryc. 3/ umieszczonego w lizymetrach w różnej odległości, zgodnie z ogólną tendencją kierunku wiatru.

Jednakże w analizowanym naturalnym materiale glebowym jedynie Pb wykazał ujemną istotną korelację między odległością a zawartością Pb w poziomie wierzchnim, czego nie udało się stwierdzić dla Zn. Zwiększenie się zawartości omawianych mikroelementów w glebach badanego obszaru zależy więc od szeregu innych przyczyn.

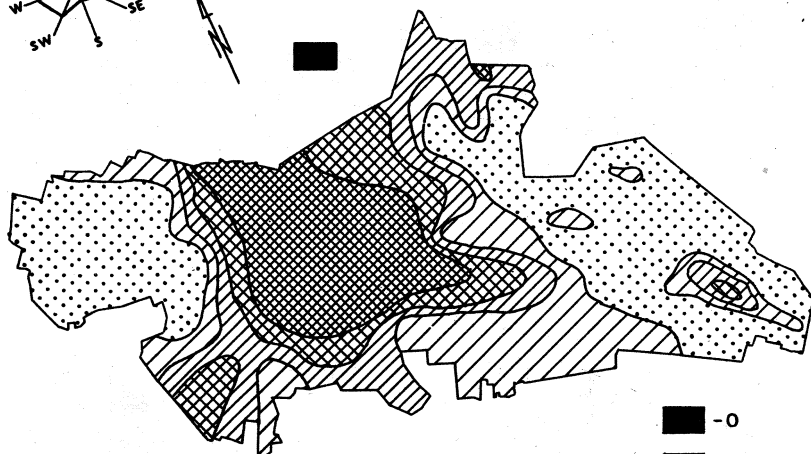
Szczególnie w odniesieniu do Zn, a w pewnej mierze i do Pb jedną z przyczyn jest fakt, iż na badanym obszarze znajduje się drugie źródło emisji tych pierwiastków. Jest to znacznie dłużej egzystujący niż huta obszar zurbanizowany - Miasteczko Śląskie. Purves /4/ zauważył znaczną emisję Zn z dymami, a szczególnie sadzą. Wzmoczenie ruchu samochodowego może powodować również i określone zwiększenie zawartości Pb ze spalonej etyliny.

W obrębie samego Miasteczka Śląskiego duże nagromadzenie Zn w glebie, jest niewątpliwie związane z pozostałościami na współczesnej powierzchni resztek skał po dawnym kopalnictwie rudy cyn-

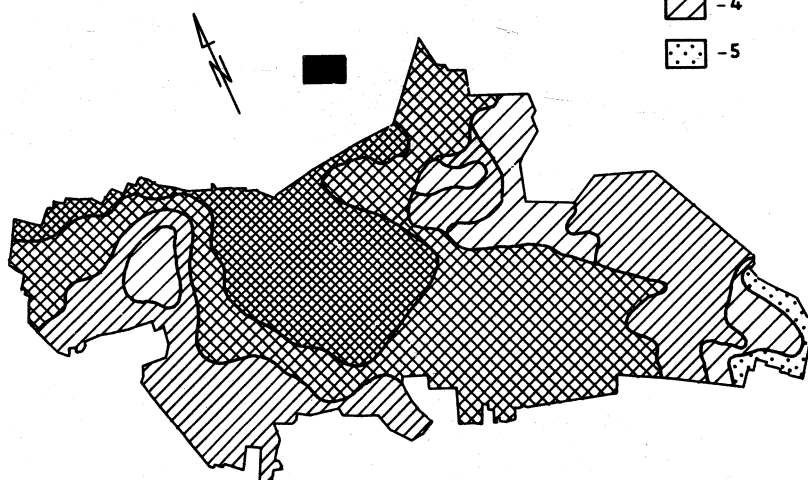




1972

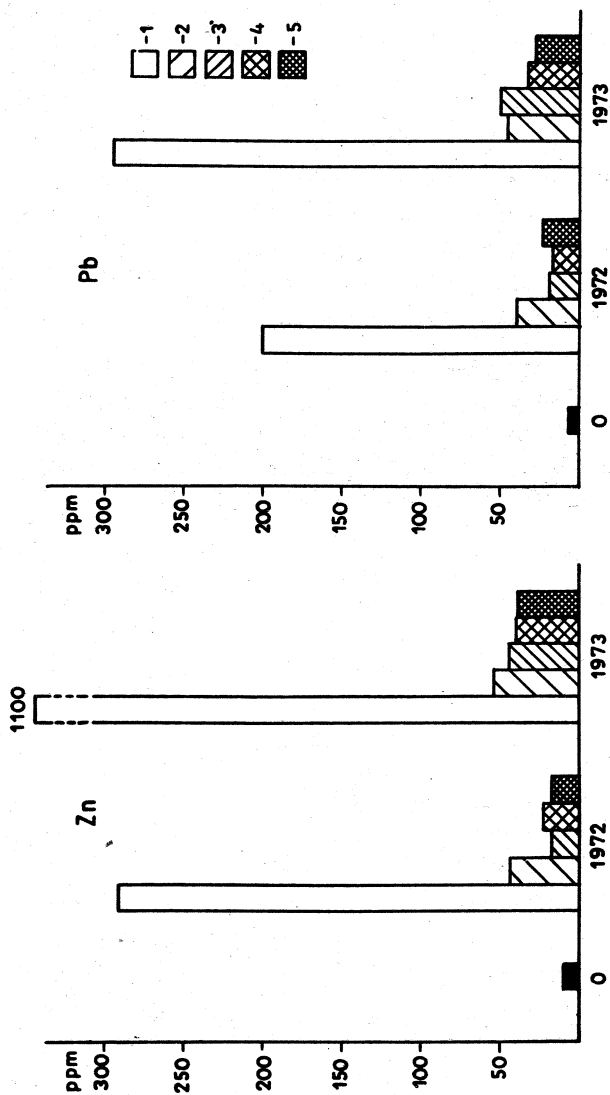


1973



Zn

Ryc. 2



Ryc. 3

ku na tym obszarze.

Tym należy tłumaczyć, że analizując zarówno zawartość Pb jak i Zn ich zwiększoną zawartość obserwuje się na kierunku niezgodnym z przeważającym kierunkiem wiatru /ryc. 1-2/. Niezmiernie interesującym wydało się również wykonanie dodatkowej próby znalezienia zależności w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń od właściwości gleb jako akceptora emitowanych pierwiastków.

Potwierdziły się przypuszczenia, że podstawowe znaczenie dla stwierdzonych anomalii w przestrzennie ujętej akumulacji posiadają właściwości gleb. Jak wynika z korelacji /tab. 1/ wyliczonych niezależnie od typologii, a w oparciu jedynie, o niektóre wymienione właściwości, stwierdza się dodatnią korelację:

- a/ między akumulację tak Zn jak Pb a pH gleby,
- b/ między zawartością części spławialnych i koloidalnych a wymienionymi pierwiastkami,
- c/ między zawartością części pyłowych a badanymi pierwiastkami.

Tabela 1. Korelacje między zawartością Pb i Zn w poziomie A_1 a odległością od huty i niektórymi właściwościami gleb

Zn	0,8899	P < 0,01 - korelacja istotna					
Pr		Pr - próchnica					
pH	0,4363	0,3718	0,3990				
pył	0,5251	0,4808		0,4763			
cz. spław.	0,7363	0,7251		0,5785	0,7850		
cz. koloid.	0,7172	0,6816		0,5931	0,7885	0,9816	
odległ.	0,3121						
	Pb	Zn	Pr	pH	pył	<0,02	<0,002

Nie stwierdzono natomiast korelacji między zawartością Zn i Pb a zawartością związków próchnicznych.

Ze względu na uzyskane wyniki, a wyraźne jednakże zróżnicowanie typologiczne gleb dokonano wyliczenia współczynników korelacji między zawartością Pb i Zn, a wymienionymi właściwościami gleb w obrębie typu /tab 2/.

Na podstawie uzyskanych wyników potwierdziła się zależność od pH zawartości Pb w rędzinach i Zn w glebach brunatnych.

Stwierdzono również, ale jedynie w rędzinach, zależność zawartości Pb i Zn od zawartości cząstek spławialnych w całości, jak i odrębnie koloidalnych oraz zawartości pyłu. Jest to zrozumiałe, ponieważ grupa rędzin była zespołem gleb o najmniej wyrównanych omawianych właściwościach, podobnie jak w zakresie pH - gleby brunatne.

Podsumowując uzyskane wyniki wnioskować można, że wraz ze wzrostem pH, jak i w glebach o cięższym składzie mechanicznym akumulacja badanych pierwiastków będzie większa.

Na badanym terenie odnosić się to będzie do rędzin, co zresztą potwierdza analiza rozprzestrzeniania się poziomu zanieczyszczeń.

W przeprowadzonej analizie nie stwierdzono korelacji między ilością Zn i Pb, a zawartością C organicznego, co zaskakuje tym, iż związki próchniczne są częścią kompleksu sorpcyjnego. Wydaje się, że przyczyny należy szukać w niecałkowitym zhumifikowaniu związków organicznych w czarnych ziemiach i wyrażoną silnie murszastością tych gleb. Niezhumifikowane resztki organiczne, mimo ich znacznej ilości, nie odgrywają większej roli w sorpcji badanych pierwiastków.

Badania gleb na terenie miasta Lublina.

Zamieszczony w niniejszym opracowaniu materiał dotyczący zawartości Zn, Pb, Cu w glebach i roślinach obszaru Lublina może być ze względu na krótki okres badań potraktowany jako bardziej sygnalizujący problem, a mniej jako pretendujący do wyciągnięcia ostatecznych wniosków, tym niemniej pewne prawidłowości i tendencje zmian dają się w nim zauważyć.

Dane analityczne są zestawione na ryc. 4-6. Jak z nich wynika we wszystkich wydzielonych strefach glebowych na terenie Lublina wyróżnia się akumulacja badanych mikroelementów w stosunku do punktów odniesień z analogicznych gleb stref wiejskich.

O niezaprzeczalnym wpływie urbanizacji na stwierdzoną sytuację świadczy stopniowy wzrost ilości badanych mikroelementów w glebach w kierunku ku najstarszym częściom miasta, chociaż maksymalne zawartości Pb, Zn, Cu nie tworzą pojedynczego centrum związanego z najstarszą częścią miasta.

Przeprowadzone badania wykazały również, iż określone stężenie pierwiastków w glebach, może poza dość wyrównanym stężeniem cynku, jest już w obrębie zespołu miejskiego związane ze specyfiką emisji.

W związku z tym, zawartość Pb w obszarze zurbanizowanym wyraźnie wyższa, co widać na przykładzie gleb doliny Bystrzycy, dodatkowo różnicuje się głównie w zależności od odległości od tras komunikacyjnych. Tę prawidłowość daje się zauważyć niezależnie od drobnych genetycznych i rodzajowych różnic między glebami zespołu miejskiego Lublina /5/.

Analogicznie zawartość miedzi wzrasta we wszystkich punktach badawczych w porównaniu do porównawczych.

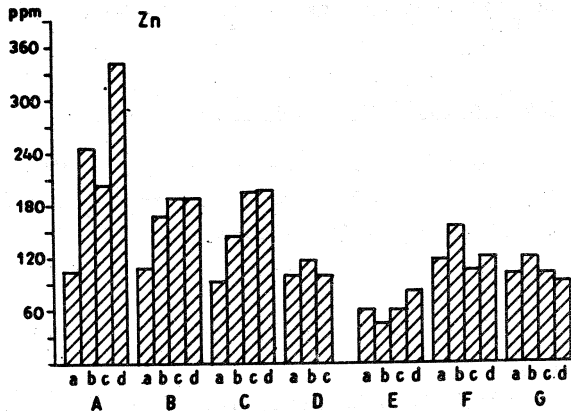
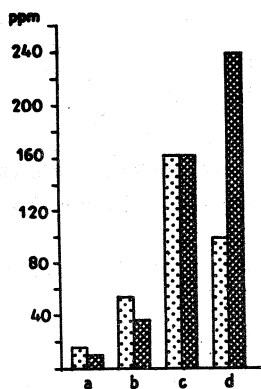
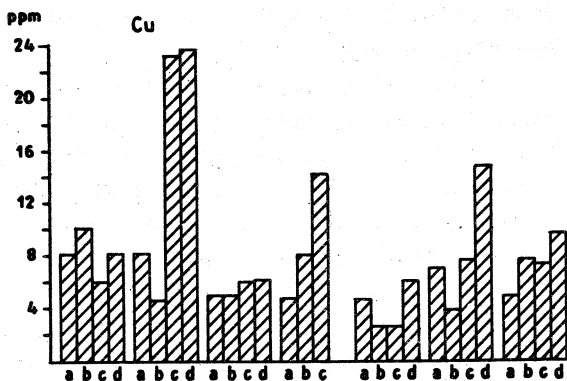
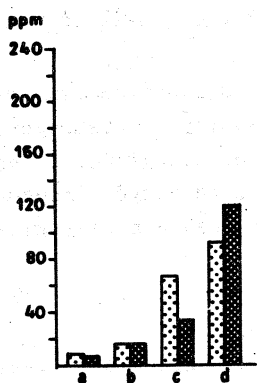
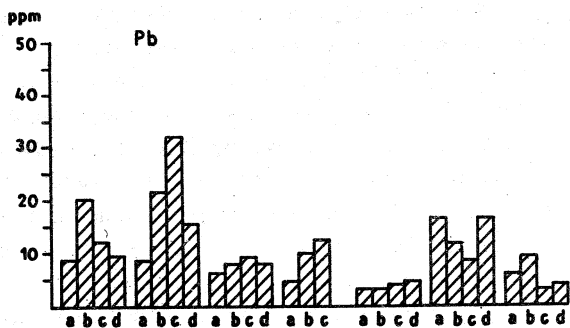
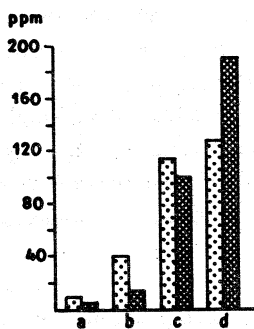
Wewnątrz zespołu miejskiego zawartość jej w glebach jest mniej zróżnicowana chociaż wyraźny wzrost można zaobserwować w otoczeniu linii trakcji trolejbusowych /5/.

Badanie roślin w rejonie huty cynku

Na tle stwierdzonych zależności wydawała się celową analiza reakcji roślin na stwierdzone zmiany w zawartości w glebach badanych pierwiastków śladowych.

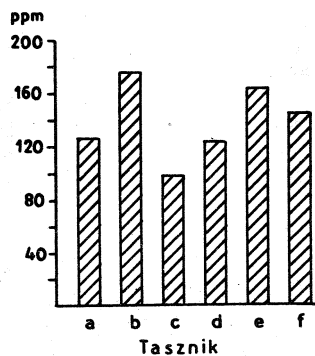
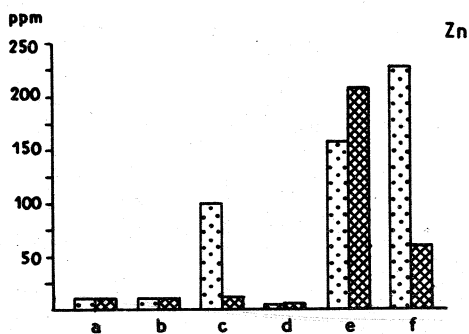
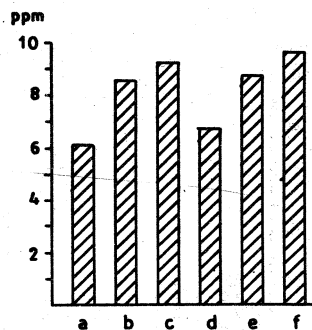
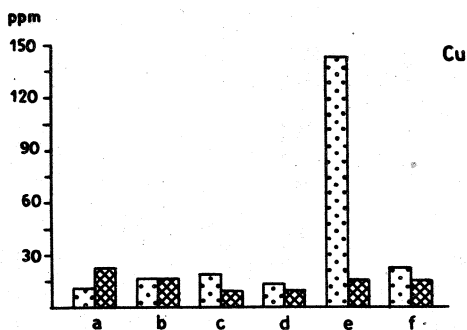
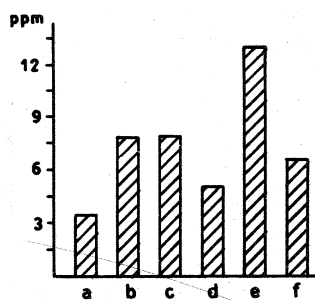
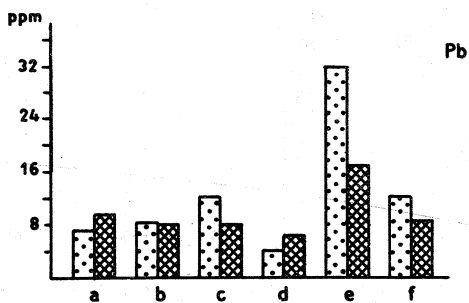
Jak widać z zamieszczonych na ryc. 7 danych nieopracowanych statystycznie, a jedynie uśrednionych, zawartości Zn i Pb w życie, wykazują tendencje spadkowe w miarę oddalania się od źródła emisji.

Wyliczone współczynniki korelacji /tab. 3/ nie potwierdziły istotności tej tendencji. Nie udało się stwierdzić, że w strefie skażeń zróżnicowanie Zn i Pb w życie istotnie zależy od odle-

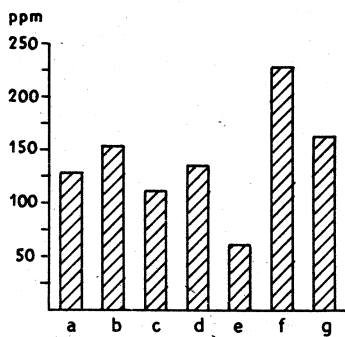
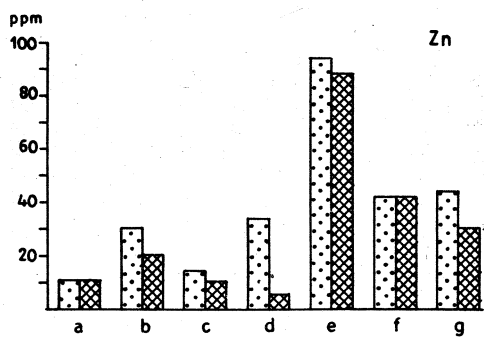
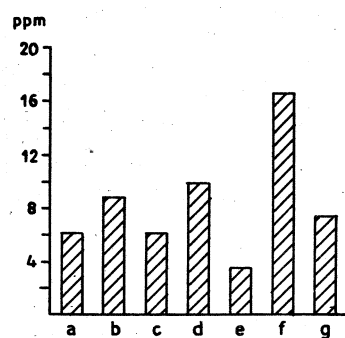
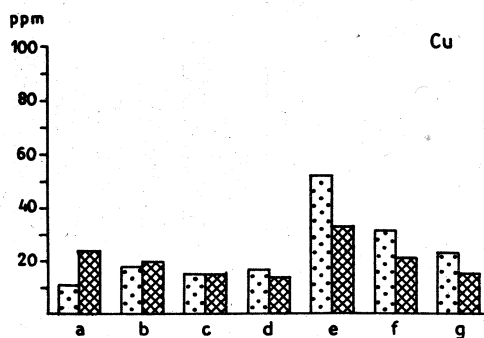
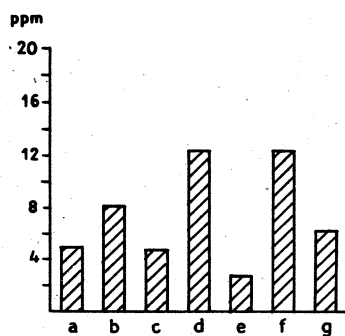
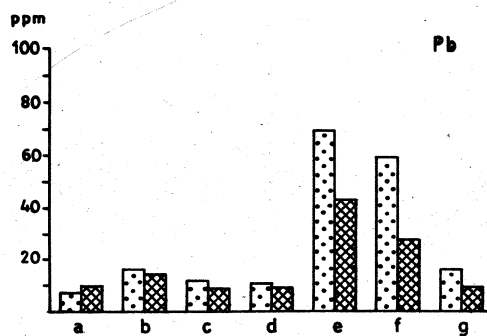


▤ -1 ▥ -2

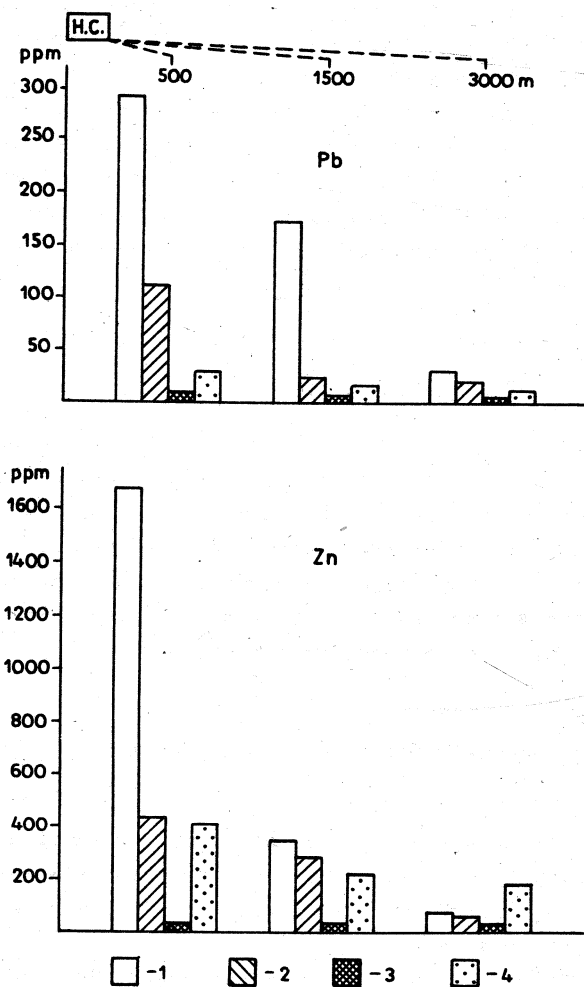
Рис. 4.



Ryc. 5



Tasznik



Ryc. 7

głości od źródła emisji. Jest to zgodne z omówionym wcześniej brakiem korelacji między odległością a zawartością badanych mikroelementów w glebach na badanym terenie, z wyjątkiem rędzin.

Korelacji między innymi cechami gleb nie stwierdzono, najprawdopodobniej ze względu na brak istotniejszego ich zróżnicowania. Tym niemniej zauważona zależność skłania do zwrócenia uwagi na reakcję różnych roślin na wzrost stężeń mikroelementów w powiązaniu z właściwościami gleb a nie trzymanie się sztywne odległości jako wskaźnika przewidywanej zmienności zanieczyszczeń.

Badanie roślin na terenie miasta Lublina

Zawartość pierwiastków śladowych we wskaźnikowo potraktowanym taszniku /ryc. 5-6/, podobnie jak w przypadku roślin otoczenia huty cynku wykazywała podobne tendencje wzrostowe jak w glebach. Tendencje te są najwyraźniejsze w przypadku Pb, słabiej zaznaczone dla Cu. Obserwuje się wyraźne wyrównanie zawartości Zn w roślinach w stosunku do gleb, mimo wysokiego jego poziomu, znacznie wyższego niż w taszniku z punktów kontrolnych.

Zawartość pierwiastków śladowych w organach zwierząt doświadczalnych

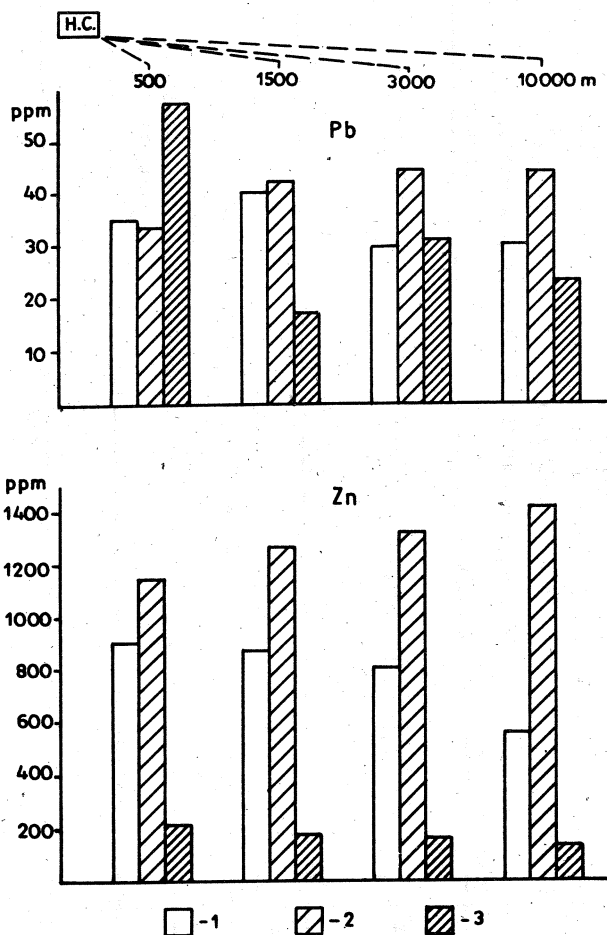
Doświadczenie wpływu skarmiania produktów roślinnych ze strefy zanieczyszczeń huty na poziom mikroelementów w różnych organach zwierząt /szczurów/ przeprowadzono w Instytucie Pracy i Higieny Wsi w Lublinie.

Dane analityczne są zestawione na ryc. 8. Na ich podstawie daje się zaobserwować określony wpływ diety przygotowanej z produktów rolnych zebranych ze stref o różnym oddaleniu od huty na akumulację badanych pierwiastków w analizowanych organach.

Stwierdzono wyraźnie wyższą zawartość Pb w wątrobie zwierzęcia karmionego karmą zebraną z najbliższej strefy huty. Podobną tendencję dało się stwierdzić dla Zn. Stwierdzono również tendencję zmniejszania się ilości Zn w kości krzyżowej w miarę oddalenia, natomiast w kości udowej różnic wyraźnych nie stwier-

Tabela 3. Korelacje między Pb, Zn i właściwościami różnych typów gleb,
a zawartością Pb i Zn w życie

Zn _G	0,8425 ^{xx}	1					1 - rędziny 2 - brunatne 3 - biellicowe 4 - czarne ziemie Pb _R - pierwiastek oznaczony w roślinie Pb _G - " " " glebie				
Pr											
pH	0,9448	0,5726 ^x	0,5867 ^x	1 2 4							
zawartość pyłu		0,5528 ^x	0,5801 ^x	0,5583 ^x	1						
zawartość części spław.	0,5589 ^x	0,7141 ^{xx}	0,6366 ^x	0,6938 ^{xx}	0,7583 ^{xx} 0,8245	1 2 4					
zawartość części koloid.	0,6009 ^x	0,7237 ^{xx}	0,6552 ^x	0,6805 ^x	0,7757 ^{xx}	0,9931 ^{xx}	1				
Pb _R		0,9822						4			
Zn _R									0,7192 ^{xx}	1	
odległość									0,8779 ^{xx}		2
Pb _G		Zn	Pr	pH	pył	<0,02	<0,002	Pb _R		Zn _R	



Ryc. 8

dzono, a nawet zarysował się pewien wzrost zarówno Pb jak i Zn w miarę oddalenia. Stwierdzone tendencje mogą okazać się istotne przy poszerzeniu badań, ponieważ jak wynika z niepublikowanych danych, podobnie przedstawiał się rozkład i innych pierwiastków a głównie Cu i Mn.

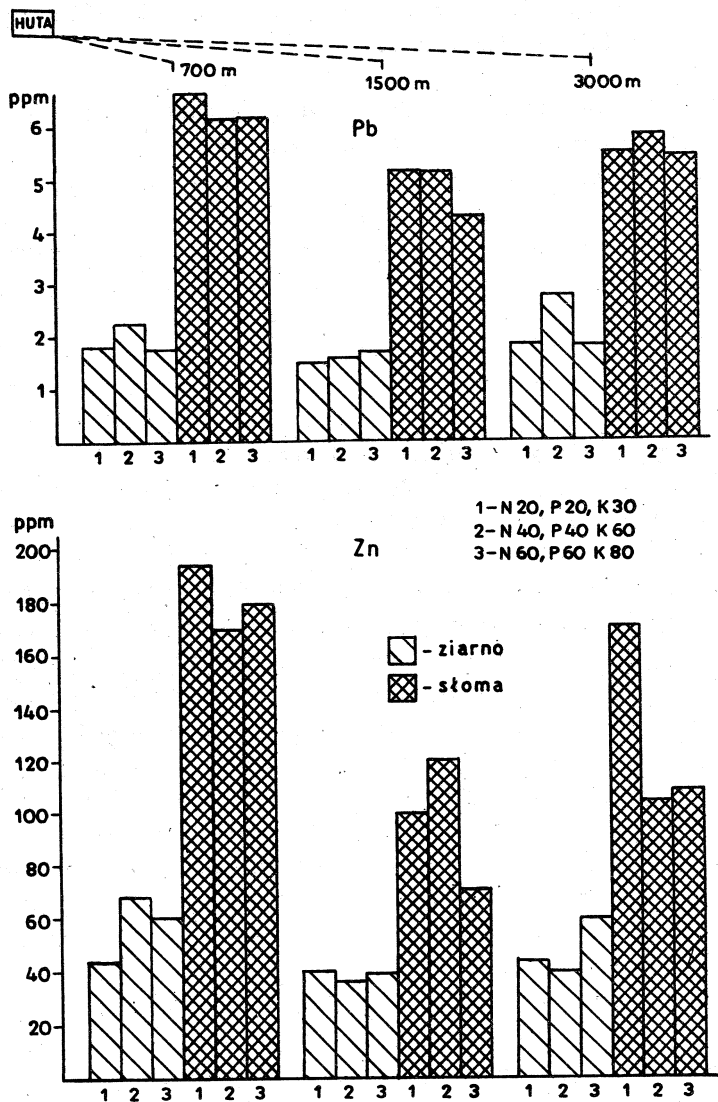
Wpływ terminów zbioru i niektórych zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków śladowych

Omawiany materiał przedstawia wstępne dane, z którego można wyciągnąć wnioski o ogólnych tendencjach, wymagających poparcia przez szersze badania. Ograniczenie wynikało z konieczności wybrania najbardziej popularnych upraw w otoczeniu huty cynku, gdzie gleby w większości są słabe, zwięzające gamę uprawianych roślin do stosunkowo wymagających od środowiska /owies, żyto/. Podobnie na terenie Lublina z konieczności musiano oprzeć się jedynie na niektórych warzywach jako roślinach najbardziej typowych dla obszarów zurbanizowanych, niż szeroko uprawiane na glebach wytworzonych z lessów takie rośliny, jak np.: pszenica, burak cukrowy, koniczyna, lucerna, ziemniak.

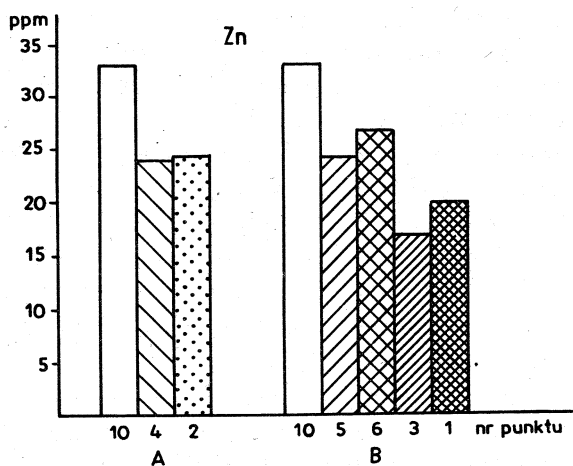
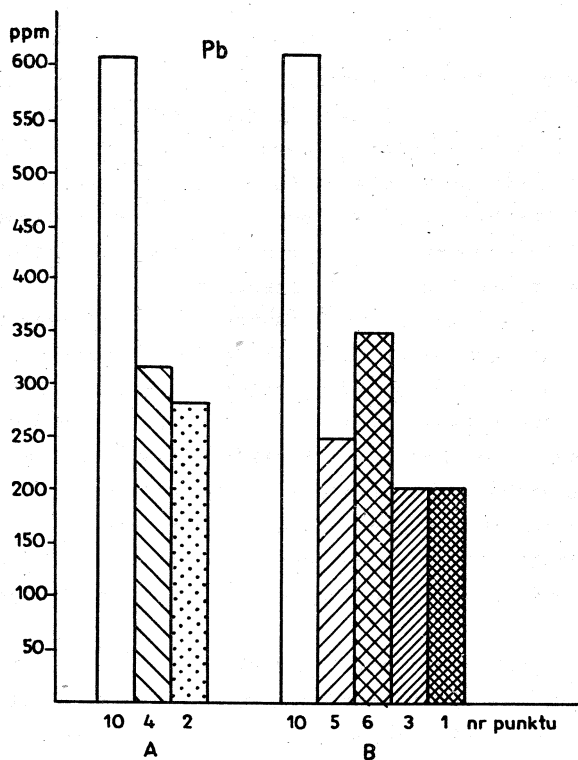
Z przedstawionych /ryc. 9/ danych wynika, że w owsie znacznie większe koncentracje Pb i Zn spotyka się w słomie niż w ziarnie.

W warunkach polowych brak jest istotnych różnic w zawartości badanych pierwiastków w ziarnie w zależności od oddalenia od źródła ich emisji. W słomie zaznacza się nieznaczna tendencja ich spadku w miarę oddalenia szczególnie między strefą najbliższą a pozostałymi. Również części wegetatywne gorczycy w warunkach doświadczalnych tendencję tę pokazują wyraźnie /ryc. 10/.

Stosowane zróżnicowane nawożenie mineralne wpływa bardziej na zawartość Zn w roślinach niż Pb. W słomie niezależnie od strefy oddalenia od huty dają się zauważyć pewne tendencje spadku zawartości, szczególnie Zn przy podwyższonych dawkach podstawowego nawożenia NPK. Tendencja ta nabiera cech istotności w przypadku podwyższonych dawek nawożenia NPK powiązanego z zabiegiem nawożenia nawozami wapniowymi. Zabieg ten znany jest jako neutralizujący toksyczne stężenia mikroelementów /ryc. 11/. W przypadku gleb Polski, może on być stosowany powszechnie jako, że ogromny procent naszych gleb wymaga wapnowania. Uzyskane dane potwierdzają dane Glińskiego i Turskiego /3/ o reakcji przyswajalności niektórych mikroelementów na nawożenie wapniem gleb i pozwalają zaliczyć Pb i Zn do pierwiastków o zmniejszonej przyswajalności w obecności Ca podobnie jak B i Mn. W ziarnie brak



Ryc. 9



Ryc. 10

jest dowodów na istotność różnic.

Ze względu na znaczniejsze nagromadzenie Zn i Pb w słomie stanowiącej paszę dla zwierząt gospodarskich, przebadano zawartość Zn i Pb w zielonce żyta. Żyto wybrano ze względu na to, że na glebach lekkich najczęściej ono jest najwcześniejszą paszą zieloną. Analizę przeprowadzono w dwóch terminach zbioru /faza strzelania w źdźbło i początek kłoszenia/.

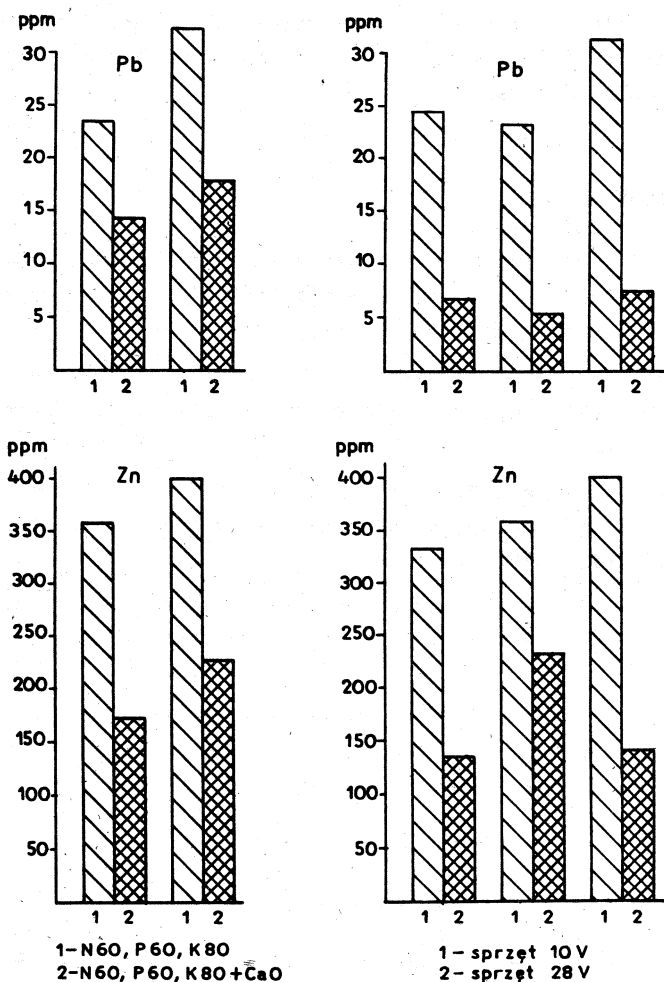
Jak wynika z przytoczonych danych /ryc. 11/ zawartość Zn i Pb jest wyraźnie zróżnicowana w zależności od terminu sprzętu zielonki. W badanym przypadku opóźnienie sprzętu o 18 dni, niezależnie od strefy zanieczyszczeń, spowodowało wyraźne obniżenie się zawartości omawianych pierwiastków. Potwierdzenie się wyników badań na szerszym materiale i w ściślejszym powiązaniu z fazą rozwojową rośliny, a nie z określonym terminem pozwoliłoby w prosty sposób obniżyć w skarmianym materiale poziom pierwiastków śladowych w przypadku stwierdzenia ilości odpowiadającej dawkom toksycznym.

Dały się zauważyć również określone tendencje zmian zawartości badanych pierwiastków w warzywach z terenu miasta Lublina w zależności od terminu zbioru czy stopnia dojrzałości /ryc. 4/.

Sałata zebrana w sierpniu wykazywała więcej Pb i Cu, analogicznie jak szczypior cebuli. Pomidory dojrzałe zawierały więcej Pb. Więcej Zn zawierała sałata wiosenna i zebrany w tym okresie szczypior. Zawartość Zn w pomidorach, niezależnie od stopnia dojrzenia, nie wykazała istotnych różnic.

Przedstawione wyniki omawiają jedynie część możliwości wykorzystania metody spektrografii emisyjnej do badań zanieczyszczeń rolniczej przestrzeni produkcyjnej. Nowe możliwości rozszerzenia badań, uzyskiwanie wyników bardziej adekwatnych do rzeczywistości, wyłania się niewątpliwie przy modyfikacjach i uzupełnieniach stosowanej metodyki o czym przekonują nas dokonane dotychczas i przedsięwzięte dalej próby /1/.

Metoda spektralnej analizy emisyjnej niezaprzeczalnie jest metodą szybką, tak w stosunku do tradycyjnej metody chemicznej, jak i używanej aktualnie nowoczesnej metody absorpcji atomowej. Wynika to głównie z możliwości oznaczenia znacznej liczby pierwiastków, w nieskomplikowany sposób przygotowanej próbce zarówno materiału glebowego jak roślinnego czy zwierzęcego, bez koniecz-



Ryc. 11

ności dodatkowej obróbki. Niebagatelnym jest również fakt iż próbki wymagane do badań z zastosowaniem emisyjnej spektrografii są małe, co jest ważne szczególnie przy niektórych oznaczeniach, np. w materiale zwierzęcym.

W zebraniu materiałów oraz w wykonaniu części analiz brali udział członkowie Studenckiego Koła Naukowego Gleboznawców przy

Instytucie Gleboznawstwa i Chemii Rolnej AR w Lublinie: Roman Kosińkowski, Anna Wójcikowska, Janusz Lipnicki, Ignacy Ciesielczuk, Mirosław Kabała.

Piśmiennictwo

1. Czakow J.: Możliwość zastosowania lampy jarzeniowej jako źródła wzbudzania gleb i roślin w spektralnej analizie emisyjnej. Problemy Agrofizyki 1974, nr 12.
2. Gliński J., Baran S., Warda Z.: Wzbudzanie materiałów rolniczych w spektralnej analizie emisyjnej. Problemy Agrofizyki 1974, nr 22.
3. Gliński J., Turski R.: The influence of liming on the composition of trace elements of some cultivated plants. Pol. J. of Soil Sci. 1972, t. 5, nr 2.
4. Purves D.: Trace element contamination of soils in urban areas. 9 th Inter. Congress of Soil Sci., Adelaide, Australia 1968, t. 2.
5. Turski R., Flis - Bujak M., Misztal M.: Wpływ środków stosowanych do zwalczania śliskości pośniegowej jezdni na gleby zielenców Lublina. Ann. UMCS 1973, Sec. E, t. 27.

Opis rycin

Ryc. 1. Imisja Pb w glebach wokół Huty Cynku w latach 1972, 1973

- 0 - teren huty
- 1 - 350 ppm
- 2 - 250-350
- 3 - 150-250
- 4 - 50-150
- 5 - 50

Ryc. 2. Imisja Zn w glebach wokół Huty Cynku w latach 1972, 1973

- 0 - teren huty
- 1 - 350 ppm

- 2 - 250-350
- 3 - 150-250
- 4 - 50-150
- 5 - 50

Ryc. 3. Zawartość Pb i Zn w poziomie wierzchnim /0-10 cm/ gleb z lizymetrów

- 0 - punkt porównawczy
- 1 - teren Huty
- 2 - 0,5 km od Huty
- 3 - 1 km od Huty
- 4 - 1,5 km od Huty
- 5 - 2 km od Huty

Ryc. 4. Zawartość Pb, Cu, Zn w glebach i warzywach z ogródków działkowych w obrębie miasta Lublina

- 1 - poziom 0-20 cm
- 2 - poziom 20-40 cm
 - a - Zemborzyce /punkt porównawczy/
 - b - ogródki działkowe przy moście kolejowym /trasa Warszawa/
 - c - ogródki działkowe przy ul. Rusałka
 - d - ogrody przy ul. Siennej
- A - sałata zbiór w maju
- B - sałata zbiór w sierpniu
- C - szczypior zbiór w maju
- D - szczypior zbiór w sierpniu
- E - cebula
- F - pomidory czerwone
- G - pomidory zielone

Ryc. 5. Zawartość Pb, Cu, Zn w glebie i taszniku na obszarze gleb wytworzonych z utworów lessopodobnych /Lublin-Wschód/

- 1 - poziom 0-20 cm
- 2 - poziom 20-40 cm
 - a - Las Świdnicki /punkt porównawczy/
 - b - Felin /park/
 - c - Bronowice - trawnik 20 m od jezdni
 - d - Bronowice - trawnik 50 m od jezdni

- e - Bronowice - trawnik obok jezdni
- f - ul. Hutnicza

Ryc. 6. Zawartość Pb, Cu, Zn w glebie i taszniku w strefie gleb
wytworzonych z lessów /Lublin-Zachód/

- 1 - poziom 0-20 cm
- 2 - poziom 20-40 cm
 - a - Las Świdnicki /punkt porównawczy/
 - b - LSM - kraniec - pole
 - c - LSM - Osiedle Mickiewicza - trawnik
 - d - Ogród Botaniczny
 - e - Al. Racławickie - 10 m od jezdni
 - f - Al. Racławickie obok jezdni
 - g - Ogród Saski - trawnik

Ryc. 7. Wpływ odległości od Huty Cynku na zawartość Pb i Zn w
profilach gleb oraz w słomie żyta.

- 1 - poziom 0-20 cm
- 2 - poziom 20-40 cm
- 3 - poziom 40-150 cm
- 4 - słoma żyta

Ryc. 8. Zawartość Pb i Zn w organach szczurów.

- 1 - kość krzyżowa
- 2 - kość udowa
- 3 - wątroba

Ryc. 9. Wpływ odległości i różnych dawek NPK na zawartość Pb i
Zn w ziarnie i słomie owsa.

Ryc. 10. Zawartość Pb i Zn w częściach nadziemnych gorczycy.

- A - punkty badawcze na kierunku SW
- B - punkty badawcze na kierunku SE

Ryc. 11. Wpływ nawożenia mineralnego z wapnowaniem oraz terminu
sprzętu na zawartość Pb i Zn w życie zbieranym na paszę.

J. Gliński, M. Mikos
Zakład Agrofizyki PAN,
Akademia Rolnicza
Lublin

BADANIE WPŁYWU ZABIEGÓW AGROTECHNICZNYCH NA ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W ROŚLINACH PRZY UŻYCIU SPEKTRALNEJ ANALIZY EMISYJNEJ

Znajomość zawartości oraz rozmieszczenia pierwiastków w roślinach uprawnych jest ważna zarówno z punktu widzenia fizjologii jak i zdrowotności roślin jako pokarmu dla ludzi lub paszy dla zwierząt.

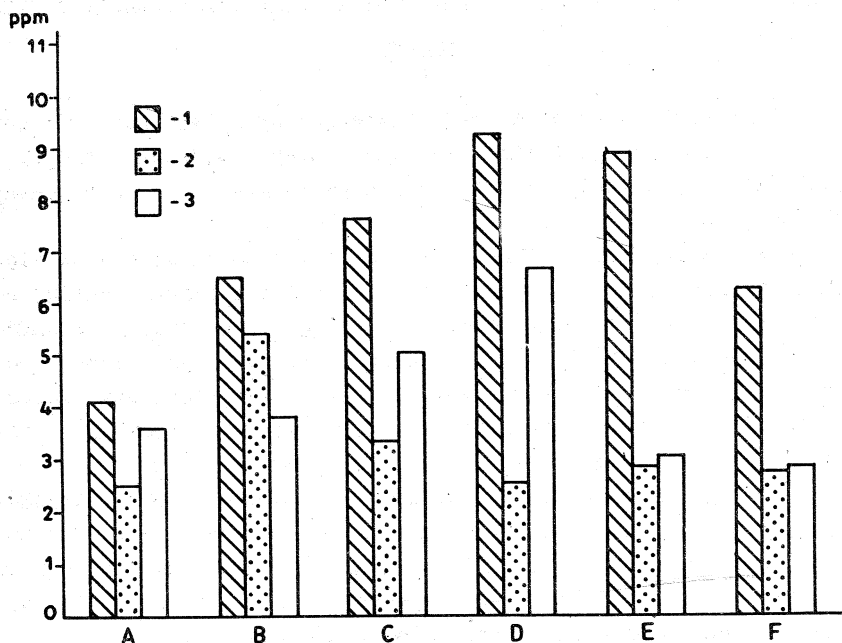
Zawartość pierwiastków śladowych w roślinach zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od cech gatunkowych roślin, od stadium ich rozwoju oraz od właściwości gleb, z których te rośliny pochodzą. Zależności te jednak są w bardzo małym stopniu potwierdzone danymi analitycznymi. Jeszcze mniej posiadamy informacji na temat wpływu zabiegów intensyfikujących produkcję roślinną na zawartość pierwiastków w roślinach.

Stosując metodę analizy spektralnej badano wpływ warunków glebowych oraz zabiegów agrotechnicznych /wapnowanie gleb kwaśnych, nawożenie NPK, sztuczne nawilżanie gleb/ na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach uprawnych. Uwzględniono przy tym różne części roślin oraz różne stadia ich rozwoju.

Badanie zależności zawartości pierwiastków śladowych w roślinach od gleby

Z trzech jednostek glebowych: gleby wytworzonej z lessu, wytworzonej z piasku i rędziny zebrano: korzenie, łodygi, liście, łuszczyzny, kwiaty oraz nasiona rzepaku ozimego. W wymienionych częściach roślin oznaczono 9 pierwiastków śladowych /B, V, Zn, Ba, Mn, Fe, Cu, Sr i Pb/. Wyniki oznaczeń Cu przedstawiono przy-

kładowo na ryc. 1. Stwierdzono, że poszczególne gleby wpływają w różnym stopniu na zawartość pierwiastków w roślinach. Najwięcej Cu znaleziono we wszystkich częściach roślin zebranych z gleby wytworzonej z lessu. Rośliny pochodzące z gleby wytworzonej z piasku oraz z rędziny zawierały znacznie mniej tych pierwiastków. W korzeniach i łodygach rzepaku wystąpiły o wiele mniejsze różnice w zawartości Cu pod wpływem gleby niż w liściach, łuszczykach, kwiatach i w nasionach.



Ryc. 1. Zawartość miedzi w różnych częściach rzepaku ozimego uprawianego na glebie wytworzonej z lessu /1/, piasku gliniastego /2/ i rędzinie /3/.

Szczególnie małe ilości Cu stwierdzono w organach generatywnych rzepaku uprawianego na glebie wytworzonej z piasku oraz na rędzinie. Zawartość Cu w roślinach uprawianych na glebie lessowej była prawie 3 - krotnie większa.

W roślinach uprawianych na glebie lessowej oraz na rędzinie zaznaczyło się w porównaniu do gleby piaskowej znacznie większe

nagromadzenie Cu w liściach, łodygach i kwiatach niż w korzeniach, łodygach i w nasionach.

Uzyskane dane pozwoliły określić ilościowe rozmieszczenie oznaczanych pierwiastków w poszczególnych częściach rzepaku ozimego oraz stwierdzić, że pierwiastki te w największej ilości były pobierane z gleby wytworzonej z lessu, w mniejszej z rędziny i w najmniejszej z gleby wytworzonej z piasku. Fakt ten można wytłumaczyć niedostateczną ilością badanych pierwiastków w glebie piaszczystej, zmniejszeniem ich przyswajalności w rędzinie oraz dostateczną ilością w formie dostępnej dla roślin - w glebie lessowej.

Badanie wpływu wysokich dawek nawozów NPK na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach

Uzyskiwanie wysokich plonów roślin uprawnych wiąże się w dużej mierze ze znacznym wzrostem ilości stosowanych nawozów mineralnych NPK. Wpływ wysokich dawek tych nawozów na zawartość pierwiastków śladowych w rzepaku ozimym zbadano w 3-letnich doświadczeniach mikropoletkowych, prowadzonych na glebie wytworzonej z lessu /3/. Stosowano dawki nawozów: I/N 60 kg/ha, P 50 kg/ha, K 60 kg/ha/ i II /N 120 kg/ha, P 100 kg/ha, K 120 kg/ha/.

Uzyskane wyniki oznaczeń 12 pierwiastków śladowych /Pb, Ba, Cr, Ni, Cu, V, B, Ti, Sr, Mn, Zn i Fe/ w różnych częściach rzepaku ozimego wykazały, że wysokie dawki nawozów nie wywierają istotnego wpływu na zawartość wymienionych pierwiastków w rzepaku w porównaniu do dawek niskich. Wyniki te przykładowo dla Cu podano w tabelach 1-4. Podobne wnioski odnośnie wpływu intensywnego nawożenia NPK na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach, otrzymano dla pszenicy ozimej oraz mieszanki roślin motylkowych z owsem /4/.

Badanie wpływu wapnowania gleb kwaśnych oraz sztucznego ich nawadniania na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach

W ścisłych doświadczeniach lizymetrycznych prowadzonych przez IUNG w Puławach na glebie wytworzonej z piasku gliniastego

Tabela 1. Zawartość miedzi w rzepaku ozimym /ppm/.

Część rośliny	Rok	Średnia z roku	Miesiąc	Nawożenie		Średnia z 3 lat
				NPK I	NPK II	
K o r z e n i e	1967	4,9	V 6,5	7,0	5,9	V _{NPK I} 5,2
			VII 3,2	3,7	2,7	VII _{NPK I} 4,0
	1968	3,8	V 3,9	4,3	3,6	V _{NPK II} 4,8
			VII 3,6	3,2	4,1	VII _{NPK II} 4,3
2,4 - 7,0	1970	4,6	V 3,7	2,4	5,0	NPK I 4,6
			VII 5,5	5,0	6,0	NPK II 4,6

Tabela 2. Zawartość miedzi w rzepaku ozimym /ppm/.

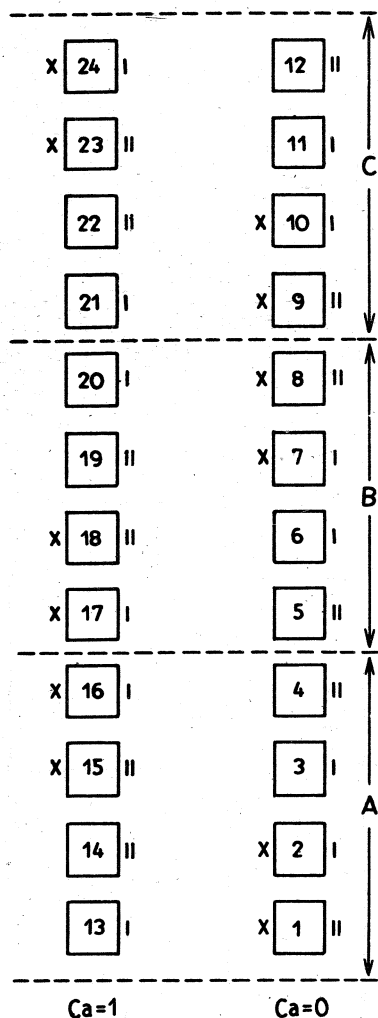
Część rośliny	Rok	Średnia z roku	Miesiąc	Nawożenie		Średnia z 3 lat
				NPK I	NPK II	
Z o d y g i	1967	6,9	V 7,0	6,8	7,2	V _{NPK I} 5,3
			VII 6,8	7,1	6,5	VII _{NPK I} 6,3
	1968	5,2	V 7,1	6,0	8,2	V _{NPK II} 5,6
			VII 3,2	2,1	4,2	VII _{NPK II} 6,8
2,1 - 8,8	1970	5,4	V 1,9	2,3	1,5	NPK I 5,8
			VII 8,8	8,0	9,6	NPK II 6,2

Tabela 3. Zawartość miedzi w rzepaku ozimym /ppm/.

Część rośliny	Rok	Średnia z roku	Miesiąc	Nawożenie		Średnia z 3 lat
				NPK I	NPK II	
L i ś c i e	1967	9,1	V	9,9	8,3	V _{NPK I} 7,7
		8,6	VII	10,3	6,9	VII _{NPK I} 9,9
Ł u s z c z y n y	1968	7,5	V	6,7	8,2	V _{NPK II} 7,6
		10,0	VII	10,0	10,0	VII _{NPK II} 8,5
L i ś c i e	1970	6,4	V	6,4	6,4	<u>7,7</u> 6,4 - 9,9
		8,9	VII	9,3	8,5	<u>9,2</u> 6,9 - 10,3
Ł u s z c z y n y						

Tabela 4. Zawartość miedzi w rzepaku ozimym /ppm/.

Część rośliny	Rok	Średnia z roku	Miesiąc	Nawożenie		Średnia z 3 lat
				NPK I	NPK II	
Kwiaty	1967	10,6	V	8,8	12,4	V _{NPK I} 7,2
Nasiona		6,6	VII	6,6	6,5	VII _{NPK I} 6,2
Kwiaty	1968	9,4	V	6,2	12,5	V _{NPK II} 10,5
Nasiona		5,5	VII	5,7	5,4	VII _{NPK II} 6,2
Kwiaty	1970	6,6	V	6,7	6,5	8,8
Nasiona		6,3	VII	6,3	6,3	$\frac{6,2 + 12,5}{2}$ 5,4 - 6,6



Ryc. 2. Schemat doświadczenia lizymetrycznego

1-24 - numery lizymetrów, I - niski poziom nawożenia NPK,
 II - wysoki poziom nawożenia NPK, Ca=0 - gleba niewapnowana,
 Ca = 1 - gleba wapnowana, x - lizymetry podlewane.

wykonywano badania wpływu różnych zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach oraz wyznaczono bilans tych pierwiastków /1/. Schemat doświadczenia przedstawia ryc. 2. Zmianowanie roślin obejmuje: pszenicę ozimą /1972 rok/, jęczmień ozimy /1973 r./ mieszankę roślin motylkowych z owsem /1973 rok/, jęczmień jary z wsiewką koniczyzny /1974 rok/ oraz koniczyne czerwoną /1975 rok/.

Średnie oraz skrajne zawartości oznaczanych pierwiastków w pszenicy ozimej, rzepaku ozimym oraz w mieszance roślin motylkowych z owsem zamieszczono w tabelach 5-7.

Wahania, nieraz dość duże, zawartości pierwiastków w roślinach zależały przede wszystkim od części roślin oraz od stadium

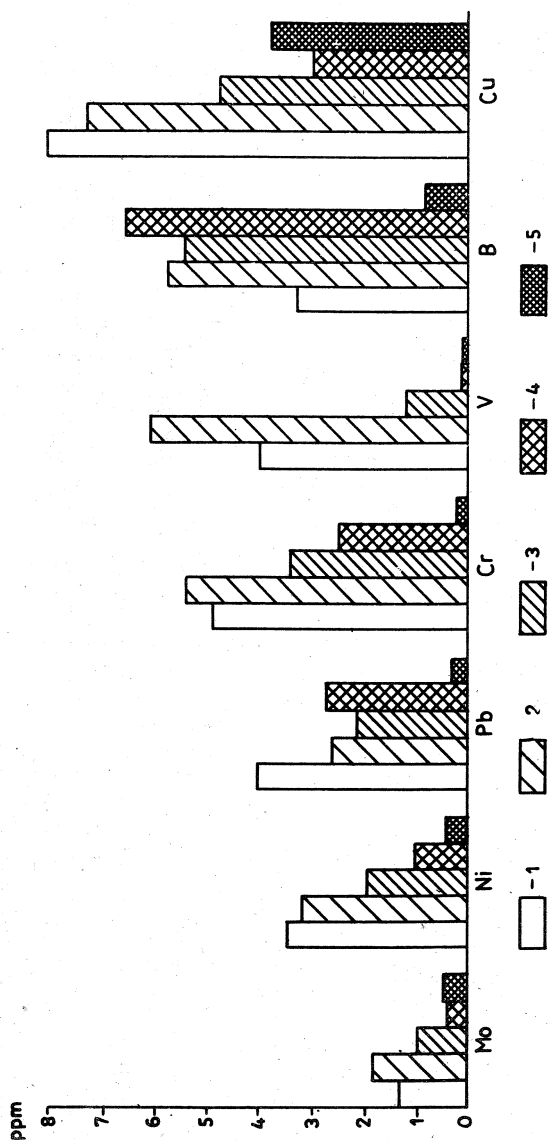
Tabela 5. Skrajne oraz średnie zawartości pierwiastków śladowych /ppm/ w ziarnie i słomie pszenicy ozimej zebranej w stadium dojrzałości pełnej

Pierwias-tek	S ł o m a		Z i a r n o	
Pb	2,13 - 3,18	2,70	0,16 - 0,36	0,26
Mo	0,17 - 0,60	0,36	0,23 - 0,55	0,39
Ni	0,57 - 1,23	0,98	0,20 - 0,50	0,39
Sr	3,49 - 9,42	7,19	0,71 - 2,29	1,69
B	4,63 - 8,87	6,47	0,28 - 1,53	0,82
Cu	1,61 - 4,04	2,88	2,90 - 4,33	3,72
Cr	1,82 - 3,43	2,45	0,06 - 0,52	0,15
Ba	5,2 - 23,4	15,3	4,2 - 6,6	5,52
Fe	72,7 - 224	125	14,9 - 25,0	20,8
Mn	26,8 - 52,6	32,5	10,0 - 24,3	15,8
Zn	27,8 - 75,2	45,7	25,9 - 38,4	33,3
Ti	5,2 - 15,4	10,1	0,5 - 1,2	0,91

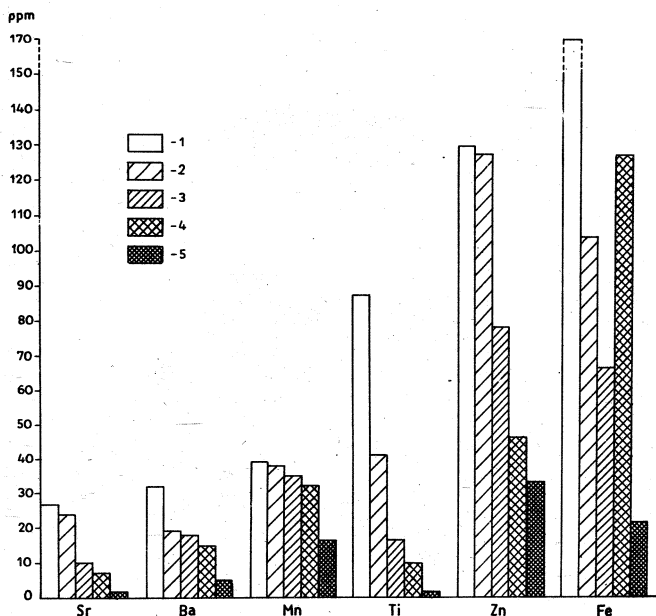
ich rozwoju ryc. 3 i 4. W dalszej dopiero kolejności ujawniał się wpływ nawożenia gleb wysokimi dawkami NPK, wapnowania oraz nawadniania gleb /ryc. 5 i 6/. Brak istotnego wpływu wapnowania gleb kwaśnych na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach

Tabela 6. Zawartość pierwiastków śladowych w rzepaku ozimym z doświadczenia 1973 roku

Pier- wias- tek	Zawartości skrajne ppm	Zawartości w poszczególnych organach roślin w ppm					
		korzenie	łodygi	liście	kwiaty	łuszczyzny	nasiona
B	4,2 - 17,5	8,8	7,3	12,7	17,5	12,1	4,2
V	0,9 - 11,7	3,1	5,8	11,7	4,5	7,7	0,9
Zn	71 - 166	74	102	165	105	114	71
Ba	4,3 - 53,5	41,0	50,3	44,0	8,0	53,5	4,3
Mn	35,0 - 90,8	43,8	35,0	90,8	54,7	49,0	43,2
Fe	33 - 190	150	33	158	83	38	73
Cu	1,7 - 3,3	2,5	1,7	3,3	2,8	2,6	2,7
Sr	10,8 - 66,6	29,2	41,4	53,4	18,5	66,6	10,8
Pb	0,9 - 3,4	2,4	2,4	3,4	2,4	3,4	0,9
po- piór %	3,98 - 11,97	5,85	7,84	11,97	7,56	9,82	3,98



Ryc. 3. Zawartość Mo, Ni, Pb, Cr, V, B i Cu w pszenicy ozimej 1 - stadium krzewienia, 2 - stadium strzelania w źdźbło, 3 - stadium kłoszenia, 4 - stadium dojrzałości pełnej, 5 - ziarno.



Ryc. 4. Zawartość Sr, Ba, Fe, Mn, Zn i Ti w pszenicy ozimej.
Objaśnienia jak na ryc. 3.

Tabela 7. Zawartość pierwiastków śladowych w mieszanke poplonowej roślin motylkowych z owsem w ppm

Pierwias- tek	Zawartości średnie	Zawartości graniczne
Ni	3,3	2,2 - 4,8
Cr	3,7	2,5 - 4,5
V	4,6	3,2 - 6,4
Pb	4,8	4,0 - 5,5
Cu	7,5	5,7 - 9,8
Mo	8,6	3,8 - 13,5
B	13,2	11,5 - 15,4
Ti	48	30 - 57
Ba	58	24 - 89
Sr	61	41 - 74
Mn	135	71 - 254
Zn	143	96 - 187
Fe	572	394 - 674

		Pb	Mo	Ni	Sr	B	Cu	Cr	Ba	Fe	Mn	V	Zn	Ti
II	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	O
	2	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+
	3	+	+	+	+	O	+	+	-	O	+	+	+	+
	4	+	+	+	+	+	+	+	-	+	O	O	+	+
	5	O	-	O	-	-	-	O	-	O	-	O	+	O
Ca	1	+	O	-	-	+	+	-	-	+	+	-	O	-
	2	+	+	+	+	+	O	O	O	O	+	+	+	O
	3	+	+	O	-	-	O	O	+	-	O	O	O	O
	4	+	+	O	+	O	+	O	+	O	O	O	O	O
	5	-	+	O	O	O	O	O	O	O	-	O	O	-
H ₂ O	3	+	+	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	O
	4	+	O	O	+	O	+	O	+	+	O	O	O	O
	5	O	O	O	O	-	O	O	O	-	O	O	O	O

Ryc. 5. Wpływ nawożenia NPK, wapnowania i podlewania gleb na pobieranie pierwiastków śladowych przez pszenicę ozimą
 1 - stadium krzewienia, 2 - stadium strzelania w źdźbło,
 3 - stadium kłoszenia, 4 - stadium dojrzałości pełnej /słoma/, 5 - ziarno.
 - - wpływ ujemny, + - wpływ dodatni, o - bez wpływu, II - wysokie dawki NPK, Ca - wapnowanie, H₂O - podlewanie.

Kombinacja	Ni	Cr	V	Pb	Cu	Mo	B	Ti	Ba	Sr	Mn	Zn	Fe
H ₂ O	—	○	—	○	○	—	○	○	—	○	—	○	—
II NPK	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Ca	○	○	○	○	○	+	○	○	○	○	○	○	○
Ca+II NPK	○	○	○	○	○	+	○	○	—	○	—	—	○

Ryc. 6. Wpływ zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków śladowych w mieszance roślin motylkowych z owsem.
Objaśnienia jak na ryc. 5.

stwierdzono również na podstawie doświadczeń poletkowych prowadzonych na terenie całego kraju z żytem i koniczyną czerwoną /2/.

Stwierdzono, że zawartość pierwiastków śladowych w poszczególnych organach roślin, jak też w różnych stadiach ich rozwoju była dość ściśle związana z zawartością popiołu w roślinach i wzrastała wraz ze wzrostem jego ilości /3/.

Wpływ zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków w roślinach był niejednakowy dla wszystkich badanych pierwiastków.

Przykład ustalenia bilansu pierwiastków śladowych w okresie wegetacyjnym 1972 roku podaje tabela 8.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań przy użyciu analizy spektralnej można wnioskować, że na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach uprawnych większy wpływ wywiera stadium rozwoju rośliny oraz naturalne warunki glebowe niż zabiegi agrotechniczne stosowane przez człowieka, takie jak: wapnowanie gleb

Tabela 8. Bilans pierwiastków śladowych za okres 2.III - 22.VIII.1972 wyrażony w mg/lizy-
metr.

Pierwiastek	Zawartość w glebie	Dostarczone z nawozami	Ilość w prze- sączach	Pobrane przez pszenicę ozimą	Straty i przychody
B	88.000	0,84 - 1,3	2,5	5,1	-6,3
Mn	551.000	2,82 - 4,40	7,5	30,6	-37,7
Cu	16.000	0,38 - 0,6	0,5	3,72	-3,6
Zn	84.000	6,29 - 9,6	24,0	47,8	-62,2
Fe	1.700.000	50,0	15,0	105,0	-70,0
V	42.000	1,92 - 2,9	3,0	ś1	0,0
Ni	19.000	0,27 - 0,40	1,0	0,9	-1,5
Sr	140.000	0,50 - 0,70	20,0	6,1	-25,4
Ba	598.000	1,22 - 1,80	5,0	13,7	-16,9
Pb	12.000	0,57 - 0,90	ś1	2,1	-1,2
Mo	5.000	0,27 - 0,4	ś1	0,4	0,0
Cr	36.000	2,36 - 3,50	ś1	1,9	+1,6
Ti	980.000	3,0	ś1	7,9	-4,9

kwaśnych, wysokie dawki nawozów mineralnych NPK oraz sztuczne nawadnianie gleb w okresach niedoborów wody.

Piśmiennictwo

1. Dynamika i bilans składników pokarmowych w doświadczeniu lizymetrycznym. Wyniki pierwszego roku badań 1971/1972. IUNG Puławy R /55/, Puławy 1973.
2. Gliński J., Turski.: The influence of liming on trace element composition of some cultivated plants. Pol. J. of Soil Sci., 1972. t. 5, nr 2.
3. Gliński J., Mikos M., Warda Z.: Rozmieszczenie pierwiastków śladowych w organach rzepaku ozimego. HNR 1973 99-A-4.
4. Gliński J., Baran S.: Zawartość pierwiastków śladowych w pszenicy ozimej w różnych stadiach rozwoju w zależności od nawożenia NPK Ca i nawadniania gleby. Ann. UMCS Sec. E 1973/74. t. XXVIII/XXIX.

J. Borowiec, J. Magierski, R. Turski
Akademia Rolnicza
Lublin

BADANIE ROZMIESZCZENIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W POSZCZEGÓLNYCH FRAKCJACH MECHANICZNYCH GLEBY PRZY UŻYCIU SPEKTRAŁNEJ ANALIZY EMISYJNEJ

Przegląd - dosyć już obszernej - literatury dotyczącej zagadnienia pierwiastków śladowych w glebie, pozwala wnioskować że dotychczasowe badania w tej dziedzinie koncentrowały się przede wszystkim na ilościowej rejestracji poszczególnych pierwiastków w różnych glebach, uwzględniające w niektórych przypadkach wpływ

oddziaływania, bądź procesów glebotwórczych, bądź gospodarczej działalności człowieka. Jednakże, nawet wśród publikacji z ostatnich lat nie znajdujemy pozycji, w których można by się doszukać odpowiedzi na pytanie, z jakimi elementami składowymi masy glebowej wiąże się obecność poszczególnych pierwiastków śladowych, oraz jakie czynniki warunkują charakter i zmienność tych powiązań.

Na tle przedstawionej sytuacji, raczej trudno byłoby prognozować, jakie nowe kierunki badań w tej dziedzinie mogą udzielić odpowiedzi na te pytania. Tym niemniej, istnieją wyraźne przesłanki /6/ świadczące o tym, że rozwiązanie tego problemu mogłyby przynieść badania uwzględniające poznanie składu i właściwości wyizolowanych elementów mechanicznych utworów glebowych - przy równoczesnym analizowaniu roli połączeń organicznych i oronomineralnych.

Prowadzone - od kilku lat - w naszym Zakładzie, badania nad składem i właściwościami wyodrębnionych frakcji mechanicznych, zmierzające do poznania ich roli w procesach glebowych i ogólnej gospodarce gleby poszczególnymi składnikami, mogą - jak się wydaje - rzucić nieco światła na temat poruszonych tu zagadnień.

Wyniki wstępnych badań, przeprowadzonych tytułem próby na materiale uzyskanym z jednego profilu, potwierdzają przynajmniej częściowo słuszność takiego założenia. Niniejsze opracowanie zawiera informację o wynikach tej próby.

Zakres badań i założenia metodyczne.

Planowane badania obejmują przyszłościowe oznaczenie 13 mikroskładników w 6-ciu frakcjach mechanicznych, wyodrębnionych z prób pobranych z poziomów genetycznych kilku profilów gleb, odmiennych typologicznie, względnie wytworzonych z różnych skał macierzystych.

Z uwagi na dużą pracochłonność badań, a równocześnie wielką liczbę uzyskiwanych wyników /dla jednego profilu ponad 400 oznaczeń/, zarówno same badania jak i publikowanie wyników prowadzone będą etapami.

Prezentowana praca obejmuje wyniki badań otrzymane dla fra-

kcji wyodrębnionych z 5 poziomów genetycznych jednego profilu czarnoziemiu proszowskiego /Ap₁ A₁, /B/, B/C, C/Ca//.

Wybór tej właśnie gleby do pierwszego etapu badań nie był przypadkowy. Jak stwierdzono już wcześniej /1/ - gleby lessowe są wyjątkowo przydatne do wszelkich badań porównawczych, ponieważ materiał macierzysty, z którego się wytworzyły /less/, wykazuje stosunkowo dużą jednorodność /tak pod względem składu jak i właściwości/, stąd wszelkie uchwytne zmiany zachodzące pod wpływem procesów glebotwórczych - ich natężenie i kierunki - mogą być łatwo rejestrowane i porównywane w ścisłym odniesieniu do materiału wyjściowego /less/.

Z kolei, wybór profilu czarnoziemiu spośród gleb lessowych daje większe możliwości uwzględnienia roli substancji organicznej. Dotyczy to nie tylko ciągle odmładzanej próchnicy warstwy ornej, lecz także głębiej położonej części poziomu A₁ gdzie jak stwierdzono - substancja organiczna miała większe szanse zachowania cech pierwotnych, jako mniej narażona na działanie czynników zewnętrznych /1/.

Dla każdej próby /z pięciu wyróżnionych poziomów genetycznych/ oznaczono 13 mikroelementów /B, Pb, Mn, Mo, V, Ti, Cu, Zn, Ni, Co, Sr, Cr, Ba/, zarówno w materiale wyjściowym /gleba bez rozfrakcjonowania/ jak i w sześciu wyodrębnionych frakcjach mechanicznych /łącznie 35 prób/. Analizowane frakcje /zgodnie z podziałem PTG/ wyodrębniono wg własnej metodyki - na drodze szlamowania masy glebowej w wodzie destylowanej /2/.

Uzupełniające dane analityczne, charakteryzujące badaną glebę /tab. 1, 2, 3/ zaczerpnięto z wcześniejszych opracowań poświęconych polskim czarnoziemom /1/. Oznaczenia ogólnej zawartości poszczególnych pierwiastków śladowych wykonano wg zmodyfikowanej metody spektrograficznej /3,4/, przy wykorzystaniu spektrografu dużej dyspersji, Hilgera E-478.

Wyniki badań

Zanim przystąpimy do analizowania uzyskanych wyników, należałoby przedtem wyraźnie podkreślić fakt, że jak dotąd niewiele wiemy wogóle na temat natury /składu i właściwości/ wyizolowa-

Tabela 1. Skład mechaniczny i powierzchnia zbiorowa masy glebowej badanego czarnoziem

Poz. genet.	Głębokość /cm/	Udział poszczególnych frakcji mech. w %						Powierzchnia zbiorowa cm^2/g
		1-0,1 mm	0,1-0,05 mm	0,05-0,02 mm	0,02-0,005 mm	0,005-0,002 mm	0,002 mm	
Ap	0-20	2,6	19,8	46,5	11,4	7,9	11,8	16,8
A ₁	30-55	1,3	20,5	44,4	10,5	5,8	16,5	17,0
/B/	80-100	0,7	19,9	44,0	10,6	4,3	20,5	20,7
B/C	130-150	0,3	19,6	47,1	12,9	6,9	13,2	14,6
C/Ca	180-200	0,2	14,7	49,8	15,4	7,1	12,8	14,3

nych z gleb grup cząstek o zbliżonej średnicy.

Wprawdzie, nawet w starszych podręcznikach można znaleźć ogólne dane, dotyczące składu mineralogicznego i niektórych fizycznych właściwości poszczególnych frakcji, tym niemniej dopiero wyniki wielokierunkowych badań zapoczątkowanych w ostatnich latach /1, 5, 6, 8/ zdecydowały o tym, że zagadnienie to wzbudza obecnie coraz większe zainteresowanie.

Powracając do sprawy interesujących nas mikroelementów i ich powiązania z poszczególnymi frakcjami glebowymi, warto tu przypomnieć, że jedyne dostępne materiały dotyczące tego tematu można znaleźć w pracy Królikowskiego i współaut. /6/, gdzie m.in. zostały przedstawione wyniki oznaczeń 4 - ech mikroelementów /Mn, Cu, Co, Mo/ we frakcjach wyodrębnionych z kilku różnych genetycznie utworów macierzystych /w tym również z lessu/. Na podstawie tych materiałów można wywnioskować, że w miarę zmniejszenia się wymiarów cząstek w materiale lessowym, maleje zawartość w nich manganu, rośnie zaś - miedzi i kobaltu, natomiast udział molibdenu jest we wszystkich frakcjach względnie wyrównany.

Rozpatrując na tym tle wyniki badań własnych, można ogólnie stwierdzić, że w przypadku większości oznaczonych mikroskładników, ich zawartość rośnie w miarę wzrostu dyspersji masy glebowej /tab. 4/. Jednakże porównując ze sobą frakcje cząstek tej samej wielkości, ale wyodrębnione z różnych poziomów genetycznych /tab. 5/ widać wyraźnie, że procesy glebotwórcze spowodowały w tym układzie wielokierunkowe zakłócenia.

Tabela 2. Właściwości i skład chemiczny czarnoziem

Poz. genet.	Głębokość /cm/	pH /w KCl/	Humus %	Całkowita zawartość w %							
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	CaCO ₃
A _p	0-20	5,6	2,63	80,2	2,6	9,6	0,08	0,65	0,48	1,85	0,0
A ₁	30-55	5,4	1,72	80,4	2,6	9,5	0,08	0,65	0,52	1,90	0,0
B/	80-100	6,0	0,23	78,8	3,6	10,0	0,04	0,67	0,69	1,94	0,0
B/C	130-150	6,7	-	81,9	2,9	9,3	0,06	0,70	0,54	1,96	0,0
C/Ca/	180-200	7,3	-	70,4	1,7	8,2	0,04	5,68	1,51	2,09	8,6

Tabela 3. Właściwości sorpcyjne czarnoziem

Poz. genet.	Głębokość /cm/	m.e./100 g gleby			v %	M.e./100 g gleby			
		S	H	T		Ca	Mg	K	Na
Ap	0-20	13,1	4,4	17,5	74,7	8,8	3,6	0,23	0,42
A ₁	30-55	11,1	3,6	14,8	75,3	6,4	4,0	0,24	0,42
/B/	80-100	11,1	4,2	15,3	72,5	7,7	3,6	0,33	0,48
B/C	130-150	11,4	2,1	13,2	84,3	6,8	3,9	0,28	0,36
C/Ca/	180-200	13,3	0,0	13,3	100,0	8,0	4,8	0,25	0,24

W konsekwencji, w tym bogatym zestawie przedstawionych wartości liczbowych, rysują się pewne mocniej lub słabiej zaznaczone współzależności.

Z porównania wyników uzyskanych dla wyjściowych prób gleby można wnioskować, iż w odniesieniu do niezmienionej skały lessowej, pod wpływem procesów glebotwórczych, wzrosła w glebie zawartość takich pierwiastków jak: B, Pb, Mn, Cu, Cr, Ba, natomiast zmniejszyła się ilość - Mo, V, Zn, Ni, Co i Sr - co pokrywa się w znacznym stopniu z badaniami Glińskiego /4/. Niezależnie od tego nastąpiło względne nagromadzenie większości oznaczonych pierwiastków w dolnej /nieruszonej narzędziami/ części poz. A₁ - w stosunku do warstwy ornej /Ap/. Podobne do opisanych wyżej tendencje występują również prawie we wszystkich frakcjach wyodrębnionych z próby pobranej z danego poz. genetycznego.

Analizując tę sytuację bardziej szczegółowo, można przyjąć, że zawartość większości pierwiastków /B, Pb, Mn, Mo, Zn, Ti, Ni, Co, Cr/ rośnie w kierunku frakcji drobniejszych.

W przypadku kilku mikroelementów /Pb, Mn, V, Zn, Ni, Co/ uwidacznia się dosyć gwałtowny wzrost ich zawartości, przy cząstkach o średnicy mniejszej od 0,005 mm /czasem nawet dziesięciokrotnie/. Te zjawisko jest tym trudniejsze do wytłumaczenia, że dotyczy zarówno poziomów akumulacyjnych, jak i leżących głębiej. Zwracamy uwagę na ten fakt dlatego, ponieważ w poziomach zawierających próchnicę, poniżej tej granicznej wielkości /0,005 mm/ występuje gwałtowny wzrost udziału C - ogólnego /od 0,54 % - we frakcji 0,02-0,005 mm, do 5,88 % - we frakcji 0,005 - 0,002 mm/.

Tabela 4. Rozmieszczenie mikroelementów w poszczególnych

Poz. genet. /głęb. cm/		B	Pb	Mn	Mo	V
Ap /0-20/	0	56,0	27,9	316	10,2	38,5
	1	17,6	1,0	20	1,3	1,0
	2	54,0	5,0	116	6,8	3,4
	3	57,6	8,4	90	7,2	10,8
	4	53,0	11,2	164	9,8	26,0
	5	76,0	130,0	1000	21,2	104,0
	6	76,0	104,0	1380	18,4	168,0
A ₁ /30-55/	0	59,0	22,4	372	12,8	45,2
	1	21,0	1,0	46	1,5	1,8
	2	60,2	9,4	124	11,4	7,6
	3	62,0	7,2	148	10,2	11,4
	4	53,0	12,4	200	11,8	32,6
	5	80,0	100,0	1040	36,0	108,0
	6	78,2	78,5	1818	20,4	210,0
/B/ /80-100/	0	60,1	15,0	299	11,6	40,0
	1	20,4	1,0	56	1,9	2,3
	2	60,0	4,4	148	6,0	1,0
	3	51,0	4,4	100	5,8	6,0
	4	50,0	9,4	192	9,0	25,0
	5	80,0	104,5	780	20,4	112,0
	6	98,0	38,0	560	16,0	168,0
B/C /130-150/	0	52,5	14,9	269	10,7	48,3
	1	34,0	3,6	80	4,0	1,9
	2	49,3	8,0	121	9,6	4,4
	3	48,0	6,6	94	8,6	8,8
	4	54,0	9,4	240	8,6	36,1
	5	96,0	100,0	740	27,0	104,0
	6	102,0	40,0	930	21,4	172,0
C/Ca/ /180-200/	0	47,8	13,0	195	18,2	54,2
	1	31,0	11,2	90	7,2	10,0
	2	52,3	7,0	164	11,4	12,0
	3	36,0	2,2	78	10,3	10,6
	4	40,3	8,6	184	12,0	42,6
	5	54,0	90,0	470	58,2	104,0
	6	82,0	54,0	540	49,4	120,0

Objaśnienia: 0 - całość próby, 1 - piasek, 2 - pył gruby,
 3 - pył drobny, 4 - ił pyłowy gruby, 5 - ił pyłowy
 drobny, 6 - ił koloid.

frakcjach mechanicznych badanego czarnoziemiu / ppm /

Cu	Zn	Ti	Ni	Co	Sr	Cr	Ba
28,4	50,0	-	14,0	5,3	48,0	39,1	286
14,0	10,0	-	1,0	0,5	7,4	1,4	64
13,0	10,0	-	2,8	0,5	25,0	25,0	130
19,2	10,0	-	4,0	0,5	60,0	33,0	290
23,0	10,0	-	8,0	1,9	90,0	40,0	330
100,0	310,0	-	48,0	24,1	60,0	74,0	460
60,0	160,0	-	58,0	27,0	35,0	90,0	330
23,7	67,2	3815	17,8	7,6	85,0	58,3	329
9,2	10,0	-	1,0	0,5	18,4	88,0	176
8,0	10,0	2684	5,4	3,3	78,0	54,0	260
12,2	10,0	3284	5,0	1,5	128,0	43,0	320
30,0	12,0	7576	8,0	1,4	92,0	36,0	480
80,0	200,0	8264	44,0	21,0	108,0	82,0	820
62,0	120,0	4424	78,0	36,0	30,0	120,0	320
13,8	50,4	-	17,0	5,6	65,0	41,7	296
7,5	10,0	-	1,0	1,0	15,6	4,2	188
6,4	10,0	-	1,8	1,0	52,0	24,0	330
8,0	10,5	-	2,4	1,0	80,0	28,0	380
18,0	10,0	-	8,0	1,6	80,0	37,0	480
60,5	220,0	-	44,0	27,0	84,0	72,0	460
52,0	70,0	-	72,0	32,5	24,0	90,0	330
15,8	86,2	4238	18,6	7,0	60,2	34,0	255
12,8	10,0	-	5,2	1,0	104,0	8,8	215
6,6	15,8	2676	3,0	4,2	62,0	36,0	270
8,0	16,0	3344	4,2	7,6	86,0	21,0	200
16,4	30,8	7490	8,6	2,2	94,0	43,6	520
64,6	230,0	8770	48,5	26,0	100,0	62,0	740
60,0	128,0	4926	74,0	31,0	25,0	88,0	172
22,0	182,3	5760	20,4	10,2	118,3	40,0	296
42,0	10,0	-	6,2	1,0	104,0	8,8	152
11,8	48,0	4366	4,4	10,2	124,0	33,0	330
11,6	52,0	3144	4,2	7,6	86,0	21,0	200
35,2	36,0	6920	10,8	2,6	136,0	37,5	520
12,3	960,0	9200	42,0	30,0	160,0	59,0	260
60,0	270,0	5494	58,0	27,0	64,0	87,0	220

Tabela 5. Zawartość mikroelementów w analogicznych frakcjach mechanicznych wyodrębnionych z różnych poziomów

Frakcja /mm/	Poziom gene- tyczny	B	Pb	Mn	Mo	V
Całość pró- by	Ap	56,0	27,9	316	10,2	38,5
	A ₁	59,0	22,4	372	12,8	45,2
	/B/	60,1	15,0	299	11,6	40,0
	B/C	52,5	14,9	269	10,7	48,3
	C/Ca/	47,8	15,5	195	11,7	54,2
1-0,1	Ap	17,6	1,0	20	1,3	1,0
	A ₁	21,0	1,0	46	1,5	1,8
	/B/	20,4	1,0	56	1,9	2,3
	B/C	34,0	3,6	80	4,0	1,9
	C/Ca/	31,0	11,2	90	7,2	10,0
0,1-0;05	Ap	54,0	5,0	116	6,8	3,4
	A ₁	60,2	9,4	224	11,4	7,6
	/B/	60,0	4,4	148	6,6	1,0
	B/C	49,3	8,0	121	9,6	4,4
	C/Ca/	52,3	7,0	164	11,4	12,0
0,05-0,02	Ap	57,6	8,4	90	7,2	10,8
	A ₁	62,0	7,2	148	10,2	11,4
	/B/	51,0	4,4	100	5,8	6,0
	B/C	48,0	6,6	94	8,6	8,8
	C/Ca/	36,0	2,2	78,	10,3	10,6
0,02-0,005	Ap	53,0	11,2	164	9,8	26,0
	A ₁	53,0	12,4	200	11,8	32,6
	/B/	50,0	9,4	192	9,0	25,0
	B/C	54,0	9,4	240	8,6	36,1
	C/Ca/	40,3	8,6	184	12,0	42,6
0,005-0,002	Ap	76,0	130,0	1000	21,2	104,0
	A ₁	80,0	100,0	1040	36,0	108,0
	/B/	80,0	104,5	780	20,4	112,0
	B/C	96,8	100,0	740	27,0	104,0
	C/Ca/	54,0	90,0	470	58,2	104,0
< 0,002	Ap	76,0	104,0	1380	18,4	168,0
	A ₁	78,2	78,5	1818	20,4	210,0
	/B/	98,0	38,0	560	16,0	168,0
	B/C	102,0	40,0	930	21,4	172,0
	C/Ca/	82,0	54,0	540	49,4	120,0

genetycznych profilu badanego czarnoziem /w ppm/

Cu	Zn	Ti	Ni	Co	Sr	Cr	Ba
28,4	50,0	-	14,0	5,3	48,0	39,1	286
23,7	67,2	3815	17,8	7,1	85,0	58,3	329
13,8	50,4	-	17,0	5,6	65,0	41,7	296
15,8	86,2	4238	18,6	7,0	60,2	34,0	255
22,0	182,0	5760	20,4	10,2	118,3	40,0	296
14,0	10,0	-	1,0	0,5	7,4	1,4	64
9,2	10,0	-	1,0	0,5	18,4	88,0	176
7,5	10,0	-	1,0	1,0	15,6	4,2	188
12,8	10,0	-	5,2	1,0	33,0	5,0	215
42,0	10,0	-	6,2	1,0	104,0	8,8	152
13,0	10,0	-	2,8	0,5	25,0	25,0	130
8,8	10,4	2684	5,4	3,3	78,0	54,0	260
6,4	10,0	-	1,8	1,0	52,0	24,0	330
6,6	15,8	2676	3,0	4,2	62,0	36,0	270
11,8	48,0	4366	4,4	10,2	124,0	33,0	330
19,2	10,0	-	4,0	0,5	60,0	33,0	290
12,2	10,0	3284	5,0	1,5	128,0	43,0	320
8,0	10,5	-	2,4	1,0	80,0	28,0	380
8,0	16,0	3344	4,8	5,0	50,0	23,0	215
11,6	52,0	3444	4,2	7,6	86,0	21,0	200
23,0	10,0	-	8,0	1,9	90,0	40,0	330
30,0	12,0	7576	8,0	1,4	92,0	36,0	480
18,0	10,0	-	8,0	1,6	80,0	37,0	480
16,4	30,8	7490	8,6	2,2	94,0	43,6	520
35,2	36,0	6920	10,8	2,6	136,0	37,5	520
100,0	310,0	-	48,0	24,1	60,0	74,0	460
80,0	200,0	8264	44,0	21,0	108,0	82,0	820
60,5	220,0	-	44,0	27,0	84,0	72,0	460
64,6	230,0	8770	48,5	26,0	100,0	62,0	740
123,0	960,0	9200	42,0	30,0	160,0	59,0	260
60,0	160,0	-	58,0	27,0	35,0	90,2	330
62,0	120,0	4424	78,0	36,0	30,0	120,0	320
52,0	70,0	-	72,0	32,5	24,0	90,0	330
60,0	128,0	4926	74,0	31,0	25,0	88,0	172
60,0	270,0	5494	58,0	27,0	64,0	87,0	220

Godnym podkreślenia jest również to, że w wielu przypadkach il. koloidalny /0,002 mm/ zawiera mniejsze ilości mikropierwiastków niż sąsiednia frakcja o większej średnicy cząstek /0,002 - 0,005 mm/. Szczególnie wyraźnie występuje to przy takich pierwiastkach jak Pb, Zn, Ti i Sr - a więc mikroelementów, których akumulację można wiązać z zanieczyszczeniem gleby z atmosfery.

Podobne, nietypowe zjawisko dotyczy frakcji piasku, w którym wbrew ogólnej zasadzie, występuje często większe stężenie mikropierwiastków, niż we frakcjach pyłowych. Ma to miejsce w przypadku Cu /cały profil/, Pb /poz. C/, V /poz. B/, Ni /poz. B/C i C/, Sr /poz. B/C i Cr /poz. A₁/.

Przechodząc do charakterystyki - kolejno - poszczególnych mikroelementów - warto zwrócić uwagę, że rozpatrywanie stężenia danego pierwiastka w określonej grupie cząstek, nie zawsze daje pełny obraz jego rozmieszczenia w masie glebowej, zwłaszcza jeżeli dotyczy to frakcji występującej w niewielkiej ilości, która nawet przy względnie dużym stężeniu danego pierwiastka może wiązać tylko niewielki odsetek całości zawartego w glebie. Proste wyliczenia uwzględniające zawartość mikroskładnika i udział danej frakcji w całości utworu, mogą dać odpowiedź na pytanie jaki procent zawartego w glebie składnika związany jest z określoną frakcją mechaniczną i jakim zmianom ulegają te ilości w poszczególnych poziomach genetycznych.

Bor. Z tab. 6 wynika, że główna masa boru związana jest z frakcją pyłową /61 - 65 %/, a zwłaszcza z pyłem grubym. Nie widać wyraźnego zróżnicowania pod wpływem procesów glebotwórczych. Można stąd wnioskować, że bor zawarty w glebie, występuje w minerałach frakcji grubszych, a w miarę postępującego wietrzenia tych ostatnich B jest wykorzystywany przez rośliny.

Nie widać tendencji do gromadzenia tego pierwiastka we fr. koloidalnej, a wręcz przeciwnie udział jego w tej frakcji maleje. Można więc sądzić, że sorpcja boru w badanej glebie jest ograniczona.

Ołów. Wbrew ogólnie przyjętym założeniom zróżnicowanie w rozmieszczeniu Pb w badanym profilu ogranicza się do niewielkiego wzbogacenia w ołów cząstek mniejszych od 0,005 mm w poz. Ap /tab. 4/. W procentowym bilansie tego pierwiastka /tab. 6/, we

Tabela 6. Rozmieszczenie mikroelementów w poszczególnych frakcjach mechanicznych badanej gleby /% w stosunku do ogólnej zawartości w całości próby/.

Poz. genet.	Frakcja	B	Pb	Mn	Mo	V	Cu	Zn	Ti	Ni	Co	Sr	Cr	Ba
Ap	1	0,8	0,3	0,1	0,1	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,8
	2	18,2	3,0	7,7	13,8	1,7	9,0	3,8	13,9	0,4	2,0	10,0	11,8	10,8
	3	45,2	13,2	14,4	34,3	13,3	32,3	8,8	38,7	13,8	4,0	52,8	36,2	55,0
	4	9,5	3,9	5,7	10,2	7,8	8,1	2,0	17,9	5,6	4,0	18,0	10,0	2,2
	5	10,2	35,0	23,6	16,4	21,7	22,7	46,6	12,0	26,7	34,0	9,0	14,5	14,2
	6	16,1	44,6	50,5	24,3	55,0	27,5	37,8	17,7	53,4	56,6	8,0	27,0	16,6
/B/	1	0,2	0,9	0,1	1,0	0,2	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,3
	2	18,4	2,3	13,4	12,5	0,4	0,9	0,6	15,4	2,0	2,5	23,3	11,4	17,8
	3	43,1	17,4	18,9	25,0	5,3	16,8	15,0	36,4	5,4	5,0	49,0	27,4	42,2
	4	12,2	8,8	10,9	11,5	9,5	11,0	4,3	26,0	5,4	2,5	15,4	10,5	16,2
	5	6,5	38,0	14,6	15,0	14,4	13,2	36,7	9,7	8,9	12,5	4,6	7,1	5,0
	6	19,6	32,6	42,1	34,0	70,2	58,0	46,7	12,5	78,3	77,5	27,4	43,9	17,8
C/Ca/	1	1,2	0,6	0,1	0,8	0,0	1,8	0,1	0,0	0,8	0,0	0,3	0,5	0,1
	2	30,4	8,4	18,0	16,1	7,7	12,0	6,5	19,0	6,1	15,5	25,1	18,2	27,6
	3	35,3	12,9	19,3	33,5	15,7	22,6	15,6	30,3	13,8	25,9	41,1	26,5	39,0
	4	7,2	4,0	6,3	6,1	9,2	10,5	18,0	10,9	5,4	3,4	9,1	8,7	13,7
	5	6,5	29,1	11,8	18,1	16,2	13,2	34,0	14,6	14,3	7,6	7,6	8,6	5,9
	6	19,4	45,0	37,0	40,6	51,2	39,9	25,8	16,2	59,6	47,6	16,8	27,5	13,7

wszystkich poziomach genetycznych zawartość ołowiu jest raczej wyrównana, a główna jego masa /70 - 80 %/ związana jest z grupą cząstek poniżej 0,005 mm, co wskazywałoby na jego powiązanie z koloidami minerałów ilastych.

Mangan. Zawartość manganu w badanym profilu układa się w sposób dosyć charakterystyczny. Przede wszystkim zaznacza się wyraźny wzrost Mn w poziomie akumulacyjnym /w przypadku cząstek <0,005 - nawet dwukrotnie/, co możnaby wiązać z obecnością związków próchnicy /tab. 4, 5/. Równocześnie, liczby zawarte w tab. 6 sugerują, że pod wpływem procesów glebotwórczych ubywa manganu z masy części grubszych, a jednocześnie przybywa go w masie cząstek drobnych - zwłaszcza koloidalnych. W efekcie 3/4 całkowitego zapasu manganu związana jest z cząstkami poniżej 0,005 mm, a 50 % z koloidami, która to frakcja w poz. Ap, stanowi zaledwie 12 % całej masy gleby.

Molibden. W badanym czarnoziemie najwięcej molibdenu występuje w podłożu lessowym. W pozostałych poziomach jest go znacznie mniej. Zarówno w całości próby jak w poszczególnych frakcjach warstwy podornej /30 - 55 cm/ zaznacza się drugie maksimum zawartości molibdenu. Ze względu na udział Mo w poszczególnych frakcjach, widać wyraźne rozgraniczenie na 3 grupy cząstek: piasek, całość pyłu plus ił pyłowy gruby i reszta <0,005 mm/. Liczby zamieszczone w tab. 6 wskazują, że 1/3 Mo zawartego w glebie związana jest z koloidami. Również 1/3 tkwi w masie cząstek pyłu drobnego. Układ tych wartości pozwala również wnioskować, że w procesach glebotwórczych molibdenu ubywa z gleby - zwłaszcza związanego z koloidami.

Wanad. Zawartość i rozmieszczenie wanadu w badanym profilu, układają się podobnie jak w przypadku molibdenu. Wynika stąd, że źródłem tego pierwiastka w badanej glebie jest lessowa skała macierzysta i że przy oddziaływaniu procesów glebotwórczych, wyczerpanie wanadu przeważa nad akumulacją. Liczby podane w tab. 6 wskazują na to, że wanad jako związany głównie z koloidami, może być przemieszczony w głąb profilu /do poz. B/, gdzie przy wzroście udziału cząstek < 0,002 mm, pierwiastek ten ulega względnej akumulacji /70 % zawartego w glebie/.

Miedź. Zgodnie z tym co podają inni autorzy /4, 7/, rozmieszczenie Cu w badanej glebie wskazuje na wyraźną akumulację tego pierwiastka w górnych poziomach profilu. Rozpatrując zawartość miedzi w poszczególnych frakcjach mechanicznych należy podkreślić równomierne zwiększenie się jej udziału, wraz ze wzrostem dyspersji materiału glebowego z wyjątkiem cząstek koloidalnych, które wykazują przeważnie niższe stężenie Cu, aniżeli sąsiedni ił pyłowy drobny. Można przyjąć, że 30 - 60 % całego zapasu miedzi, związana jest z frakcją koloidalną. Drugie maksimum /20 - 30 %/, wiąże się z pyłem drobnym. Podobnie jak w przypadku wanadu, Cu - związana z koloidami wykazuje tendencję do przemieszczania ku dołowi profilu /poz. B - 58 %/ - co znajduje potwierdzenie w literaturze /7/.

Cynk. Przedstawione wyniki /tab. 4 i 5/ sugerują, że głównym źródłem cynku w badanej glebie jest podłoże lessowe, zawierające 2-3 krotnie więcej Zn niż pozostałe poziomy genetyczne. Rozmieszczenie tego pierwiastka w masie glebowej jest wręcz zaskakujące. Występuje tu wyraźny podział stopnia stężenia Zn na dwie grupy, zależnie od wielkości cząstek - przy czym liczbą graniczną jest średnica 0,005 mm. W grupie wszystkich cząstek powyżej tej granicy udział Zn jest bardzo mały i wyjątkowo wyrównany we wszystkich poziomach genetycznych. Poniżej tej granicy stężenie cynku gwałtownie wzrasta /nawet trzydziestokrotnie/ - przy czym, w masie cząstek koloidalnych stężenie to jest znacznie niższe, aniżeli we frakcji 0,005 - 0,002 mm. W efekcie główna masa cynku zawartego w badanej glebie /60 - 80 %/, związana jest właśnie z cząstkami poniżej 0,005 mm średnicy, które stanowią załedwie 1/4 masy glebowej.

Tytan. Traktowany w niektórych opracowaniach jako makroskładnik - tytan występuje w badanej glebie w znacznych ilościach /0,26 - 0,92 %/. Rozmieszczenie Ti w profilu, świadczy o tym, że w przebiegu procesów glebowych, tytanu ubywa z gleby. Z porównania udziału tego pierwiastka w poszczególnych frakcjach mechanicznych wynika, że stężenie Ti zwiększa się wraz ze wzrostem dyspersji cząstek glebowych. Tym niemniej 30-40 % tytanu występującego w badanej glebie, wiąże się z frakcją pyłu drobnego /tab. 6/.

Nikiel. Nikiel należy również do mikroelementów, których pod wpływem procesów glebotwórczych ubywa z gleby. Zaznacza się to wyraźniej w całościowych próbach badanej gleby, niż w wyodrębnionych z nich frakcjach mechanicznych. Rozpatrując zawartość Ni w poszczególnych grupach cząstek, widać powolny wzrost udziału Ni od frakcji piasku do iłu pyłowego grubego $< 0,005 \text{ mm}$ - a następnie skokowo /pięciokrotnie/ po przekroczeniu tej wielkości średnicy. Z przeliczeń procentowych wynika, że 50-80 % Ni zawartego w glebie, przypada na frakcję koloidalną. Nie stwierdza się przy tym wyraźnych powiązań ilościowych z udziałem substancji organicznej w masie glebowej. Znaczny wzrost zasobów Ni w koloïdach poz. /B/, świadczy o przemieszczaniu niklu w procesach żugowania gleby lessowej.

Kobalt. Pomimo, że w badanym profilu czarnoziemiu, zawartość Co jest znacznie niższa niż Ni, tym niemniej rozmieszczenie tego pierwiastka w masie glebowej jest bardzo podobne jak w przypadku Ni. Potwierdzają to również liczby, uzyskane z przeliczeń procentowych, które świadczą zarówno o ścisłym powiązaniu tego mikroelementu z frakcją koloidalną, jak również o możliwości jego przemieszczenia w głąb profilu.

Stront. Podobnie jak w przypadku całego szeregu omówionych już mikroelementów, obecność Sr w badanej glebie wiąże się z jego udziałem w podłożu lessowym, gdzie wyraźnie jest go najwięcej w porównaniu do pozostałych poziomów genetycznych. Zarówno w próbie wyjściowej, jak i wyodrębnionych frakcjach mechanicznych, drugie maksimum nagromadzenia Sr, występuje w warstwie podornej. Podkreślane już w kilku przypadkach mniejsze stężenie pierwiastka w koloïdach aniżeli we frakcji iłu drobnego - w przypadku Sr występuje wyjątkowo ostro /2-3 krotnie mniej/. Względnie wysoki udział Sr w frakcjach grubszych sprawia, że główna jego masa /60-70 %/ związana jest z frakcją części pyłowych. Można stąd wnioskować, że Sr jest słabo sorbowany w glebie, a uwalniany przy wietrzeniu minerałów /w poz. A/, łatwo ulega przemieszczaniu do poziomu /B/.

Chrom. Chrom należy do tych mikroelementów, których rozmieszczenie - w układzie pionowym badanego profilu, jest mało róż-

nicowane. Jedyne maksimum wskazujące na akumulację tego pierwiastka, występuje w warstwie podornej. Poza frakcją piasku - w pozostałych zróżnicowanie Cr jest również stosunkowo małe, ale wyraźnie zaznaczone. Wyjątkowo, największe stężenie Cr przypada na frakcję koloidalną. Chociaż ze względu na znaczny udział w glebie części pyłowych, 40 - 50 % Cr związana jest z tą frakcją, tym niemniej drugie maksimum przypada jednak na koloidy - zwłaszcza w poz. /B/, co wskazuje na możliwość przemieszczania Cr w głąb profilu.

Bor. Rozmieszczenie ostatniego z oznaczonych pierwiastków śladowych, jest w zasadzie podobne jak w przypadku Cr. Względne nagromadzenie Ba w warstwie podornej, nieco wyższe jego stężenie w drobniejszych frakcjach glebowych - a równocześnie 60 % Ba przypadające na części pyłowe - mogą świadczyć o słabej dynamice tego pierwiastka i niewielkiej jego roli w procesach glebowych.

Uwagi końcowe.

Biorąc pod uwagę pionierski charakter podjętych badań, należy zdawać sobie sprawę z tego, że przy rozpatrywaniu efektów pierwszego ich etapu - najistotniejszym elementem będą nie same liczby zestawione w tabelach, a przede wszystkim wszelkie tendencje i prawidłowości zarysowujące się w układzie uzyskanych wyników.

Jakkolwiek - ze względu na wąsko zakreślony program pierwszego etapu - przedstawione materiały nie mogą dać pełnego obrazu istniejących możliwości, tym niemniej - i te skromne wyniki wskazują na to, że zainteresowanie tym problemem jest w pełni uzasadnione. Równocześnie wskazują one na możliwości uzyskania znacznie szerszego wachlarza informacji, po przeprowadzeniu badań w planowanym zakresie. Za słusnością takiego prognozowania przemawia niewątpliwie sygnalizowany już fakt, że w porównaniu do rozpatrywanych aktualnie dwu czynników /frakcje i poziomy genetyczne/, w planowanym, pełnym zakresie - dochodzą dwa nowe elementy zmienności /różne typy gleb i odmienne skały macierzyste/, co niewątpliwie rozszerzy znacznie zakres wchodzących w

grę współzależności - a więc i skalę możliwości interpretacji wyników.

Przechodząc - w formie dyskusyjnej - do metodycznej strony zagadnienia, należy to wyraźnie podkreślić, że o ile nie należy obawiać się istotnych trudności przy wykonywaniu samych analiz spektralnych - gdyż rozfrakcjonowana masa glebowa okazała się materiałem łatwym do analizowania - o tyle dużo kłopotów sprawia samo uzyskanie tego materiału.

Analiza wyodrębniania poszczególnych frakcji mechanicznych to praca bardzo żmudna i czasochłonna, zwłaszcza przy konieczności utrzymania wysokiej czystości w toku całej analizy - co jest sprawą bardzo istotną w przypadku oznaczania pierwiastków śladowych.

Stosowane dotychczas metody wyodrębniania poszczególnych frakcji mechanicznych, opierały się głównie na preparowaniu prób i strącaniu drobnych frakcji przy pomocy różnych odczynników chemicznych, co decyduje o ograniczonej ich przydatności do tego celu.

Wypracowanie własnych przepisów metodycznych /2/ opartych głównie na preparowaniu mechanicznym w wodzie destylowanej, pozwoliło na usunięcie szeregu mankamentów. Nie wpłynęło to jednak na zmniejszenie pracochłonności procesu frakcjonowania - a wręcz przeciwnie, czasookres wykonania pełnej analizy znacznie się wydłużył.

W efekcie, całkowite rozdzielenie na frakcje serii kilku prób gleb średnich i ciężkich, może trwać do kilku miesięcy co stanowi zasadniczy moment trudnościowy przy rozpracowywaniu tego interesującego zagadnienia.

Literatura

1. Borowiec J.: Czarnoziemy Polskie. Rozpr. habilit. Lublin 1972.
2. Borowiec J.: Problemy wyodrębniania poszczególnych frakcji mechanicznych z mineralnych utworów glebowych i gruntowych /maszynopis/. Lublin 1974.
3. Dobrzański B. i współprac.: Quantitative Direct Spectrographic

Determination of Trace Elements in Soils. Agrochimica, 1966 t. 10, nr 3.

4. Gliński J.: Wpływ niektórych czynników glebotwórczych na zawartość i rozmieszczenie mikroskładników w profilach glebowych. Cz. I i II., Ann. UMCS 1967 Sec. E, t. 22.
5. Koczerina J.E.: Niekotoryje chemiczeskije i fizyczeskije swoi-stwa oddielnych mechaniczeskich frakcji dierniowo-podzolist-noj poczwy. Poczwow 1954 nr 12,
6. Królikowski L. i współaut.: The Physical and Chemical Properties of Separate Grain Size Fractions of Soil Parent Rock. Roczn. Glebozn. 1968 dod. do t. 19.
7. Mitchell R.L.: Trace Elements in Soils. Chemistry of the Soil. Fireman E. Bear. New York 1964.
8. Słomka A.: Charakterystyka związków próchnicznych w różnych frakcjach mechanicznych Polskich czarnoziemów /praca magisterska/ Lublin 1972.

Z. Szczubiałka

Instytut Badawczy Leśnictwa
Sękocin

BADANIA ZAWARTOŚCI MIKROELEMENTÓW I NIEKTÓRYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH LEŚNYCH TERENÓW GÓRZYSTYCH PRZY UŻYCIU ANALIZY SPEKTRALNEJ

Wstęp

Gleby górskie wytworzone z fliszu karpackiego były przedmiotem badań wielu autorów /1, 2, 4, 7/. W badaniach tych dużo uwagi poświęcono genezie i poznaniu podstawowych właściwości tych gleb. Badano je również pod względem zawartości mikroskładników /3, 6/. Prace te w większości dotyczyły gleb użytkowanych rolniczo, natomiast mało jest danych dotyczących gleb leśnych, zwłaszcza jeżeli chodzi o zawartość w nich mikroskładników. Z tych względów podjęto badania, które miały na celu uzyskanie danych

obrazujących ilościowe zawartości manganu, ołowiu, molibdenu, miedzi, kobaltu, wanadu i niklu oraz ich rozmieszczenia w profilach glebowych w Nadleśnictwie Rycerka i Ujsoły /Beskid Żywiecki/ oraz Nadleśnictwa Stary Sącz /Kotlina Sądecka/.

Materiały i metodyka

Do badań wzięto 7 profili gleb wytworzonych ze zwietrzeliny fliszu karpackiego pod drzewostanami świerkowymi /nasiennymi/ w wieku około 90-100 lat w Nadleśnictwie Rycerka /Pasma Wielkiej Raczy, Rycerzowej/ i Nadleśnictwie Ujsoły /Grupa Pilska/, oraz 3 profile gleb wytworzonych z eolicznych utworów pyłowych zalegających na fliszu pod drzewostanem jodłowym /nasiennym/ w wieku 70-100 lat w Nadleśnictwie Stary Sącz /Pogórze Starosądeckie/.

W Nadleśnictwie Rycerka analizowane gleby reprezentują gleby brunatne kwaśne, wytworzone ze zwietrzeliny żupków magurskich /profile 3, 5, 15/, oraz gleby słabo wykształcone zbrunatniałe /ranker brunatny/, wytworzone z piaskowców magurskich /profil nr 2/, i żupków magurskich /profil nr 8/ o butwinie moderowej.

W Nadleśnictwie Ujsoły przebadano 2 profile gleb brunatnych kwaśnych, opadowo glejowych, wytworzonych ze zwietrzeliny stokowej skał fliszowych: glebę z butwiną moder /profil nr 2/ i butwiną moder - mor /profil nr 3/.

Analizowane gleby w Nadleśnictwie Stary Sącz tworzą katene na pn - zach. stoku górskim o profilu gleby opadowo glejowej /profil nr 5/ na płaskim wzniesieniu, poprzez glebę brunatną kwaśną średnio opadową glejową na łagodnie nachylnym stoku /profil nr 4/, do położonej najniżej na płaskim stoku gleby brunatnej kwaśnej opadowo glejowej /profil nr 7/.

Szczegółowa charakterystyka terenu oraz właściwości fizycznych i chemicznych badanych gleb podana jest w oddzielnym opracowaniu /5/.

Węgiel organiczny w badanych glebach oznaczono metodą Tiurina. Odczyn gleby /pH w H_2O i KCl/ oznaczono potencjometrycznie przy użyciu elektrody szklanej. Skład mechaniczny oznaczono areometrycznie wg modyfikacji Prószyńskiego.

Ogólną zawartość mikroskładników oznaczono na spektrografii dużej dyspersji Hileger E-492. Odpowiednio przygotowane próbki

glebowe wzbudzano z kraterów grafitowych w łuku prądu stałego z katody /8/.

Omówienie wyników

Wyniki zestawiono w tabeli 1, 2, 3 na tle wybranych właściwości chemicznych i fizycznych, a mianowicie: zawartości węgla ogółem, pH, zawartości frakcji mechanicznych $< 0,02$ mm i $< 0,002$ mm.

Jak wynika z tabeli 1, w glebach Nadleśnictwa Rycerka zawartość poszczególnych mikroskładników wynosi: manganu 165-1650 ppm, przy czym w profilu 5, 8, 15 obserwuje się zróżnicowanie koncentracji tego pierwiastka w głęb profilu; ołowiu - 33,0 - 780 ppm, przy czym największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w wierzchnich warstwach profilowych tj. 45,0 - 780 ppm - nadmierna koncentracja ołowiu w profilu 3 i 5 jest prawdopodobnie wynikiem powierzchniowej akumulacji z zanieczyszczeń atmosfery; molibdenu 2,0 - 3,0 ppm - nie obserwuje się zróżnicowania koncentracji tego pierwiastka w profilu; miedzi 11,6 - 94,0 ppm, - większe jej zawartości znaleziono w poziomach organicznych oraz skale macierzystej, kobaltu 9,0 - 14,8 ppm - nie wykazuje on większego zróżnicowania w poszczególnych poziomach profilu; wanadu 21,3 - 110,0 ppm - nieco wyższą średnią zawartość wanadu stwierdzono w poziomach organicznych, jak również w skale macierzystej; niklu 22,3 - 86,0 ppm - jego koncentracja w poziomach profilu nie wykazuje wyraźnej prawidłowości.

Zawartość mikroskładników w glebach Nadleśnictwa Ujsoły /tab. 2/ wynosi dla manganu 235-1385 ppm, ołowiu 34,0 - 314,0 ppm, molibdenu 2,0 - 3,0 ppm, miedzi 14,3 - 74,0 ppm, kobaltu 9,5 - 24,0 ppm, wanadu 30,5 - 80,0 ppm, niklu 18,0 - 56,0 ppm. Większe stężenia Mn, Pb, Mo, Cu, Co stwierdzono w poziomie FH, natomiast koncentracja wanadu zwiększała się również w poziomach C₁ i Cg. Największą zawartość niklu wykazały poziomy C₁ i Cg. Jak wynika z tabeli 2 gleby Nadleśnictwa Ujsoły zawierają nieco mniej frakcji spławialnych i koloidalnych niż poprzednio omawiane gleby, niższa jest też zawartość poszczególnych pierwiastków.

Zawartość poszczególnych mikroskładników i niektórych meta-

Tabela 1. Niektóre właściwości gleb i zawartość

Nr profilu	Głębokość pobrania próbki w cm	Poziom gene- tyczny	C %	pH		Zawartość fra- kcji %	
				H ₂ O	KCl	<0,02 mm	<0,002 mm
2	0-1	L	34,84	4,0	3,7	-	-
	10-20	A	1,74	4,4	4,1	65	25
	25-35	/Bv/	1,16	4,6	4,1	65	31
	70-80	C ₁	-	4,8	4,4	64	25
3	0-1	L	31,35	4,2	3,9	-	-
	1-2	FH	11,52	3,9	3,3	-	-
	10-15	/AB/	1,85	4,6	4,2	58	15
	40-50	C ₁	-	4,9	4,4	61	26
	75-85	C _{2g}	-	5,0	4,4	67	29
5	0-1	L	42,10	4,2	3,6	-	-
	1-6	FH	29,38	3,7	3,1	-	-
	6-10	A	3,05	4,0	3,4	50	20
	30-40	Bv	1,70	4,6	4,0	55	20
	90-100	C ₁	-	4,9	4,3	56	22
	120-130	C _{2g}	-	4,5	4,1	62	32
	140-150	Dg	-	4,5	4,1	67	34
8	0-1	L	36,59	4,3	4,0	-	-
	5-15	A	4,32	4,4	3,9	49	20
	30-35	/Bv/	1,35	4,7	4,0	61	24
	80-90	C	-	4,9	4,2	58	24
15	0-2	L	20,18	3,8	3,5	-	-
	2-10	A	1,42	4,5	4,0	70	27
	15-20	Bv	1,09	4,6	4,2	73	26
	30-40		1,03	4,6	4,2	74	26
	60-70	C _{1g}	-	4,7	4,2	75	34
	110-120	C _{2g}	-	5,0	4,6	77	34

li ciężkich w glebach Nadleśnictwa Stary Sącz /tab. 3/ przedsta-
wia się następująco: mangan 250-2300 ppm, ołów 11,0 - 337,5 ppm,
molibden 2,0 - 2,5 ppm, miedź 5,2 - 17,5 ppm, kobalt 7,0 - 17,5

w nich mikroskładników /Nadl. Rycerka/

Zawartość mikroskładników w mg/kg gleby						
Mn	Pb	Mo	Cu	Co	V	Ni
-	-	-	-	-	-	-
366	45,0	2,0	23,0	9,0	72,0	52,0
380	34,3	2,0	23,0	8,5	68,0	51,0
453	35,0	2,0	24,0	9,6	59,0	49,5
-	-	-	-	-	-	-
1083	320,0	3,0	46,0	11,3	77,0	84,0
1200	96,0	2,0	24,6	12,3	76,0	63,0
1260	59,0	2,0	36,0	10,6	50,0	64,0
1130	67,0	2,0	62,0	10,5	85,0	86,0
-	-	-	-	-	-	-
770	780,0	2,2	94,0	9,4	70,6	80,0
506	103,0	2,0	13,0	7,9	48,3	35,3
600	43,0	2,0	11,6	10,8	64,0	45,0
530	33,0	2,0	15,3	14,8	54,5	86,0
523	62,0	< 2,0	42,3	11,5	84,0	84,0
320	48,0	< 2,0	34,0	10,8	110,0	81,3
-	-	-	-	-	-	-
1650	140,0	2,8	23,0	14,0	91,0	60,0
740	53,0	2,0	24,0	13,5	64,0	33,0
855	44,5	2,0	28,0	9,1	48,5	78,0
-	-	-	-	-	-	-
496	79,0	2,0	18,0	10,4	35,6	22,3
526	69,0	2,0	28,0	9,5	21,3	20,0
365	45,0	< 2,0	31,0	11,3	48,0	23,6
165	32,0	2,0	21,2	11,1	76,0	24,5
225	70,0	2,5	54,3	11,6	28,6	23,0

ppm, wanad 27,3 - 57,0 ppm, nikiel 11,5 - 46,0 ppm. Najwyższą koncentrację oznaczonych pierwiastków znaleziono w poziomach organicznych badanych gleb, z wyjątkiem profilu nr 4, gdzie zawar-

Tabela 2. Niektóre właściwości gleb i zawartość w nich mikrośladków
/Nadl. Ujsoły/

Nr pro- fi- lu	Głębo- kość pobr. ge- prób. w cm	Po- ziom ge- net.	C %	pH		Zawartość frakcji %		Zawartość mikrośladków w mg/kg gleby							N1
				H ₂ O	KCl	< 0,02 mm	< 0,002 mm	Mn	Pb	Mo	Cu	Co	V		
2	0-2	L	40,55	4,6	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-3	FH	11,07	4,3	3,7	-	-	1383	230,0	3,0	44,0	24,0	80,0	-	36,6
	5-10	A	3,75	4,2	3,5	46	21	1020	125,0	2,0	14,3	20,0	48,0	-	28,0
	20-25	Bg	1,15	4,8	3,6	46	18	700	72,0	< 2,0	22,0	16,0	30,5	-	31,0
	60-70	Cg	-	5,4	4,1	40	17	866	41,0	< 2,0	34,0	18,0	30,5	-	50,8
	130-140		-	6,7	5,5	33	15	235	35,0	< 2,0	32,5	20,0	56,7	-	85,0
3	0-2	L	42,70	4,2	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-8	FH	20,55	3,5	2,8	-	-	520	316,0	2,5	74,0	21,5	41,0	-	26,0
	10-25	Bv	2,68	4,2	3,6	38	12	1050	69,0	< 2,0	14,5	9,5	33,3	-	18,0
	35-40		-	4,6	4,0	44	15	780	35,0	< 2,0	26,5	11,0	37,3	-	57,0
	80-85	C1	-	4,8	4,3	39	11	800	34,0	< 2,0	32,0	17,5	40,0	-	56,0

Tabela 3. Wiektoze wlaŝciwoŝci gleb i zawartoŝć w nich mikroŝkzednikow /Nadl. St. Sącz/

Nr profi- lu	Głębokoŝć pobrania próbki w cm	Po- ziom gene- tyczny	C %	pH		Zawartoŝć frakcji %		Zawartoŝć mikroŝkzednikow w mg/kg gleby						
				H ₂ O	KCl	<0,02 mm	<0,002 mm	Mn	Pb	Mo	Cu	Co	V	Ni
4	0-2	A	7,61	3,6	3,1	41	15	230	11,0	2,0	6,3	7,0	46,3	13,3
	10-15	Bvg	0,78	4,0	3,0	46	14	460	36,0	2,0	14,0	14,5	52,5	23,3
	30-35	"	0,35	4,2	3,7	45	15	365	35,0	2,0	10,0	9,6	40,3	13,3
	60-65	C _{1g}	0,20	4,9	3,7	44	20	340	36,3	2,0	9,9	8,6	43,0	15,8
	100-105	C _{2g}	0,19	4,9	3,8	46	17	250	33,3	2,0	12,0	9,5	40,3	15,8
	160-165		0,18	5,5	4,3	46	18	433	34,6	2,0	10,3	10,5	43,5	20,6
5	0-2	L	40,60	4,3	4,0	-	-	2300	337,5	2,5	62,0	17,5	57,0	46,0
	2-5	FH	20,95	3,5	3,0	-	-	499	205,0	2,0	21,0	5,6	41,3	13,3
	8-13	P	0,88	4,3	3,8	46	15	466	60,0	2,0	5,2	8,4	40,0	12,0
	25-30		0,36	4,2	3,8	47	16	633	36,0	2,0	5,2	10,1	30,6	11,5
	60-65	B+g	0,24	4,7	4,0	50	20	270	31,6	2,0	10,6	8,7	51,5	15,0
	90-95		0,18	5,0	4,1	44	16	365	34,0	2,0	10,5	8,4	45,0	14,7
	120-130	Og	0,15	5,2	4,3	45	16	315	35,0	2,0	10,3	7,0	50,2	17,6
	180-185		0,12	5,3	4,4	41	16	415	21,5	2,0	10,1	10,2	50,6	17,8
7	0-5	A	4,61	4,2	3,5	40	14	1750	72,0	2,5	9,1	9,8	46,5	14,0
	15-20	Bv	0,74	4,3	3,6	45	16	298	29,0	2,0	12,5	12,6	55,0	17,0
	35-45	BVC	0,23	4,2	3,8	45	16	363	34,0	2,0	7,4	9,6	40,0	12,5
	80-90		0,13	5,0	4,0	41	13	656	24,5	2,0	9,1	14,2	27,3	13,3
	115-125	Og	0,11	6,3	4,0	44	20	326	31,0	2,0	20,0	12,0	50,5	23,0

tość badanych elementów w poziomie A jest niższa niż w poziomach głębiej położonych. Gleby w Nadleśnictwie Stary Sącz wykazują bardzo małe różnice w profilowym rozmieszczeniu badanych mikro-składników.

Większa koncentracja manganu, miedzi w poziomach organicznych badanych gleb może wynikać z naturalnego obiegu pierwiastków, natomiast nadmierna zawartość ołowiu jest prawdopodobnie wynikiem zanieczyszczeń z atmosfery.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń ogólnej zawartości mikroskładników /Mn, Pb, Mo, Cu, Co, V, Ni/ w glebach wytworzonych z fliszu karpackiego na terenie Beskidu Żywieckiego i osadów eolicznych na fliszu w Kotlinie Sądeckiej można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W przebadanych glebach stwierdzono duże zróżnicowanie koncentracji analizowanych pierwiastków: Mn 165-2300 ppm, Pb 11,0 - 780,0 ppm, Mo 2,0 - 3,0 ppm, Cu 5,2 - 94,0 ppm, Co 5,6 - 24,0 ppm, V 21,3 - 110,0 ppm, Ni 11,5 - 86,0 ppm, zwłaszcza w poziomach organicznych.
2. Znalezione zawartości badanych mikroskładników, z wyjątkiem ołowiu, mieszczą się w granicach koncentracji podawanych w literaturze dla tego rodzaju gleb. Zwiększona zawartość ołowiu w wierzchnich poziomach gleb jest prawdopodobnie wynikiem zanieczyszczeń z atmosfery.
3. Koncentracja mikroskładników w badanych glebach, z wyjątkiem poziomów organicznych, wykazuje większą zależność od pochodzenia skały macierzystej niż od zawartości frakcji koloidalnych.

Piśmiennictwo

1. Dobrzański B.: Wpływ układu fliszu karpackiego na właściwości gleb. Roczn. glebozn. 1952, t. 2.
2. Dobrzański B.: Przydatność użytkowa gleb Karpat Fliszowych.

- Rocz. glebozn. 1963, dodatek do t. 13.
3. Dobrzański B., Wondrausch J.: Glin ruchomy w glebach terenów fliszowych. Ann. UMCS Sec. E. 1953, t. 8.
 4. Dobrzański B., Gliński J.: Występowanie mikroskładników w glebach Bieszczadów. Rocz. glebozn. 1970, t. 21, z. 2.
 5. Kowalkowski A., Król H., Ostrowska A.: Badania wpływu środowiska glebowego i nawożenia na owocowanie drzewostanów nasien-nych. Instytut Badawczy Leśnictwa, W-wa 1973.
 6. Piszczek J.: Mangan w glebach karpackich terenów fliszowych. Ann. UMCS Sec. E. 1956, t. 11.
 7. Uziak S.: Geneza i klasyfikacja gleb górskich w Karpatach Fliszowych. Rocz. glebozn. 1963, dodatek do t. 13.
 8. Metody badania gleb leśnych zniekształconych wpływem zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. P.T.G. Warszawa, 1972.

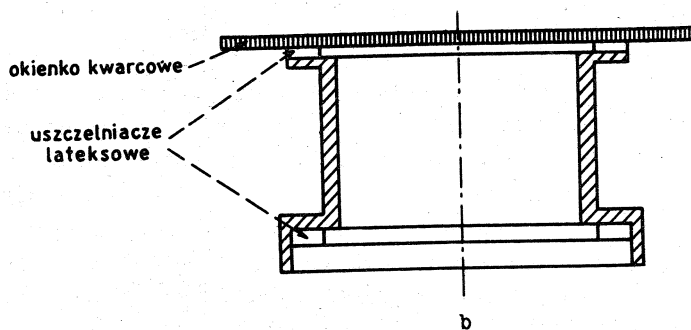
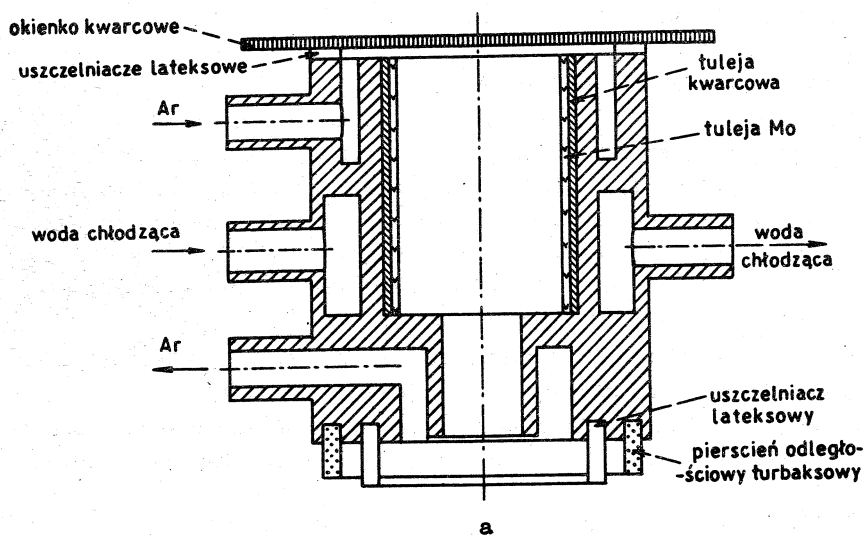
J. Czakow

Instytut Badań Jądrowych
Warszawa

MOŻLIWOŚĆ ZASTOSOWANIA LAMPY JARZENIOWEJ JAKO ŹRÓDŁA WZBUDZANIA GLEB I ROŚLIN W SPEKTRALNEJ ANALIZIE EMISYJNEJ

Lampa jarzeniowa zbudowana jest z cylindrycznej anody chłodzonej wodą oraz z uchwytu katodowego, w którym umieszcza się próbki /1/. W przypadku proszków próbki prasuje się w formie pastylek /zimna katoda płaska/, a w przypadku roztworów próbki umieszcza się we wnęce grafitowej elektrody. Wyładowanie elektryczne prowadzi się w rozrzedzonej atmosferze argonu za pomocą prądu stałego o przeciętnych parametrach 400 V i 100-1000 mA. Lampa jest bardzo stabilnym źródłem wzbudzenia. Warunkiem jednak dobrej jej pracy jest stabilizacja parametrów elektrycznych i ciśnienia.

Charakterystyczną cechą lampy jarzeniowej jest eliminacja strefy wyładowania anodowego przy zachowaniu strefy katodowej /2/. Budowa lampy umożliwia projekcję świecącej katody na szczelinę spektrografu. Istnieje wiele konstrukcji lamp jarzeniowych

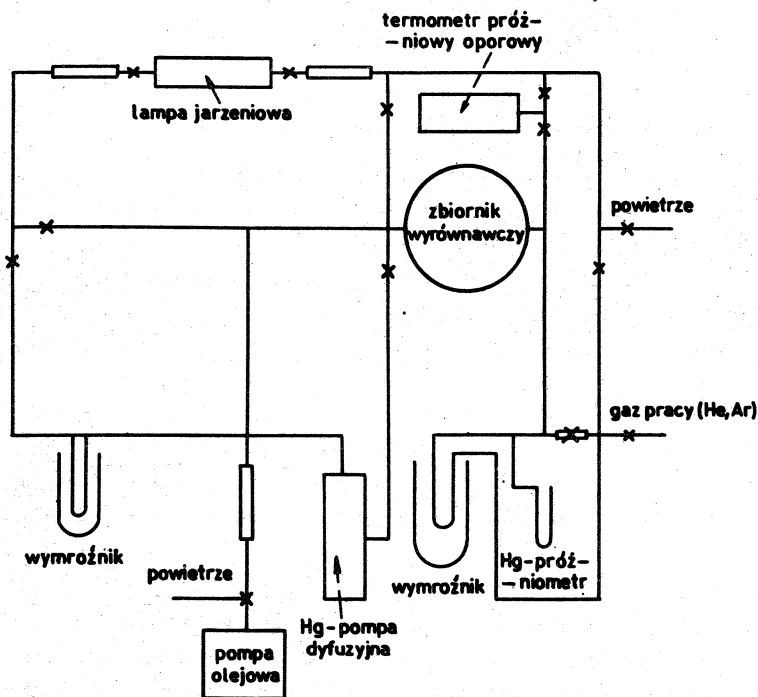


Ryc. 1. Część anodowa lampy jarzeniowej /a/ z tulejką przedłużającą /G/

/3-7/, z których najbardziej znana jest lampa opracowana przez Grimma /8/. Lampa ta została zmodyfikowana w Instytucie Badań Jądrowych w Warszawie. Ulepszenia polegają na wprowadzeniu mosiężnych części anodowych i katodowych, co ma szczególne znaczenie dla wyższych natężeń prądu /ryc. 1/. Można ją stosować jako:

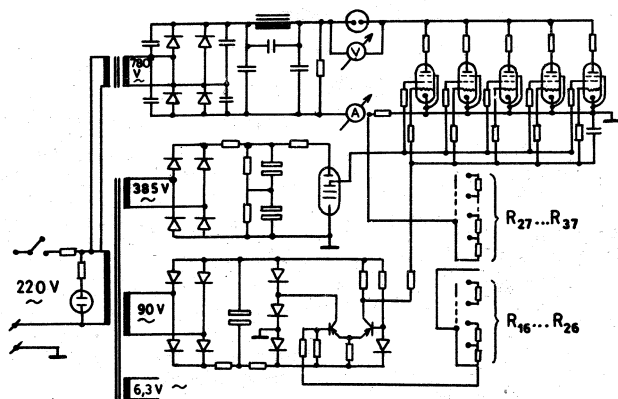
- 1/ zimną katodę płaską,
- 2/ zimną katodę wnękową,
- 3/ gorącą katodę płaską,
- 4/ gorącą katodę wnękową,
- 5/ gorącą mikrokatodę wnękową ze średnicą wewnętrzną od 1 do 2 mm dla szczególnie małych próbek 10 - 1000 μg .

Ryc. 2 przedstawia urządzenie próżniowe do lampy, a ryc. 3 - zasilacz produkcji IBJ, dający prąd stały ze stabilizacją $\pm 0,5\%$ w zakresie 5-500 mA.



Ryc. 2. Urządzenie próżniowe

Stosując zimną katodę płaską, próbkę w postaci blaszki lub tabletki umieszcza się na przystawce mosiężnej chłodzonej wodą stanowiącej katodę. Na tą próbkę nakłada się pierścień aluminiowy lub kwarcowy z uszczelniaczem lateksowym /ryc. 4/. Wzbudzenie

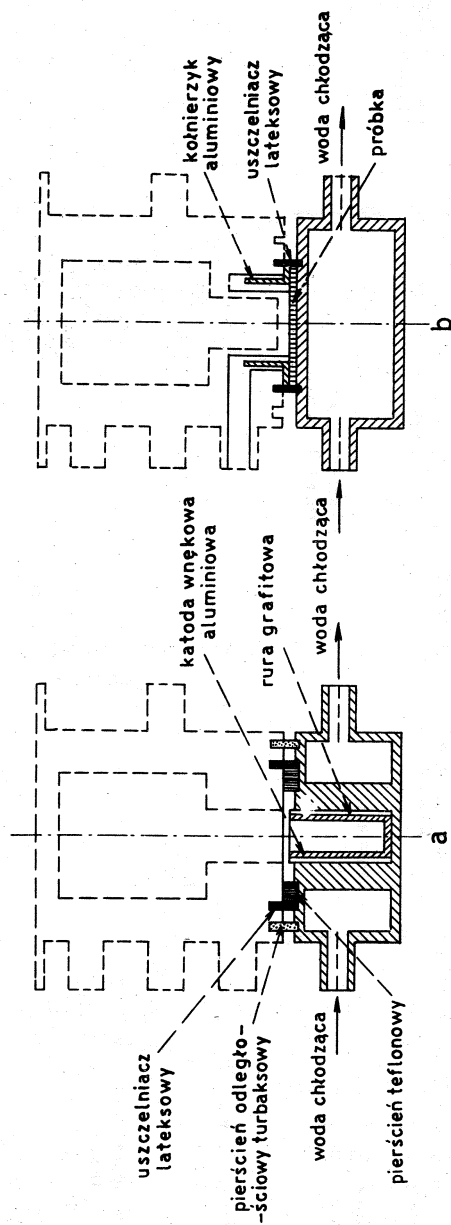


Ryc. 3. Zasilacz

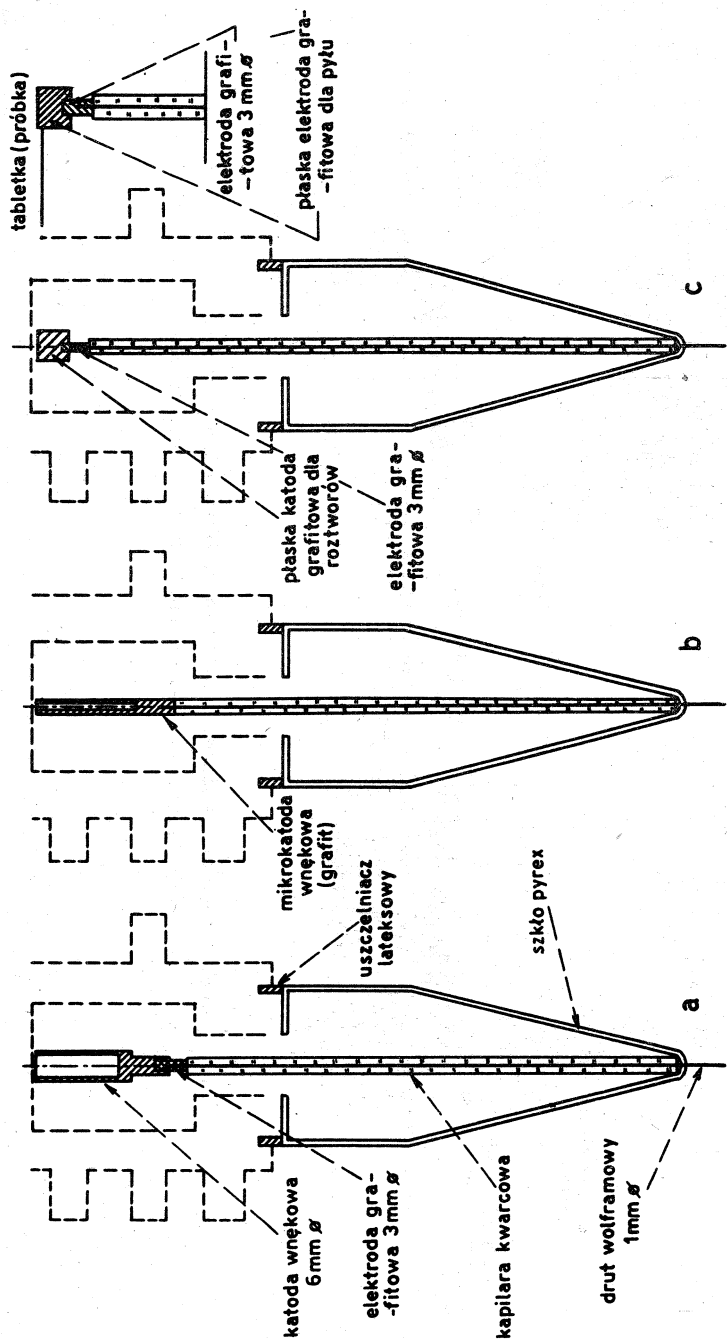
próbek następuje przez wyładowanie jarzeniowe na płaszczyźnie koła o średnicy 12 mm. W tym przypadku mamy do czynienia z optycznie cienką warstwą plazmy. Emitowane linie spektralne są prawie wolne od samoabsorpcji i dzięki temu możliwa jest analiza dużych stężeń do 100 %.

Analiza za pomocą zimnej katody wnękowej, której wnękowa część katody jest chłodzona wodą, pozwala oznaczać ślady pierwiastków łatwo lotnych ale trudno wzbudzalnych. We wnęcie można umieszczać elektrody cylindryczne drażone w graficie lub metalu /ryc. 4a/. Tą techniką oznaczono w IBJ selen w rudach w zakresie 10 - 100 ppm ze względny odchyleniem standartowym $\pm 7\%$ /ryc. 6/.

Przy użyciu gorącej katody płaskiej można badać roztwory i pyły /ryc. 5/. W przypadku roztworów, umieszcza się je na elektrodzie płaskiej o średnicy 6 mm i długości 8 mm /ryc. 5c/ - z lub bez uprzedniej impregnacji elektrody - a po odparowaniu wzbudza się w lampie jarzeniowej. Świecenie katody, która jest



Ryc. 4. Część katodowa lampy jarseniowej dla zimnego
wzbudzenia a/ katoda wewnętrzna, b/ katoda płaska

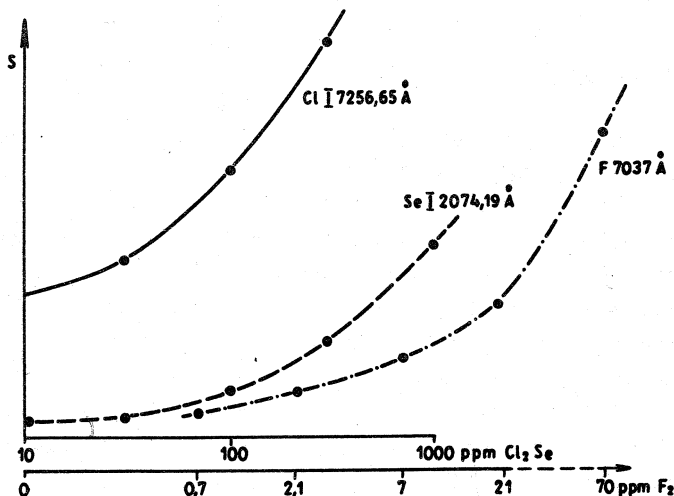


Ryc. 5. Część katodowa lampy jarzeniowej dla gorącego wzbudzenia

a/ gorąca katoda węglowa, b/ gorąca mikrokatoda węglowa, c/ gorąca katoda płaska.

nagrzewana do gorącego żaru, daje dobrą stabilność i dokładność oznaczeń.

Za pomocą gorącej katody wnekowej można oznaczać pierwiastki trudnowzbudalne, np. F_2 i Cl_2 w przedziałach stężeń 10^{-4} $10^{-2}\%$ przy względnym odchyleniu standardowym $\pm 10\%$ /ryc. 5a/. Parowanie próbek odbywa się na drodze termicznej. Jako katodę stosuje się grafit lub metal, bez chłodzenia wodą. Próbki wzbudza się w stanie proszkowym lub roztworowym. Zaobserwowano silny wpływ pierwiastków alkalicznych na wzbudzenie fluoru /osłabienie linii/.



Ryc. 6. Krzywe analityczne dla wyznaczania Se, F_2 i Cl_2 .

Gorąca mikrokatoda wnekowa pozwala analizować niezwykle małe ilości próbek /10–1000 μg /. Mikrokatodę stanowi pręt grafitowy o średnicy zewnętrznej 3 mm, średnicy wneli 1–2 mm oraz jej głębokości 20 mm /ryc. 5b/. Metoda ta pozwala uzyskać niespotykaną przy innych wzbudzeniach, wykrywalność próbek, np.: B 0,2 ppm, Mn 0,032 ppm, Mo 0,16 ppm, Cr 0,0032 ppm, Ni 0,0020 ppm, V 0,32 ppm, Cu 0,0020 ppm, Zn 0,08 ppm i Co 0,008 ppm. Wadą jej jest frakcyjna destylacja pierwiastków.

Lampa jarzeniowa może oddać duże usługi w badaniach materiałów rolniczych /gleby, rośliny, nawozy, tkanki zwierzęce, produkty spożywcze/. Niespotykana przy innych metodach wykrywalność

otrzymywana przy gorącej mikrokatodzie wnękowej, pozwala prześledzić rozmieszczenie pierwiastków w organizmach żywych związane z przebiegiem procesów fizjologicznych. Eliminacja zjawiska samoabsorpcji ułatwia analizę pierwiastków w szerokim zakresie stężeń, które często występują w materiałach rolniczych. Obniżenie natomiast efektu matrycowego przy płaskiej katodzie zimnej oraz możliwość oznaczeń zarówno mikro jak i makroelementów, pierwiastków metalicznych i niemetalu, znacznie zwiększa uniwersalność tego źródła wzbudzenia.

Piśmiennictwo

1. Czakov J.: Spektralna analiza emisyjna za pomocą lampy jarzeniowej, Chem. anal., 1973, 18.
2. Dieudonne H., Bril J.: Participation des atomes issus de la cathode au fonctionnement de la décharge luminescente. Proc. Coll. Spectr. Int., Heidelberg 1971, II.
3. Gapanow W.I.: Elektronika cz. I. PWN, Warszawa, 1965.
4. Grimm W.: Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse. Spectrochim. Acta 1968, 23 B.
5. Eichhoff H.J.; Voigt R.: Erfahrungen mit einer Ganzmetall-Hohlkathode für spectrochemische Zwecke. Proc. IX Coll. Spectr. Int., Lyon 1961, III.
6. Falk H.: Hollow cathode lamp with spatially separated vaporization and excitation for emission spectral analysis. Proc XIV Coll. Spectr. Int., Debrecen 1967, II.
7. Metz N., Maierhofer J.: Erfahrungen beim Betrieb neuer Hohlkathodenlampen für die Emissionsspektralanalyse. Proc. Coll. Spectr. Int., Heidelberg 1971, II.
8. Milazzo G.: Versatile hollow - cathode light source for spectrochemical analysis in the vacuum UV. Appl. Spectr. 1967, 21.

A. Sapek
Instytut Melioracji i Użytków Zielonych
Pałenty

ZASTOSOWANIE ATOMOWEJ SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ W BADANIACH ROLNICZYCH

Wstęp

W krótkim czasie po zbudowaniu spektrometru do absorpcji atomowej /32/ ta nowa technika została wykorzystana do analizowania gleby i materiału roślinnego. Prace Davida /6, 7, 8/ na ten temat ukazały się kolejno w latach 1958, 1959 i 1960. Również w Polsce pierwsze prace z zakresu atomowej spektroskopii absorpcyjnej dotyczyły materiału roślinnego /9/. Tak szybkie wykorzystanie nowej techniki przez nauki rolnicze nie jest przypadkiem. Produkcja płodów rolnych wymaga znajomości dynamiki i stężenia składników mineralnych w układzie gleba-roślina-zwierzę. Stąd wynika zapotrzebowanie na metody szybkiego, prostego i odtwarzalnego oznaczania zawartości tych składników. Szczególne trudności przysparzały metody oznaczania magnezu i cynku, które to pierwiastki z łatwością można było oznaczać przy pomocy ówczesnych jeszcze mało doskonałych spektrometrów do absorpcji atomowej. Nawet gdyby nowa technika miała się ograniczyć tylko do oznaczania magnezu i cynku, znaczenie jej w analizie dla potrzeb rolnictwa byłoby ogromne. Szczęśliwie techniką atomowej spektroskopii absorpcyjnej /ASA/ można oznaczać prawie wszystkie pierwiastki niezbędne dla normalnego rozwoju roślin i zwierząt.

Sód, potas, magnez i wapń oznacza się bezpośrednio z roztworu zmineralizowanej próbki lub po odpowiednim rozcieńczeniu. Celem oznaczenia wapnia do analizowanego roztworu dodaje się na ogół czynniki maskujące fosforany /sole lantanu lub strontu/. Żelazo, mangan, cynk i miedź można oznaczać bezpośrednio z odpowiednio stężonego roztworu próbki. W przypadku zbyt małych zawartości miedzi lub pozostałych mikroelementów można je łatwo przeprowadzić do fazy organicznej, przez co zyskuje się nie tylko zagęszczenie lecz również ponad trzykrotne wzmocnienie sygna-

zu wynikające z korzystniejszych warunków rozpylania płynu organicznego. Do fazy organicznej bez trudu przeprowadza się także kobalt, jednakże przy jego oznaczeniach w roślinach lub materiale biologicznym, gdzie często zawartości tego pierwiastka są bardzo niskie, wymagany jest wysokiej jakości spektrometr. Metodami pośrednimi oznaczono fosforany, przeprowadzając do fazy organicznej kompleks fosforanowo-molibdenowy, w której następnie oznaczono molibden /5, 18/. Pośrednie oznaczenie siarczanów polega na oznaczaniu niewytraconego baru /11/. W glebach oraz w materiale roślinnym i pochodzenia biologicznego oznacza się metodami ASA także inne pierwiastki jak: ołów, chrom, rtęć, nikiel, kadm itp. Jednak jest to już zagrożenie nierolnicze a interesują się nim chroniący środowisko, toksykolodzy lub geochemicy. Próbowano metodami ASA w omawianych materiałach oznaczać molibden i bor. Jednakże zastosowanie metody te znalazły tylko do analizowania nawozów mineralnych.

W niniejszej pracy omówiono sposoby stosowane w analizie próbek gleby i materiału roślinnego a tylko pobieżnie przedstawiono wybrane zagrożenia z analizy próbek materiału pochodzenia zwierzęcego, głównie krwi.

Materiał glebowy

Skład pierwiastkowy gleb jest w przybliżeniu podobny do skały, z której one powstały. Mimo to jednak zmienność chemizmu gleb jest olbrzymia i to nie tylko w układzie powierzchniowym, lecz szczególnie w układzie pionowym /profil glebowy/. Nawet więc dla próbek z jednego obiektu nie można dla wzorców dobrać odpowiedniego składu związków uzupełniających, któryby naśladował matrycę próbek, co jest poważnym utrudnieniem przy stosowaniu metod analitycznych, gdzie występują zakłócenia wywoływane obecnością pierwiastków towarzyszących. Dodatkową przeszkodą analityczną jest występowanie w glebach substancji organicznych.

Dla potrzeb rolnictwa rzadko wykonuje się analizę całkowitą gleby, za to masowo sporządza się wyciągi glebowe, w których oznacza się stężenie składników pokarmowych /nawozowych/. Do oznaczania metodami ASA glebę można rozkładać przez stapianie z

węglanami alkali, nadtlenkiem sodowym, metaboranem litu itp., lub przez trawienie fluorowodorem. Stopy są mało przydatne, gdy z roztworu zamierza się oznaczać pierwiastki śladowe. Topniki są na ogół zanieczyszczone metalami ciężkimi a i sam roztwór jest za mało stężony w stosunku do próbki a za bardzo w stosunku do topnika. Przy oznaczeniach z nierozcieńczonego roztworu stopu należy stosować palnik trójszczelinowy, który nie ulega zapychaniu solami. Oznaczanie wapnia z roztworów stopu jest niemożliwe, gdyż nadmiar pierwiastków alkalicznych bardzo silnie obniża absorpcję wapnia. Zaleca się tutaj stosowanie dodatku lantanu jako czynnika uwalniającego. Zresztą liczni autorzy zalecają dodawanie lantanu do roztworów stopów przy oznaczaniu w nich również innych pierwiastków. Ze stężonych lub rozcieńczonych roztworów stopów glebowych, po dodaniu czynnika uwalniającego można oznaczać bezpośrednio zawartości magnezu, wapnia i żelaza oraz manganu przy jego wyższej zawartości w glebie. Sód i potas oznacza się również bez trudu, gdy tylko stosowany topnik jest wolny od tych pierwiastków. Oczywiście roztwory wzorcowe muszą zawierać odpowiednie stężenie topników. Oznaczanie cynku z takich roztworów jest tylko wtedy możliwe, gdy topnik był dostatecznie czysty. Sygnały dla miedzi z roztworów stopu są bardzo słabe i przeważnie są na poziomie ślepej próby odczynnikowej. Kobalt przy takich stężeniach nie daje w ogóle sygnałów.

Stosunek masy stapianej próbki glebowej do końcowej objętości roztworu jest szeroki. Klasyczne postępowanie przewiduje rozcieńczenie 1 g gleby w 200-250 ml roztworu i jest niemożliwe poprawne wykonanie stopu tak, by 100 ml roztworu zawierało więcej niż 1 g próbki. Ale i z tych roztworów można bez trudu oznaczać miedź i kobalt po ich zagęszczeniu. Zagęszczanie można prowadzić przez współstrącanie lub ekstrakcję do fazy organicznej. Szersze zastosowanie znalazło zagęszczenie do fazy organicznej, gdyż niechlorowcowe rozpuszczalniki organiczne można bezpośrednio rozpylać w komorze mgielnej spektrometru uzyskując, niezależnie od zagęszczenia, dodatkowo kilkakrotne wzmocnienie sygnałów. Duże zastosowanie znalazł 1-pirolidyno-karbowudionian amonowy /APDC/, którego kompleks z większością metali ciężkich przechodzi w szerokim zakresie pH do fazy organicznej /1/. Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się często keton metylo-izobuty-

lowy /MIBK/, który odznacza się wysokim współczynnikiem rozdzielenia, dobrym rozpylaniem i spalaniem w spektrometrze oraz stosunkowo niewielką szkodliwością. Żelazo występuje w glebie w znacznym nadmiarze w stosunku do pozostałych metali ciężkich, jest również kompleksowane przez APDC i ekstrahowane do fazy organicznej, co przy stosowaniu na ogół małych objętości fazy organicznej powoduje obniżenia ekstrakcji oznaczanych pierwiastków lub wręcz nierozpuszczanie wytrączanych w fazie wodnej osadów kompleksów APDC. Miedź można w prosty sposób oddzielić od nadmiaru żelaza prowadząc ekstrakcję z silnie kwaśnego roztworu, z którego kompleks miedzi z APDC przechodzi ilościowo do fazy MIBK a ekstrakcja kompleksu żelaza jest silnie obniżona lub wcale nie zachodzi. Ekstrakcję miedzi można prowadzić z powodzeniem z roztworu 2,0 n w stosunku do silnego kwasu mineralnego /29/. Natomiast do oznaczania kobaltu należy żelazo całkowicie maskować. Nadają się do tego celu cytryniany, które w przedziale pH 7,8 - 8,3 skutecznie maskują żelazo a kompleks APDC z kobaltem przechodzi do fazy MIBK /30/.

Trawienie gleby fluorowodorem pozwala otrzymywać bardziej stężone roztwory próbek oraz unikać zbędnego balastu nadmiaru odczynników stosowanych do stapiania i rozpuszczania stopów. Opracowano sposób szybkiego rozkładania krzemianów polegający na kilkuminutowym ogrzewaniu próbek z fluorowodorem w teflonowym tyglu ciśnieniowym /3/. Na ogół do odpędzania krzemofluorków stosuje się kwas nadchlorowy, który najmniej przeszkadza w oznaczaniu metali metodą ASA /2/. Po rozpuszczeniu fluorowodorem otrzymuje się przeważnie roztwory zawierające 1-2 g próbki /100 ml, które to stężenie umożliwia oznaczenie większości pierwiastków z roztworu, jednak i tutaj miedź i kobalt trzeba zagęszczać. Choćby Buckley i Cranston /4/ twierdzą, że w 100 mg próbce krzemianów rozpuszczonych pod ciśnieniem we fluorowodrze i rozcieńczonych do 100 ml oznaczali bezpośrednio z roztworu 18 pierwiastków łącznie z miedzią, kobaltem i ołowiem.

Autor referatu korzysta ze spektrometru niskiej jakości jakim jest typ Unicam SP-90 przeto 1 g próbkę gleby po rozpuszczeniu rozcieńcza do objętości 50 ml, z której metodą ASA oznacza 12 pierwiastków oraz fosforany stosując postępowanie zamieszczony w dodatku do niniejszego opracowania. Podobne postępowanie wy-

korzystuje się do analizowania wyciągu otrzymywanego przez trawienie próbek glebowych roztworami silnych kwasów.

Takie wyciągi wykonuje się często w gleboznawstwie w celu uzyskania przybliżonych zawartości niektórych pierwiastków.

Do określenia potrzeb nawożenia działa się na glebę rozcieńczonymi roztworami kwasów, roztworami buforowymi lub roztworami soli. W tak otrzymanych wyciągach znajduje się na ogół niewiele oznaczanego pierwiastka przy nadmiarze odczynnika wypierającego, gdy stosuje się roztwory buforowe lub soli. Ponadto w wyciągu prawie zawsze znajdują się mniejsze lub większe ilości substancji organicznych, które przeszkadzają przy oznaczeniach metodami miareczkowymi lub kolorymetrycznymi a nie mają większego wpływu na wyniki otrzymywane metodą ASA /13, 15, 23, 26, 31/. Oczywiście roztwory wzorcowe muszą być sporządzone na podstawie odczynników używanych w wyciągach a w większości przypadków dodaje się czynnik wyzwalający jak lantan lub stront. Przy niskim poziomie mikroelementów w wyciągu trzeba stosować zagęszczenie do fazy organicznej. Na uwagę gleboznawców zasługuje możliwość oznaczania glinu w dwutitioninowym wyciągu z gleby /24/ oraz wolnej krzemionki w wyciągu Tamma /17/. Korzysta się tutaj z płomienia acetylen- podtlenek azotu.

Materiał roślinny

W codziennej praktyce laboratoryjnej materiał roślinny przysparza mniej kłopotu niż gleba. Miheralizacja i przeprowadzenie do roztworu próbek materiału roślinnego jest czynnością łatwiejszą. Głównie stosuje się dwa sposoby. Pierwszy polega na spalaniu w temperaturze 400°C do 500°C i rozpuszczeniu popiołu w kwasie solnym. Spalanie na drodze mokrej w mieszaninie stężonych kwasów utleniających jest drugim sposobem. Obydwa postępowania mają swoich zwolenników i przeciwników. Zarzuca się, że w czasie spalania w piecu muflowym następują straty lotnych pierwiastków metalicznych, jak: cynk, ołów, molibden /21/, gdy tylko temperatura przekroczy 500°C. Obniżenie temperatury spalania poniżej 500°C powoduje straty żelaza w wyniku sorpcji na krzemionce /22/. Kłopotliwego wydzielania krzemionki można uniknąć traktując po-

piół 1,0 n kwasem solnym. Po dodaniu lantanu krzemionka nie przeszkadza w oznaczeniach. Przy spalaniu na drodze mokrej bez trudu oddziela się krzemionkę, jednak trzeba tu stosować duże objętości stężonych kwasów, które często nie są wolne od oznaczonych pierwiastków śladowych. Próbkę przeznaczoną do oznaczania ołowiu nie mogą być spalane w obecności kwasu siarkowego, gdyż powstaje nierozpuszczalny siarczan ołowiowy. Zbyt duże odważki próbek prowadzą do strat wapnia w postaci osadu siarczanu wapniowego i strat potasu w postaci osadu miedchloranu potasowego.

Prowadzi się próby oznaczania kilku pierwiastków w tym również mikroelementów z roztworu po spaleniu próbek do oznaczeń azotu według Kjeldahla /28/. Tu przeszkadza olbrzymi nadmiar kwasu siarkowego i znaczne rozcieńczenie próbki. Bardzo obiecujący jest sposób spalania materiału roślinnego w strumieniu aktywowanego tlenu /27/.

W pracowni IMUZ 2 g odważkę materiału roślinnego spala się w 20 ml mieszaniny kwasu azotowego, kwasu nadchlorowego i kwasu siarkowego w stosunku objętościowym 20 : 4 : 1. Spaloną próbkę rozcieńcza się wodą do objętości 100 ml. W roztworze oznacza się kolorymetrycznie fosfor a metodą ASA bezpośrednio sód, potas, magnez, wapń, żelazo, mangan i cynk oraz po zagęszczeniu miedź. Do oznaczeń kobaltu, a także ołowiu, niklu i kadmu spala się 5 g odważki w mieszaninie kwasu azotowego i kwasu nadchlorowego i z całości zagęszcza się te pierwiastki do 4 ml fazy organicznej.

W roztworach spalonych próbek roślinnych znajdują się stosunkowo duże ilości fosforanów, dlatego zaleca się dodawanie czynnika wyzwalającego, szczególnie do oznaczania wapnia.

Nawozy mineralne

Metodę ASA wykorzystuje się przy oznaczeniach w nawozach składników podstawowych jak również mikroskładników i zanieczyszczeń /12, 16, 19, 20/. Najwięcej kłopotów przysparza tutaj bogata matryca, na którą w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych składają się fosforany przeszkadzające w oznaczeniach. Pierwiastki śladowe najlepiej oznaczać z fazy organicznej w tym również i bor /33, 34/.

Materiał pochodzenia zwierzęcego

Omawianą metodę szeroko stosuje się do analizowania krwi, mleka, moczu, kału i tkanek. Obecnie unika się spopielenia próbek i stara się je przeprowadzić bezpośrednio do roztworu, z którego wykonuje się oznaczenia bezpośrednio lub po zagęszczeniu pierwiastków do fazy organicznej. Najwięcej publikowanych prac dotyczy metod oznaczania wapnia i magnezu, co świadczyłoby, że oznaczenia te nadal sprawiają kłopoty. Wynikają one z niskiej zawartości tych dwóch pierwiastków w stosunku do sodu, potasu i fosforanów.

Krew

Oznaczenia składników mineralnych wykonuje się albo w całej krwi albo w surowicy. Obydwie postacie można bez trudu spalać na drodze suchej lub mokrej. Z roztworu spalonych próbek oznacza się bezpośrednio sód, potas, magnez, wapń, żelazo i cynk a po zagęszczeniu miedź. Z uwagi na wysoki poziom fosforanów we krwi do oznaczeń magnezu i wapnia konieczny jest dodatek lantanu lub strontu. Znacznie mniej pracochłonne jest oznaczanie bezpośrednie z niespalonej próbki. W przypadku surowicy bezpośrednio można oznaczać miedź, cynk i żelazo a po rozcieńczeniu sód, potas i magnez. Z nierozcieńczonej surowicy można wykonać oznaczenia tylko przy zastosowaniu trójszczelinowego palnika, który nie ulega zapychaniu solami. Z samej surowicy muszą zostać dokładnie usunięte wszelkie cząstki włókniste, które zapychają kapilarę. Krew do bezpośrednich oznaczeń można używać po dodaniu do świeżej próbki heparyny, która przeciwdziała krzepnięciu. Tu zawsze powstaje niebezpieczeństwo zapychania kapilary drobnymi zawiesinami. Zarówno surowica jak i krew mają inną lepkość niż wodne roztwory wzorców, dlatego przy ścisłych oznaczeniach należy stosować metodę dodatków. Innym źródłem błędów jest absorpcja światła przez dymy spalanych substancji organicznych. Te błędy omija się, gdy przyrząd jest wyposażony w korektor tła.

Dużo łatwiej przebiega oznaczanie pierwiastków śladowych z niespalonej próbki, gdy stosuje się zagęszczenie do fazy orga-

nicznej. Substancje białkowe z krwi lub surowicy wytrąca się 10 - 20 %-owym roztworem kwasu tróchlorooctowego dodawanego w stosunku objętościowym 1 : 1. Po odwirowaniu osadu, z klarownego roztworu przeprowadza się zagęszczenie do fazy organicznej. Nie stwierdzono jeszcze dokładnie jakie ilości oznaczanych pierwiastków pozostają w osadzie białka. Takie postępowanie stosuje się do oznaczania miedzi, kobaltu, ołowiu, niklu itp.

Opracowano postępowanie umożliwiające oznaczanie jedenastu pierwiastków w 1 ml próbce krwi /10/. Polega na kolejnym przeprowadzaniu do fazy organicznej: żelaza, miedzi, bizmutu, kadmu, ołowiu, cynku, kobaltu, niklu, manganu, strontu i litu.

Mleko

Z próbek spalonego mleka oznacza się bezpośrednio sód, potas, magnez, wapń i cynk oraz po zagęszczeniu żelazo i miedź. Spalanie mleka jest czynnością nie tyle trudną co kłopotliwą. Dlatego poszukuje się rozwiązań zmierzających do wykonywania oznaczeń bezpośrednio z niespalonego mleka. Rebmann i Hoeth /25/ proponują następujące postępowanie. Do 1 ml mleka dodaje się 10 ml 5 % roztworu chlorku lantanu, uzupełnia wodą do 100 ml i wykonuje bezpośrednie oznaczanie sodu, potasu, magnezu i wapnia. Osobno odparowywali oni 25 ml mleka na łaźni wodnej, spopielali w temperaturze 600°C. Popiół rozpuszczali w małej objętości kwasu solnego, sączyli i uzupełniali wodą do objętości 50 ml. Z roztworu oznaczali bezpośrednio miedź i żelazo wykorzystując spektrometr Beckmana typ 448 i burzliwy palnik.

Inne materiały pochodzenia zwierzęcego

Wszystkie omawiane przy krwi oznaczenia można wykonać w innych materiałach pochodzenia zwierzęcego po ich spaleniu na drodze suchej lub mokrej. Jednak i tutaj próbuje się unikać czynności spalania. Z moczu szereg składników oznacza się bezpośrednio lub po jego rozcieńczeniu. Do wytrącania białek stosuje się kwas tróchlorooctowy. Z odbiałkowanego roztworu prowadzi się bez

trudu zagęszczanie do fazy organicznej. Tę ostatnią fazę należy przed pomiarem wirować celem usunięcia spienienia pochodzącego z obecności składników organicznych w fazie wodnej. Z fazy organicznej oznacza się żelazo, miedź, kobalt, nikiel, ołów itp.

Do roztworzenia tkanek wykorzystano postępowanie polegające na ich rozpuszczeniu w organicznym rozpuszczalniku zawierającym czwartorzędowe aminy /14/. Stosowano Soluene-100 /Panchard Scientific/ przystosowany do użycia z toluenem lub ksylenem w technice scyntylatorów ciekłych. Próbkę tkanek umieszczano w kolbie miarowej objętości 50 ml. Na 100 mg próbki dodawano 1 ml Soluene - 100 zawierającego 2 % APDC i pozostawiono na 24 godziny. Rozcieńczano trzy lub czterokrotnie toluenem i oznaczono pierwiastki bezpośrednio z fazy organicznej.

Oznaczenia cynku, miedzi i żelaza w wątrobie, plazmie i mięśniach były zgodne z wynikami otrzymanymi po spaleniu próbek na drodze suchej.

Wykorzystanie techniki bezpłomieniowej

Znacznym ułatwieniem jest wykorzystanie techniki bezpłomieniowej. Nada się ona szczególnie do analizowania próbek, które w stanie naturalnym są płynne jak krew, mleko, soki roślinne itp. Oznaczenia tą techniką można wykonywać także w obojętnych wyciągach glebowych czy roślinnych. Wystarczają tutaj próbki wielkości kilkudziesięciu μ l, co umożliwia wykonanie oznaczeń w miniaturowych fragmentach roślin lub tkanek zwierzęcych. Mniejsze zastosowanie dla tej techniki można przewidywać w gleboznawstwie i chemii rolnej, gdzie ze względu na niejednorodność materiału trzeba stosować większe odważki, a przeprowadzanie do roztworów materiałów stałych wymaga stosowania stężonych kwasów, które przeszkadzają w tego typu oznaczeniach.

Technika bezpłomieniowa jest dopiero w pełnym rozwoju i jeszcze nie znamy pełnych możliwości jej wykorzystania. W polskich pracowniach rolniczych uruchamia się już kilka przyrządów do oznaczania w kuwetach grafitowych.

Plémiennictwo

1. Allan J.E.: The use of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. *Spectrochimica Acta*, 1961, t. 17.
2. Belt C.B. Partial analysis of silicate rocks by atomic absorption. *Anal. Chem.*, 1967, t. 39.
3. Bernas B.: A new method for decomposing and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1968, t. 40.
4. Buckley D.E.; Cranston R.E.: Atomic absorption analyses of 18 elements from a singel decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geol.*, 1971 t. 7.
5. Carreno T.G., Macias F.D.: Determinacion indirecta de dosforo en plantas por espectrofotometria de absorcion atomica. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*, 1971, t. 30, nr 5-6.
6. David D.J.: The determination of zinc and other elements in plants by atomic absorption spectroscopy. *Analyst*, 1958, t. 83.
7. David D.J.: The determination of calcium in plant material by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1959, t. 84.
8. David D.J.: The determination of axchangeable sodium, potassium, calcium, and magnesium in soils by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1960, t. 85.
9. Dumański J.: Adaptacja i modyfikacja metody oznaczania miedzi, cynku i manganu w materiałach roślinnych przy zastosowaniu spektroskopii atomowej. *RNR 1965 Ser.A 90*,
10. Delves H.T., Shepherd G., Vinter P.: Determination of eleven metals in small samples of blood by sequential solvent extraction and atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1971, t. 96.
11. Galindo G.G., Appelt H., Schalscha E.B.: Sulfur determination in soil extracts by an indirect atomic absorption spectrophotometric method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1969, t. 33.
12. Gersten B.: Determination of sodium in fertilizers by flame photometry. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1965, t. 48.
13. Griffin G.F.: Automated determination of magnesium in soil extracts by atomic absorption spectrophotometry. *Soil Sci.*

- Soc. Amer. Proc., 1968, t. 32.
14. Jackson A.J., Michael L.M., Schumacher H.J.: Improved tissue solubilization for atomic absorption. *Anal. Chem.*, 1972, t. 44.
 15. Khara A.K., Steinnes E., Oeien A.: Comparative study of aluminum determination in ammonium acetate extracts of soil by spectrophotometry, activation analysis and atomic absorption. *Acta Agric.*, 1970, t. 20.
 16. Koirtychann S.R., Hamilton M.: Atomic absorption spectrophotometric determination of molybdenum in fertilizers. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1971 t. 54.
 17. LaFlamme Y.: Determination of free silica in soils by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, 1968, t. 7.
 18. Linden G., Turk S., Tarodo B.: Dosage du phosphore dans les milieux biologiques par spectrophotometrie d'absorption atomique. *Chimie Analytique*, 1971, t. 53.
 19. McBride C.H.: Determination of minor nutrients in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, 1964, t. 3.
 20. McBride C.H.: Determination of minor nutrients in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. Collaborative study II. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, 1965, t. 48.
 21. Ogura Y.: Hydrofluoric acid treatment of pasture grass ash for atomic absorption analysis. *Natn. Inst. Anim. Hlth Quart.*, Tokyo, 1970, t. 10.
 22. Ogura Y.: An ashing technique applied to plant materials for atomic absorption. *Natn. Inst. Anim Hlth Quart.*, Tokyo, 1970, t. 10.
 23. Oeien A., Gjerdengen K.: Extended use of atomic absorption in soil analysis. Determination of copper and aluminium in soil extracts. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 1972, t. 22.
 24. Raad A.T., Protz R., Thomas R.L.: Determination of sodium dithionite and ammonium oxalate extractable iron, aluminum and manganese in soils by atomic absorption spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.*, 1969, t. 39.
 25. Rebmann H., Hoeth J.J.: Bestimmung von Na, K, Ca, Mg, Cu und Fe in Milch mit einem Atomabsorptionspektralphotometr. *Mil-*

- chwissenschaft, 1971, t. 26.
26. Stupar J., Furlan J., Glazer I.: Bestimmung der Mikroelemente in Pflanzen und Bodenextrakten durch die Atom. Absorption-Flammenphotometrie. Landw. Forsch., 1967, t. 20.
 27. Sanui H.: Activated oxygen ashing of biological specimens for the microdetermination of Na, K, Mg, and Ca by atomic absorption spectrophotometry. Analytical Biochemistry, 1971, t. 42.
 28. Sanui H., Pace N.: An atomic absorption method for cation measurements in Kjeldahl digests of biological materials. Analytical Biochemistry, 1972, t. 47.
 29. Sapek A., Sapek B.: Oznaczanie miedzi w sianie i torfie metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej po zagęszczeniu do fazy organicznej. Chemia nal. 1972, t. 17.
 30. Sapek A.: Oznaczania ołowiu, niklu i kobaltu w wyciągu glebowym metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej po zagęszczeniu do fazy organicznej. Chemia anal. 1974, /w druku/.
 31. Ure A.M., Berrow M.L.: Analysis of EDTA extracts of soils for copper, zinc, and manganese by atomic absorption spectrophotometry with a mechanically separated flame. Anal. Chim. Acta, 1970, t. 52.
 32. Walsh A.: Application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochim. Acta 1955. t, 7.
 33. Weger S.J., Hossner L.R., Ferrara L.W.: Determination of boron in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. J. Agr. Food. Chem., 1969, t. 17.
 34. Wager S.J., Hossner L.R., Ferrara L.W.: Determination of boron in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter, 1970, t. 9.

A. Sapek

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych

Falenty

SPOSÓB ANALIZOWANIA PRÓBEK GLEB MINERALNYCH NA ZAWARTOŚĆ NIEKTÓ- RYCH SKŁADNIKÓW STOSOWANY W IMUZ W FALENTACH

Rozpuszczanie we fluorowodorze

Odwagę 1 g próbki glebowej roztartej w moździerz agatowym umieszcza się w parownicze platynowej, dodaje 5 ml 60% kwasu nadchlorowego i 10 ml 40% roztworu fluorowodoru. Parowniczkę ustawia się na łaźni piaskowej i ogrzewa w temperaturze około 230°C aż do odpędzenia białych dymów. Ponownie dodaje się te same objętości kwasu nadchlorowego i fluorowodoru i znów ogrzewa do odpędzenia białych dymów. Pozostałość rozpuszcza się na gorąco w 5 ml 20% kwasu solnego i sączy przez średni sączonek ilościowy do kolby miarowej objętości 50 ml. Kolbę miarową uzupełnia się do kreski wodą.

Oznaczenie ołowiu, niklu, kobaltu i kadmu

O d c z y n n i k i

Kwas solny 20%, bufor cytrynianowy, 200 g cytrynianu dwuamoniowego i 200 ml 25% wody amoniakalnej w litrze wody. Zielen bromokrezolowa, 0,1% roztwór wodny. Woda amoniakalna, roztwór 25% 1-pirolidyno-karbowutonian amonowy /APDC/, 2% roztwór wodny. Keton metyloizobutylový /MIBK/.

Optymalne warunki pracy spektrometru:

	ołów	nikiel	kobalt	kadm
Natężenie prądu zasilania				
katody wnękowej mA	10	13	13	3
Długość fali analitycznej	217,0	232,0	240,7	228,8
Szerokość szczeliny nm	0,4	0,15	0,09	0,1
Przepływ powietrza 1/min	6,0	6,0	6,0	6,0

Przepływ acetyleny 1/min	0,6	0,6	0,6	0,6
Położenia palnika cm	0,9	0,9	0,9	0,9
Palnik trójszczelinowy				

Objętość 25 ml próbki przenosi się do kolb miarowych objętości 100 ml i uzupełnia wodą do około 50 ml. Dodaje 3 ml buforu cytrynianowego, 4 krople wskaźnika - zieleni bromokrezolowej i z biurety wodę amoniakalną do wyraźnej zmiany zabarwienia z żółtego na niebieskie. Końcowe zabarwienie większości roztworów jest zielone na skutek żółtej barwy cytrynianu żelazowego. Następnie dodaje się kolejne 3 ml buforu cytrynianowego. Kolby ustawia się na płytce grzejnej i utrzymuje w stanie łagodnego wrzenia przez 10 min. Do gorących roztworów dodaje się 2 ml 2 % APDC. Po ostudzeniu kolb, a najlepiej w następnym dniu, dodaje się z pipety automatycznej 4 ml MIBK i wytrząsa mechanicznie przez 2 min. Kolby uzupełnia się wodą zawierającą 10 ml buforu cytrynianowego na litr. Faza organiczna powinna całkowicie znajdować się w szyjce kolby, lecz nie może dotykać szlif. Do kolb wprowadza się 0,5, 10, 20 i 50 ml roztworu wzorcowego zawierającego 1 ug Pb/ml, 0,5 ug Ni i Co/ml oraz 0,05 ug Cd/ml, zakwasza się 3 ml 20 % kwasu solnego i postępuje podobnie jak z roztworami próbek. Fazę organiczną wprowadza się do komory rozpylającej spektrometru, zanurzając kapilarę bezpośrednio do kolby. Zakres pracy przyrządu ustawia się w zależności od zawartości pierwiastków w przedziałach 0-20 lub 0-50 ug Pb oraz 0-10 lub 0-25 ug Ni i Co i 0-0,2 lub 0-0,5 ug Cd.

Oznaczenie miedzi

Optymalne warunki pracy spektrometru:

Natężenie prądu zasilania katody wewnętrznej	4 mA
Długość fali analitycznej	324,7 nm
Szerokość szczeliny	0,1 mm
Przepływ powietrza	5,0 l/min.
Przepływ acetyleny	0,5 l/min.
Położenie palnika	1,0 cm
Zwyczajny palnik jednoszczelinowy	

Objętości po 5 ml roztworów próbek przenosi się do 25 ml probówek z korkiem szlifowanym, dodaje 1 ml 1% roztworu 1-pirolidyno-karbondwutonianu amonowego /APDC/ i 2 ml ketonu metyloizobutyłowego /MIBK/. Całość wytrząsa się w rękę przez dwie minuty, a następnie uzupełnia wodą, tak by faza organiczna była poniżej szlif probówki. Równolegle w ten sam sposób traktuje się roztwory wzorcowe zawierające 0,0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0 i 2,4 ug Cu. Skalę przyrządu ustawia się na wartość absorpcji 0,600 dla wzorca zawierającego 2,4 ug Cu.

Oznaczenie żelaza, magnezu i wapnia

Objętość 5 ml roztworu próbki odmierza się do kolby miarowej pojemności 100 ml i uzupełnia wodą. Dla żelaza pomiar wykonuje się ustawiając skalę przyrządu dla wzorca 40 mg Fe/l na wartość absorpcji 0,600. Dla magnezu skalę przyrządu ustawia się wzorcem 2 mg Mg/l na wartość absorpcji 0,600. Przy wyższych zawartościach magnezu należy stosować odpowiednie rozcieńczenie, lub ustawiać palnik kątowno korzystając ze wzorców 4 lub 10 mg Mg/l. Dla wapnia skalę ustawia się wzorcem 20 mg Ca/l na wartość absorpcji 0,600. Przy wyższych zawartościach wapnia należy próbkę rozcieńczyć lub ustawiać palnik kątowno na wzorzec 40 lub 100 mg Ca/l. Do oznaczeń wapnia korzystnie jest stosować trójszczelinowy palnik i płomień wzbogacony w acetylen.

Oznaczanie fosforu kolorymetrycznie

Objętość 5 ml roztworu próbki przenosi się do kolby miarowej pojemności 50 ml, dodaje 5 ml odczynnika molibdenowo-wanadowego i uzupełnia wodą do kreski. Wykorzystuje się spektrometr Unicam SP - 800 mierząc absorpcję przy 400 nm w warstwie 40 mm i wzmocnieniu 2 x lub 5x. Zapis dokonuje się rejestratorem zewnętrznym.

Oznaczenie cynku i manganu

Pozostałą objętość roztworu próbki przenosi się do małych probówek i bezpośrednio oznacza w nim zawartość cynku i manganu. Dla cynku skalę ustawia się wzorcem 1,2 mg Zn/l na wartość absorbancji 0,300. Dla manganu wzorcem 4,8 mg Mn/l na wartość absorbancji 0,300. Przy wyższych zawartościach wykorzystuje się większe wzorce, przez co zyskuje się także lepszą liniowość kalibracji. Do oznaczeń żelaza, manganu i cynku lepiej jest korzystać z trójszczelinowego palnika. Uzyskuje się większe czułości i lepszą liniowość kalibracji.

Ze stężonych roztworów próbki można także oznaczać zawartości potasu i sodu.

A. Sapek, B. Sapek

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych

Falenty

POŚREDNIE OZNACZANIE FOSFORANÓW W WYCIĄGU GLEBOWYM

Wstęp

Bezpośrednie oznaczenie fosforu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej /ASA/ można wykonać tylko przy zastosowaniu płomienia tlenowo-wodorowego, co wymaga specjalnego wyposażenia, kłopotliwego w obsłudze.

O wiele łatwiejsze jest oznaczenie fosforanów metodą pośrednią polegającą na tworzeniu kompleksu fosforanów z anionem molibdenianowym, który następnie jest przeprowadzony do fazy organicznej. Ilości fosforanów są proporcjonalne do ilości związanego molibdenu. W kompleksie oznacza się molibden przez bezpośrednie rozpylanie fazy organicznej w komorze mgielnej spektrometru.

W komunikacie omówiono postępowanie wykorzystujące kompleks wanadyno-molibdenowo-fosforanowy do wykonania oznaczeń. Kompleks ten odznacza się dużą łatwością przechodzenia do fazy organicz-

nej w szerokim zakresie pH. Ponadto w stosowanych warunkach nie przeszkadza krzemionka, która często występuje w wyciągach glebowych.

Aparatura i odczynniki

Spektrometr do absorpcji atomowej Unicam typ Sp - 90 A

Palnik trójszczelinowy

Kwas nadchlorowy 60%

Odczynnik wanadyno-molibdenowy /25 g molibdenianu amonowego, 1,25 g metawanadynianu amonowego i 250 ml stężonego kwasu azotowego /1,4/ w 1000 ml wody/

Keton metyloizobutyłowy /MIBK/

Kwas azotowy, roztwór 1%

Optymalne warunki pracy spektrometru:

Natężenie prądu zasilania lampy wnękowej molibdenowej 10 mA

Długość fali linii molibdenu 313,7 nm

Szerokość szczeliny 0,1 mm

Położenie palnika 1,0 cm

Płomień powietrzno-acetylenowy świecący: przepływ powietrza 7,0 l/min., przepływ acetylenu 0,75 l/min.

Wykonanie oznaczenia

Objętości roztworu próbki zawierające 0,01 - 0,20 mg P_2O_5 odmierza się do kolb miarowych 50 ml, dodaje 2 ml kwasu nadchlorowego i ogrzewa na płytce grzejnej przez 20 min. celem przeprowadzenia wszystkich fosforanów w postać orto. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 2 ml odczynnika wanadyno-molibdenowego, 10 ml MIBK i wytrząsa 2-3 min. w ręku lub mechanicznie. Kolbki uzupełnia się 1 % roztworem kwasu azotowego, tak aby znaczna część fazy organicznej znajdowała się w szyjce kolby. Po 30 min. można już wykonywać oznaczenia. Kompleks jest trwały i oznaczenia można wykonać po dłuższym czasie, nawet następnego dnia.

Równolegle do kolb miarowych pojemności 50 ml odmierza się objętości roztworów wzorcowych zawierające 0,01, 0,02, 0,04, 0,06,

0,10, 0,15, i 0,20 mg P_2O_5 i postępuje tak samo jak z roztworami próbek.

Spektrometr ustawia się na długość fali analitycznej molibdenu, zapala palnik przy przepływie acetyleny 0,55 l/min., umieszcza się kapilarę w pojemniku z MIBK i po około 5 min. potrzebnych do ogrzania palnika i wyrównania ciśnienia MIBK w komorze mgielnej, ustawia się skalę galvanometru na wartość absorbancji 0,00. Zwiększa się szybkość przepływu powietrza do 7,0 l/min. Następnie zwiększa się szybkość przepływu acetyleny aż do chwili zwiększania się wskazań galvanometru, wtedy bardzo wolno zmniejsza się przepływ acetyleny by absorbancja miała spowrotem wartość 0,00. W wymienionych warunkach uzyskuje się, dla przygotowanych wzorców, zależność liniową w zakresie wartości absorbancji 0,00-0,60.

Proponowaną metodą oznaczano fosforany w wyciągu 0,5n HCl z gleb torfowych i uzyskano dobrą zgodność z wynikami otrzymanymi metodą kolorymetryczną. Wyciągi 0,5 n HCl są silnie zabarwione glebowymi substancjami próchnicznymi i do oznaczeń kolorymetrycznych trzeba je odbarwiać. W proponowanej metodzie to zabarwienie nie przeszkadza, jak również nie przeszkadza żelazo, glin i wapń w ilościach spotykanych w glebach.

E. Bolibrzuch

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa

Puławy

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KADMU METODĄ ASA W ROŚLINACH NAWOZACH I GLEBACH

Badania przeprowadzone w ostatnich latach, głównie w Japonii i USA wykazały, że kadm jest pierwiastkiem toksycznym dla organizmów zwierzęcych. Wykazały one również, że objawy toksyczności kadmu najsilniej wystąpiły w rejonach skażeń przemysłowych, a zwłaszcza w pobliżu zakładów hutniczych cynku, miedzi i ołowiu. Czynnikiem skażającym może być również superfosfat, gdyż stwierdzono, że zawartość kadmu w tym nawozie wynosi nawet do 170 ppm, co przy wysokich dawkach nawożeniowych nie jest bez znaczenia.

Ze względu na potrzebę podjęcia badań związanych z terenami objętymi zanieczyszczającym działaniem przemysłu wynikała potrzeba zaadaptowania metody oznaczania kadmu. Zastosowanie metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej pozwoliło na znaczne przyspieszenie toku analitycznego w porównaniu do metod kolorymetrycznej i polarograficznej, co ma duże znaczenie przy wykonywaniu oznaczeń w większej ilości badanych prób.

Z uwagi na małe stężenie kadmu w analizowanych materiałach /gleba do 0,20, rośliny do 0,80 ppm/, koniecznym przy ich przygotowywaniu jest użycie większych naważek wyjściowych. Z tego względu przy preparowaniu badanego materiału posłużono się metodami mokrymi.

Materiał roślinny przygotowywano dwoma metodami:

1. metodą spalania na mokro z mieszaniną stężonych kwasów azotowego, nadchlorowego i siarkowego, a następnie po wysuszeniu i oddymieniu rozpuszczano w kwasie solnym,
2. metodą spalania na sucho w piecu muflowym w temp. 450°C i rozpuszczano pozostałość w kwasie solnym.

Próbki nawozów przygotowywano metodą opracowaną przez Miwa i Yamazoe. Próbkę nawozu gotuje się pod przykryciem przez 1 godz. z mieszaniną stężonych kwasów siarkowego, azotowego i nadchlorowego. Następnie po wysuszeniu i oddymieniu rozpuszczano w kwasie solnym. Można również stosować gotowanie próbek glebowych w 1 m kwasie solnym. Lagerwerff w swoich badaniach stwierdził, że ok. 90% występującego kadmu przechodzi do roztworu.

Przeprowadzone próby bezpośredniego pomiaru kadmu w otrzymanych roztworach nie dały zadowalających rezultatów. Okazało się że stężenie kadmu jest zbyt małe oraz, że występuje niespecyficzna absorpcja tła. Zastosowanie ekstrakcji kadmu w postaci kompleksu z odczynnikiem chelatującym do rozpuszczalnika organicznego ma tę zaletę, że przy oddzielaniu kadmu od makroskładników następuje jednocześnie jego koncentracja.

Jako odczynnik chelatujący użyto dwuetylodwutiokarbaminianu sodu proponowanego przez Minczewskiego i współautorów przy pH 9. Ażeby zapobiec wytrącaniu się Al, Fe i Ti przy tym pH, jako roztwór buforowy zastosowano 50 % roztwór cytrynianu dwuamownowego. Zastosowany rozpuszczalnik organiczny keton metylo-izobutylový można wprowadzać bezpośrednio do płomienia.

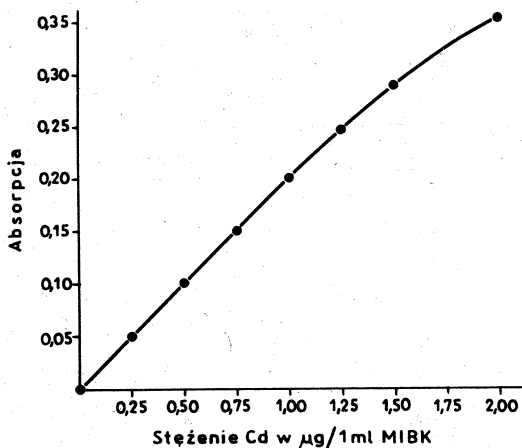
Przebieg ekstrakcji jest następujący: do lejków rozdzielczych o pojemności 100 ml odmierza się odpowiednią ilość roztworu wyjściowego, dodaje 20 ml 50% cytrynianu dwuamonowego i pięć kropli fenoltaleiny po czym za pomocą amoniaku ustawia pH. Jeżeli podczas alkalizowania wytrąca się osad należy wówczas dodać kwasu solnego do rozpuszczenia się osadu, dodać dodatkową porcję 50 % cytrynianu dwuamonowego i ponownie alkalizować. Następnie dodaje się 10 ml 1% dwuetylodwutiokarbaminianu sodu i ściśle odmierzoną ilość MIBK /5 lub 10 ml/. Lejki wytrząsa się na wytrząsarce mechanicznej przez 3 min. Po rozdzieleniu się faz, fazę organiczną używa się do pomiarów.

Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze absorpcji atomowej UNICAM SP 90 przy długości fali 228,8 nm. Stosowano palnik jednoszczelinowy o długości 10 cm, płomień acetylenowo-powietrzny i lampę katodową dla kadmu.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że przy:

szerokości szczeliny	0,1 mm
położeniu palnika	0,6 cm
przepływie acetylenu	0,6 l/min.
przepływie powietrza	5 l/min

otrzymuje się największy zakres liniowej zależności między stężeniem a absorpcją. Na ryc. 1 widzimy, że przy stężeniach 0 - 1



Ryc. 1.

$\mu\text{g/ml}$ w zakresie absorpcji 0 - 0,200 istnieje liniowa zależność. Ilość roztworu wyjściowego należy tak dobierać, ażeby pomiary absorpcji mieściły się w tym zakresie.

Metodą dodatków do próbek ze znaną zawartością Cd sprawdzono czy podczas przygotowywania próbek i podczas ekstrakcji nie następują straty Cd. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Różnice rzędu 0,25 μg mieszczą się w granicach błędu pomiaru aparatu.

Tabela 1. Wyniki oznaczania kadmu dodanego do badanych próbek.

Dodano μg Cd	Znaleziono μg Cd średnio	Różnica max.	Odzysk % /zakres/
A. Przed rozkładem próbek			
2,50	2,65	0,+0,25	106,0 /100,0-110,0/
15,00	15,00	-0,50,+0,25	100,0 /96,7-101,7/
B. Przed ekstrakcją			
2,50	2,46	-0,25,+0,25	98,4 /90,0-110,0/
7,50	7,42	-0,75,+0,25	98,9 /90,0-103,0/
15,00	15,00	-0,50,+0,75	100,0 /96,7-105,0/

W warunkach analitycznych ekstrakcji kadmu do fazy organicznej przechodzą również Ag, Mn, Zn, Cu, Pb i Bi. Z wymienionych tu pierwiastków obecność miedzi może budzić obawy ze względu na blisko położoną linię absorpcyjną /poboczną/. Ażeby zbadać wpływ jej obecności na wyniki oznaczania Cd, do roztworu wzorcowego z zawartością 10 μg Cd dodano 100, 500, 1 000, 5 000 i 10 000 μg Cu. Okazało się, że dopiero 1 000-krotnie większe stężenie Cu od stężenia Cd obniżyło otrzymane wyniki. Taka zawartość Cu w badanym materiale raczej nigdy nie występuje i obecność Cu nie wpływa na wyniki oznaczania kadmu.

Przeprowadzone badania i otrzymane wyniki wskazują, że zaadaptowana metoda może być zastosowana w badaniach nad zawartością kadmu w glebach, nawozach i roślinach. Odnacza się ona stosunkowo dużą czułością /0,025 $\mu\text{g/ml}$ / i dobrą powtarzalnością.

Dla zilustrowania przydatności metody w tabelach 2 i 3 zestawiono otrzymane wyniki oznaczania kadmu w badanych materiałach.

Tabela 2. Występowanie Cd w niektórych glebach Polski
i w superfosfacie

Gleba wytworzona z:	Region	ppm Cd
piasku lekkiego	woj. białostockie	0,05 - 0,1
piasku sż. glinia- stego	GOP	0,2 - 1,3
gliny lekkiej	LGOM	0,2 - 0,8 /1n HCl/
kupku ilastego okruszcowanego		2,3 - 44,6
superfosfat		3,3 - 5,0

Tabela 3. Zawartość kadmu w roślinach z rejonu przemysłowego
LGOM

Roślina	ppm
Skrzyp polny	0,25 - 0,50
Krwawnik	0,25 - 2,25
Babka zwyczajna	0,10
Wyka siewna	1,00
Bodziszek łąkowy	0,25
Koniczyna czerwona	0,05
Perz właściwy	0,10

Próbki roślinne były przygotowywane obydwoma opisanymi metodami. Nie stwierdzono różnic w otrzymanych wynikach. Gleby rejonu Górnoślaskiego Okręgu Przemysłowego zostały pobrane z okolic Miasteczka Śląskiego. Podwyższona zawartość kadmu jest spowodowana zanieczyszczającym działaniem huty cynku i ołowiu.

Pięśniennictwo

1. Kloke A.: Cadmium in Boden und Planze - Ein Beitrag zum Thema "Umweltschutz". Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. /Braunschweig/ 1971, 23.
2. Langerwerff J.V.: Uptake of Cd, Pb and Zn by radish, soil and air. Soil Sci. 1971, 111.

3. Minczewski J., Chwastowska J., Marczenko Z.: Ekstrakcyjne wydzielanie śladów metali z minerałów krzemianowych II. Zastosowanie dwuetylodwutiokarbaminianu sodu. *Chemia anal.* 1961, 6.
4. Miwa E., Yamazoe F.: Determination of cadmium in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. *Soil Sci. and Plant Nutr.* 1971, 17.

T. Szprengier, J. Żmudzki
Instytut Weterynarii
Puławy

METODA ASA W TOKSYKOLOGII WETERYNARYJNEJ I HIGIENIE ZWIERZĘCYCH PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH

Obserwowane w ostatnich latach podwyższanie się poziomów metali toksycznych w powietrzu, glebie, i wodzie zmusiło toksykologów do szukania przyczyn takiego stanu, oraz badania skutków, a więc wpływu podwyższonych stężeń metali na systemy biologiczne - rośliny, zwierzęta i oczywiście człowieka. Koniecznością w takich warunkach było znalezienie metody szybkiej, czułej i precyzyjnej dla oznaczania śladowych ilości metali w bardzo różnorodnym materiale biologicznym. Jednocześnie szybki rozwój badań naukowych w takich dziedzinach jak biochemia, medycyna, rolnictwo, metalurgia, geochemia i inne zajmujące się badaniem mikroelementów również wzmogły zapotrzebowanie na nowe metody analityczne.

W tej sytuacji atomowa spektrometria absorpcyjna stała się prawdziwą innowacją w laboratorium analitycznym. Bardzo szybki rozwój tej i tak stosunkowo młodej techniki laboratoryjnej spowodował, że prosty, jednowiązkowy spektrofotometr do absorpcji atomowej rozrósł się do bardzo skomplikowanych układów podwójnych aparatów dwuwiązkowych, stosujących różne źródła promieniowania, różne sposoby atomizacji próbki analizowanej, zapewniających wysoką czułość i precyzję przez zastosowanie systemów kompensujących szumy własne aparatu i interferencje zewnętrzne.

W dziedzinie toksykologii weterynaryjnej i higieny produktów spożywczych zwierzęcego pochodzenia - technika atomowej spektroskopii absorpcyjnej znalazła szerokie zastosowanie w bada-

niach nad kształtowaniem się stężeń szeregu pierwiastków, a zwłaszcza metali ciężkich w tkankach zwierzęcych i produktach zwierzęcego pochodzenia.

Szybkie metody oznaczania trucizn metalicznych w tkankach takich jak mocz, krew, sierść są niezbędne w weterynaryjnej diagnostyce toksykologicznej dla szybkiego wykrycia przyczyny zatrucia, ustalenia sposobów leczenia i ewentualnego zlikwidowania źródła zatrucia.

Oznaczenie mikroelementów w narządach i płynach ustrojowych zwierząt doświadczalnych pozwala przeprowadzać badania nad wchłanianiem, kumulacją i wydalaniem różnych metali, pozwala także na badania nad zachowaniem się mikroelementów pod wpływem podawanych leków i trucizn oraz przypadkowo dostających się do organizmu związków chemicznych.

W zakresie higieny środków spożywczych stała kontrola poziomów takich metali jak ołów, cynk, żelazo i cyna w puszkowanych produktach jest konieczne z uwagi na dosyć często zdarzające się przypadki podwyższonych stężeń tych elementów w konserwach.

Inną dziedziną, gdzie konieczne jest przeprowadzanie analizy składu mikroelementów jest badanie pasz przemysłowych dla zwierząt, w składzie których stwierdza się niejednokrotnie podwyższone ilości metali toksycznych spowodowane bardzo często złym ich wymieszaniem, błędami recepturowymi lub przypadkowym skażeniem w czasie produkcji, składowania lub transportu. Badanie pasz nabiera szczególnej ważności obecnie kiedy wprowadza się przemysłowe metody tuczu zwierząt, gdzie jakiegokolwiek błędy żywieniowe pociągałyby za sobą olbrzymie straty ekonomiczne. Chodzi tu nie tylko o badanie elementów toksycznych ale także o kontrolę mikroelementów, których brak wywoływałby schorzenia na skutek niedoborów.

Intensywny rozwój przemysłu, chemizacja i rozwój motoryzacji wywołał wiele ubocznych następstw. Wiele rejonów świata uległo poważnemu skażeniu metalami ciężkimi. Wiadomo, że stężenia ołowiu w roślinach wzdłuż autostrad sięgają setek ppm, wiadomo, że stężenia rtęci i kadmu w rybach zaczynają przekraczać stężenia, które uważa się za bezpieczne, wiadomo, że nawet w lodach Grenlandii w ostatnich latach wzrastają stężenia metali ciężkich.

Taka sytuacja zmusza nas do stałej kontroli tego zjawiska aby w odpowiednim czasie zapobiec efektom szkodliwego oddziaływania na zdrowie ludzi i zwierząt.

W Zakładzie Farmakologii i Toksykologii Instytutu Weterynarii w Puławach metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej stosowane są od roku 1968. Na wyposażeniu Zakładu jest spektrofotometr firmy Evans Electroselenium model 140 z zestawem 15 lamp katodowych, rozszerzaczem skali i rejestratorem potencjometrycznym, a od dwu lat aparat firmy Coleman do oznaczeń rtęci metodą bezpłomieniową.

Technikę płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej stosuje się dla oznaczania metali w takich próbkach jak: mięśnie, tkanki narządów, płyny fizjologiczne, kości pióra, krew, mocz, mieszanki paszowe i inne. Przygotowanie próbek do analizy polega na mineralizacji. Jedynie oznaczenie sodu, potasu, wapnia i magnezu w surowicy krwi wykonujemy bez mineralizacji a tylko po uprzednim rozcieńczeniu surowicy z dodatkiem lantanu.

Mineralizację próbek wykonuje się dwoma metodami: "na sucho" i "na mokro" - przy czym sposób mineralizacji zależy od rodzaju próbki, oznaczanego pierwiastka oraz od stężeń jakie są spodziewane w badanym materiale. Mineralizację na mokro przeprowadza się z kwasem siarkowym, azotowym czasem nadchlorowym w kolbach Kiejdahla lub w szklanych aparatach o zamkniętym obiegu.

Mineralizacja na sucho dokonywana jest w piecu mufowym w temp. 500°C po uprzednim wysuszeniu próbki w temperaturze $120 - 160^{\circ}\text{C}$ przez 8 godz. Proces spopielenia próbki w piecu trwa około 16 godz. Spopieloną próbkę rozpuszcza się na gorąco w 1 n kwasie azotowym lub solnym. Oznaczenia techniką płomieniową przeprowadza się zwykle stosując jako gaz palny acetylen z powietrzem. Wylczenie polega na porównaniu otrzymanych wyników ze standardami.

W pewnych przypadkach konwencjonalne metody płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej są zbyt mało czułe. Dla przykładu czułość metody płomieniowej dla rtęci jest około 10 ppm w oznaczanym roztworze, dla celów toksykologicznych jest to więc metoda zupełnie nieprzydatna.

Ponieważ istniała konieczność wykonywania oznaczeń pozostałości rtęci, a więc stężeń rzędu dziesiętnych i setnych części ppm, koniecznym było zastosowanie metody bardziej czułej. Taką

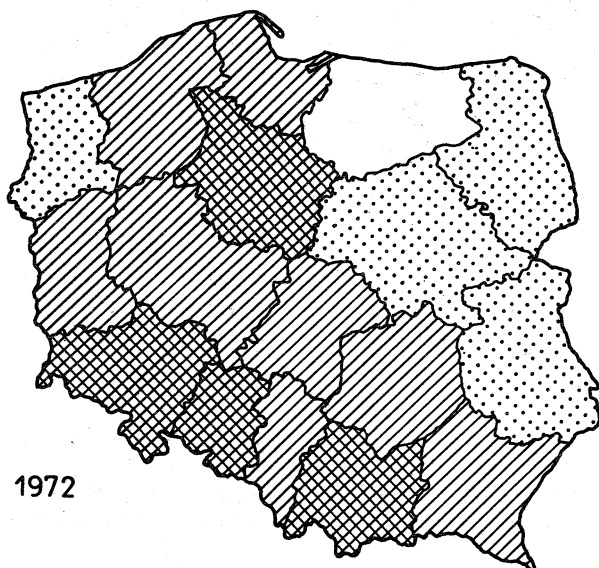
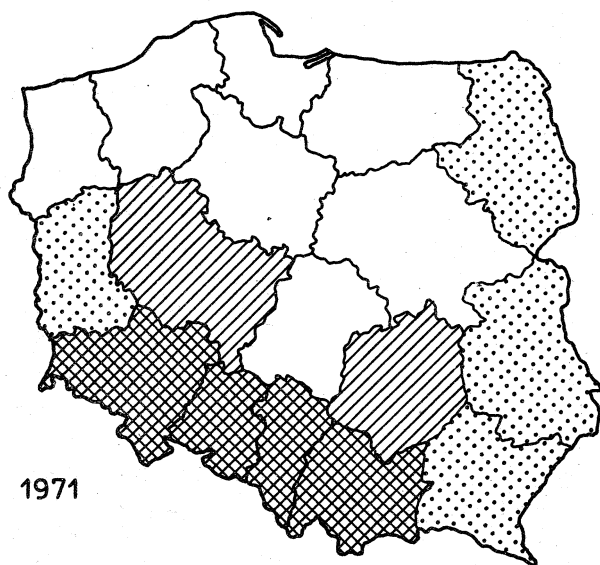
metodą jest atomowa spektrometria absorpcyjna bezpłomieniowa. W metodzie tej rtęć w roztworze jest redukowana silnym roztworem redukującym do rtęci elementarnej. Roztwór jest napowietrzany strumieniem gazu a lotne atomy rtęci są porywane i przepychane do kuwety absorpcyjnej umieszczonej w strumieniu lampy katodowej rtęciowej. Rejestruje się absorpcję promieni o długości 253,7 nm. Absorpcja jest proporcjonalna do stężenia par rtęci obecnych w kuwecie a tym samym do stężenia rtęci w analizowanym roztworze.

W procedurze oznaczania rtęci tą metodą jest szereg bardzo istotnych czynników, od których zależy czułość, precyzja i oznaczalność metody. Takimi czynnikami są:

1. sposób przygotowania próbki metodą mineralizacji,
2. budowa zestawu do oznaczania - układ otwarty czy zamknięty, objętość całego układu, pojemność naczynia reakcyjnego,
3. wydajność reakcji redukcji, która zależy od lepkości, zdolności redukujących roztworu redukcyjnego, pH i temperatury mineralizatu,
4. szybkości przepływu gazu przez kuwetę - warunkująca szybkość wyzwalań się par rtęci z roztworu,
5. wpływ związków interferujących - para wodna, tlenki azotu.

Do oznaczeń rtęci metodą bezpłomieniową początkowo przystosowano aparat Evans Electroselenium model 140, wstawiając w miejsce palnika kuwetę połączoną z naczyniem reakcyjnym /5/. Obecnie natomiast stosuje się aparat firmy Coleman. Jest to prosty aparat działający w układzie zamkniętym, połączony z rejestratorem potencjometrycznym. Absorpcja rtęci rejestrowana jest w postaci pików, które porównuje się z pikami wzorców.

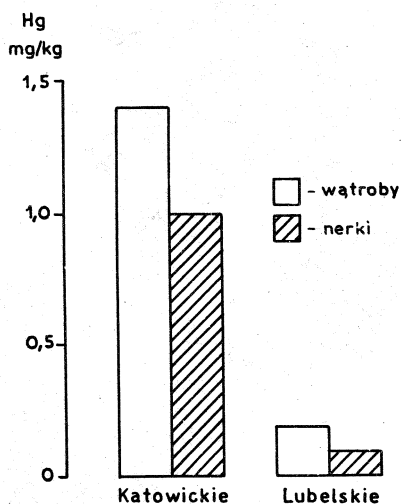
Stosując obie omówione metody prowadzone są już od kilku lat w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii badania mające na celu określenie stopnia skażenia środowiska metalami toksycznymi takimi jak rtęć i ołów. Opierając się na schemacie pobierania prób i analizy laboratoryjnej, który opracował Juszkiewicz dla kontroli pozostałości pestycydów /1/ pobiera się próby tkanek zwierzęcych z terenu całego kraju /850 prób/. Wyniki oznaczeń w tych próbach pozwalają zorientować się o średnich stężeniach metali oraz ewentualnie określić przypadki występowania poziomów wyż-



Ryc. 1. Porównanie wyników oznaczeń pozostałości rtęci w nerkach koni wykonanych w latach 1971, 1972

szych, np. w przypadku rtęci - średnie stężenia z poszczególnych województw naniesione na mapę pozwalają zorientować się, że najwyższe stężenia występują w rejonach przemysłowych kraju /ryc. 1, 2/ /2,3,4/. Pozwala to sądzić, że głównie przemysł jest odpowiedzialny za skażenia rtęcią środowiska a nie rolnictwo, które oskarżało się o to że poprzez stosowanie zapraw rtęciowych wprowadzało rtęć w dużych ilościach do otoczenia. Podobnie jest z ołowiem, którego najwyższe stężenia stwierdzaliśmy w okolicach hut metali /woj. krakowskie, katowickie, opolskie/.

Niezależnie od oznaczeń w tkankach zwierząt hodowlanych wykonywane są oznaczenia w tkankach zwierząt dzikich - padłych lub złowionych. Te wyniki dają informacje o kształtowaniu się poziomów metali toksycznych w środowisku.



Ryc. 2. Graficzne porównanie stężeń rtęci w nerkach i wątrobach kotów z województwa lubelskiego i katowickiego

1	CO ₂		Produkty spalania węgla — wzrost temperatury na powierzchni ziemi
2	CO		Niecałkowicie spalane produkty ropy i węgla — zakłócenie równowagi termicznej stratosfery
3	SO ₂		Wyziewy fabryk, elektrowni, pojazdów — toksyczność dla układu oddechowego, roślinności, budynków
4	NO NO ₂		Silniki, wyziewy fabryk chemicznych, nawozy — toksyczność oddechowa u dorosłych i dzieci; powodowanie mgły
5	PO ₄ ⁺⁺⁺		Detergenty, nawozy — eutrofizacja wód
6	Hg		Produkty spalania kopalin, przemysł chemiczny, elektryczny, papirniczy — koncentracja biologiczna i zatrucia
7	Pb		Przemysł chemiczny, silniki spalnicze — koncentracja biologiczna i zatrucia
8	Nafta		Produkcja i transport ropy — skażenie mórz
9	DDT i inne pestycydy		Zabiegi sanitarne i rolnicze — koncentracja biologiczna, zmiany ekologiczne i ew. zatrucia
10	Radiacja		Energia atomowa dla celów pokojowych i wojskowych — zatrucia i mutacje genetyczne

Ryc. 3. Najważniejsze czynniki powodujące skażenia biosfery

O istotności badań, w których metody ASA są metodami z wyboru może świadczyć fakt, że problemy pozostałości metali toksycznych w środowisku są zaliczane do najpoważniejszych w toksykologii środowiskowej. Dla potwierdzenia przytoczę zestawienie publikowane w jednym z numerów Kuriera UNESCO, gdzie rtęć i ołów znajdują się pośród 10 najpoważniejszych czynników powodujących skażenie biosfery /ryc. 3/

Piśmiennictwo

1. Juskiewicz T.: Kontrola pozostałości pestycydów. Biuletyn IOR, 1968, 41.
2. Juskiewicz T., Szprengier T.: Poziom pozostałości rtęci w nerkach koni jako wskaźnik skażenia rtęcią środowiska biologicznego /doniesienie wstępne/. Medycyna Wet., 1973, 29/2/.
3. Juskiewicz T., Szprengier T.: Pozostałości rtęci w nerkach koni jako wskaźnik skażenia rtęcią środowiska. Polskie Archiwum Weterynaryjne. - w druku.
4. Szprengier T.: Stężenia rtęci w tkankach kotów z regionów przemysłowych i rolniczych kraju. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna - w druku.
5. Żmudzki J., Szprengier T.: Oznaczanie rtęci w materiale biologicznym metodą bezpłomieniowej spektrofotometrii atomowo absorpcyjnej. Medycyna Wet. 1973., 29/2/.

A. Krupiński, L. Saba
Akademia Rolnicza
Lublin

BADANIA POZIOMÓW MIKROELEMENTÓW WE KRWI BYDŁA PRZY POMOCY ASA
Wstęp

Metody klasyczne stosowane dotychczas przy oznaczaniu mikroelementów w organizmach żywych nie odpowiadają w pełni aktualnym potrzebom badawczym. Wymagają bowiem wielu operacji anali-

tycznych, co obniża precyzję oznaczeń jak również wydłuża czas badań uniemożliwiając praktycznie przeprowadzenia oznaczeń w długich seriach tak istotnych w badaniach biologicznych.

Problem ten w dużej mierze rozwiązuje metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, dzięki której, oznaczyć można prawie dwie trzecie z ogólnej liczby poznanych pierwiastków /4/. Duża dokładność metody, przy niskim nakładzie pracy potrzebnym do przygotowania próbki, w głównej mierze przyczyniły się do szerokiego jej zastosowania, zwłaszcza przy oznaczaniu pierwiastków śladowych w materiale biologicznym.

Piśmiennictwo światowe dostarcza wielu informacji o występowaniu schorzeń niedoborowych, praktycznie u wszystkich gatunków zwierząt. W Polsce zagadnienie to nie jest jeszcze należycie rozwiązane i wydaje się, że przyczyny tego należy między innymi szukać w braku dotychczas odpowiednio szybkich i dokładnych metod analitycznych. Należy sądzić, że regionów niedoborowych jest znacznie więcej niż podają to nieliczne publikacje. Ponadto wydaje się, że podobnie jak w innych krajach, w miarę intensyfikacji produkcji zwierzęcej problem ten będzie narastał i występował coraz ostrzej i szerzej, co wynika z większej wrażliwości i zapotrzebowania zwierząt, w miarę wzrostu ich produktywności /7/.

Celem pracy było wykazanie w jakim stopniu okresowe wahania zawartości Cu, Mn, Fe, Co, Zn w paszy, wpływają na zmienność ich koncentracji w surowicy krwi bydła. Badania przeprowadzono w oparciu o dwie fizjograficznie zróżnicowane miejscowości, typowe dla regionu Lubelszczyzny. Skupiając uwagę na wymienione mikrośkładniki, kierowano się szczególnie dużym ich znaczeniem fizjologicznym i związaną z tym potrzebą praktycznego wskazania ich zawartości we krwi zwierząt danego regionu. Przesłankami do podjęcia badań były również przeprowadzone wcześniej badania nad roślinami /3,5,6/ oraz zwierzętami /2,8/.

M a t e r i a ł i m e t o d y

Materiał do badań pobierano z dwu miejscowości woj. lubelskiego, różniących się między sobą warunkami glebowymi i kulturą rolną tj. w Białce pow. Parczew, położonej na glebach torfowych

i w Stasinie pow. Lublin położonej na glebach lessowych.

Podstawowym przedmiotem badań, była surowica krwi bydła z wytypowanych miejscowości.

Krew pobrano ogółem od krów mlecznych typu ncb o pełnej dojrzałości somatycznej, będących w początkowych okresach laktacji. Pobieranie krwi dostosowano do zróżnicowanych okresów żywieniowych tj. zimowego, wiosennego i letniego.

Surowicę krwi miernalizowano na sucho, stopniowo podnosząc temperaturę do 500°C. Pozostałe w tyglu substancje mineralne rozpuszczano w małej ilości stężonego HCl czda. i rozcieńczano wodą redestylowaną, aż do uzyskiwania kolejno potrzebnych stężeń poszczególnych pierwiastków, które oznaczano metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej, używając aparatu firmy Evans Electro-selenium Limited model 140 /1/.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej.

Omówienie wyników

W tabelach 1-5 przedstawiono poziomy Cu, Mn, Fe, Co i Zn w surowicy krwi bydła.

Współczynniki korelacji określające zależność zawartości badanych mikroskładników w surowicy krwi zestawiono w tabeli 6.

Kolejność ilościowego występowania badanych mikroskładników układała się następująco:

Fe > Zn > Cu > Co > Mn

Kolejność ta pokrywa się z danymi przedstawionymi przez Pinta /9/. Zwraca uwagę fakt, że we wszystkich okresach badań koncentracja wymienionych mikroskładników w surowicy krwi, utrzymywała się praktycznie na jednakowym poziomie, ulegając jedynie nieznacznym wahaniom, nie noszącym zresztą znamion regularności. Zjawisko to dotyczyło zwierząt z obydwu badanych miejscowości. W pewnym stopniu określa to znaczny stopień autonomii poziomów mikroskładników w surowicy krwi. Wskazuje także, że mechanizmy homeostatyczne, mogą w ciągu określonego czasu, chronić płyny ustrojowe lub tkanki, przed nadmiernymi wahaniami zawartości składników mineralnych w paszach.

O ile nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości badanych mikroskładników w surowicy krwi w poszczegól-

Tabela 1. Zawartość miedzi w surowicy krwi bydła
wyrażona w mcg %

Miejscowość	Okres I				Okres II				Okres III			
	- X	S +	- S	zakres wartości	- X	S +	- S	zakres wartości	- X	S +	- S	zakres wartości
	67 ^a	18	13	28 do 106	83 ^b	15	12	58 do 116	72	15	10	38 do 98
BIAZKA	72	13	13	50 do 98	70	12	12	44 do 88	62	10	10	40 do 80
STASIN												

Istotność
różnic
między gru-
pami zwie-
rząt

N I E I S T O T N A

I S T O T N A

I S T O T N A

przy p = 0,06

Objaśnienia:

a - b, różnica statystycznie istotna przy p = 0,05

- X - wartość średnia

S⁺ - odchylenie standardowe.

Tabela 2. Zawartość manganu w surowicy krwi bydła wyrażona w mcg %

Miejscowość	Okres I			Okres II			Okres III		
	$\bar{X}$	S + -	zakres wartości	$\bar{X}$	S + -	zakres wartości	$\bar{X}$	S + -	zakres wartości
BIAZKA	2,2	0,5	1,2 do 3,2	2,2	0,9	1,0 do 3,8	2,8	0,7	1,2 do 3,8
STASIN	2,5	0,4	2,0 do 3,6	2,2	0,8	1,0 do 3,2	2,1	0,10	1,0 do 4,0
Istotność różnic między gru- pami zwie- rząt									
			NIEISTOTNA			NIEISTOTNA			NIEISTOTNA

Objaśnienie:

jak na ryc. 1.

Tabela 4. Zawartość kobaltu w surowicy krwi bydła wyrażona w mcg %

Miejscowość	Okres I			Okres II			Okres III	
	$\bar{X}$	S + -	zakres wartości	$\bar{X}$	S + -	zakres wartości	$\bar{X}$	zakres wartości
BIAŁKA	17	2,5	14 do 20	17	3,3	14 do 25	18	3,1 12 do 23
STASIN	21 ^a	2,0	15 do 29	19 ^b	3,0	16 do 23	16 ^c	2,5 12 do 18

Istotność
różnic
między gru-
pami zwie-
rząt

I S T O T N A

N I E I S T O T N A

N I E I S T O T N A

Objaśnienia:

jak na ryc. 1.

a - c, różnica statystycznie istotna przy p = 0,05

Tabela 5. Zawartość cynku w surowicy krwi bydła wyrażona w mcg %

Miejscowość	Okres I				Okres II				Okres III			
	$\bar{X}$	S ±	zakres wartości		$\bar{X}$	S ±	zakres wartości		$\bar{X}$	S ±	zakres wartości	

BIAŁKA

141

45

74 do 240

132

47

84 do 260

133

46

84 do 240

STASIN

126

45

64 do 190

118

35

84 do 186

125

47

100 do 150

Ilość różnic
między gru-
pami zwie-
rząt

I S T O T N A

I S T O T N A

I S T O T N A

Objaśnienia:

jak na ryc. 1

Tabela 6. Współczynniki korelacji między zawartością mikrośladowców w surowicy krwi bydła

M i e j s c o w o ść									
B i a ł k a					S t a s i n				
	Cu	Mn	Fe	Co	Cu	Mn	Fe	Co	
Mn	0,141	1			-0,125	1			
Fe	0,103	0,133	1		-0,112	-0,210	1		
Co	-0,057	0,003	0,149	1	0,561 ^{xx}	0,224	0,095	1	
Zn	0,387 ^x	0,151	0,344 ^x	0,086	0,125	0,184	0,637 ^{xx}	0,010	

Objaśnienia:

x - istotne przy p = 0,001

xx - istotne przy p = 0,01

nych okresach żywienia, to wykazano ich istnienie w stosunku do miedzi, żelaza i cynku między zwierzętami z obydwu miejscowości.

Podobną różnicę stwierdzono w odniesieniu do kobaltu we krwi w czasie żywienia zimowego.

Biorąc pod uwagę, że nie stwierdzono objawów, które mogłyby wskazywać na niedobór elementów mineralnych u badanych zwierząt, sądzić można, że poziomy badanych składników mineralnych w surowicy krwi, mogą być odmienne w poszczególnych rejonach. Uwzględniając to, nie należałoby przyjmować jednej wartości poziomu fizjologicznego poszczególnych mikroskładników w surowicy krwi, dla różnych warunków środowiskowych.

Wykazano istotne współzależności między zawartością cynku i żelaza, cynku i miedzi oraz kobaltu i miedzi w surowicy krwi bydła.

W stosunku do innych badanych pierwiastków zależności takiej nie wykazano. W świetle dotychczasowych rozważań tj. w oparciu o dokumentację eksperymentalną i bibliograficzną, fakt ten jest trudny do uzasadnienia.

W n i o s k i

1. Zawartość mikroskładników we krwi bydła układała się następująco:

$$\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn}$$
2. Koncentracja miedzi, manganu, żelaza, kobaltu i cynku w surowicy krwi utrzymywała się ogólnie na stałym poziomie, niezależnie od zawartości tych składników w skarmianych paszach.
3. Wykazano istnienie stałych różnic, statystycznie istotnych poziomów żelaza i cynku w surowicy krwi bydła obydwu miejscowości. Stwierdzono także istnienie takich różnic w stosunku do miedzi w okresie żywienia letniego oraz do kobaltu w okresie żywienia zimowego.
4. Istnienie dodatniej współzależności stwierdzono między poziomami cynku i żelaza, cynku i miedzi oraz kobaltu i miedzi w surowicy krwi bydła.
5. Metoda ASA jest przydatna do oznaczania składników mineralnych we krwi.

Piśmiennictwo

1. Atomic Absorption Analytical Methods. Wyd. Evans Electro selenium Limited, London 1971.
2. Chodkowski A., Sławeta L.: Brak kobaltu przyczyną śmiertelnych schorzeń u tryków. Medycyna Wet. 1951, 7.
3. Dobrzański B., Gliński J.: Zasobność gleb użytków zielonych w rejonie kanału Wieprz-Krzna w miedź i kobalt. Annales. Univ. Mariae Curie-Skłodowska 1964. sec. E, t. 19.
4. Dumański J.: Adaptacja i modyfikacja metody oznaczania miedzi, cynku i manganu w materiałach roślinnych przy zastosowaniu spektroskopii atomowej. Roczn. Nauk Roln. 1965, A. 3.
5. Gliński J.: Formy miedzi w glebach Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego. Annales Univ. Mariae Curie-Skłodowska, 1964. Sec. E, t. 20.
6. Gliński J., Krupiński.: Występowanie mikroskładników Cu, Mn, Co, Ni, V, Sr i Ba w glebach i w sianie północnej części regionu kanału Wieprz-Krzna. Annales Univ. Mariae Curie-Skłodowska 1969. Sec.E, t. 24.
7. Krupiński A.: Zawartość Cu i Mo w glebie, roślinności pastwnej i krwi bydła z dwu miejscowości typowych dla regionu Lubelszczyzny. Praca doktorska. Akademia Rolnicza w Lublinie 1973.
8. Pinkiewicz E., Madej E., Rubaj B., Uchacz.: Badania nad przyczynami endemicznego wola u cieląt w rejonie kanału Wieprz-Krzna. Medycyna Wet. 1969, 25.
9. Pinta M.: Methodes physiques d'analyse et de controle des oligo - éléments. Ann. Nutr. Anim. 1972, 25.

PIŚMIENNICTWO

Z ZAKRESU ZASTOSOWAŃ W POLSCE SPEKTRALNEJ ANALIZY

EMISYJNEJ DO BADANIA GLEB I ROŚLIN

1. Borowiec J., Gliński J.: Rozmieszczenie Cu, Mn i Ni w profilach czterech złóż torfu niskiego. Ann. UMCS, Sec. E, 1971, t. 26.
2. Czakow J., Gliński J., Magierski J., Nowicki R.: A trial of plasma jet application as a new excitation source in spectral analysis of soils. Pol. J. of Soil Sci, 1969, t. 2, nr 2.
3. Czekalski A., Kociałkowski Z.: Zawartość niektórych mikroelementów w glebach Wielkopolski. Rocz. glebozn., 1965, t. 15.
4. Czekalski A., Kociałkowski Z.: Zawartość mikroelementów w glebach i roślinach zbożowych pól uprawnych województwa poznańskiego. Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Pr. Kom. Nauk rol. i Kom. Nauk leś., 1965, t. 19, nr 2.
5. Dobrzański B., Gliński J.: Zasobność gleb użytków zielonych w rejonie kanału Wieprz-Krzna w miedź i kobalt. Ann. UMCS, Sec. E, 1964, t. 19.
6. Dobrzański B., Gliński J., Magierski J., Malicki M.: Quantitative direct spectrographic determination of trace elements in soils. Agrochimica, 1966, t. 10, z. 3.
7. Dobrzański B., Gliński J.: The distribution of trace elements in profiles of eroded soils. Pol. J. of Soil Sci., 1968, t. 1, nr 2.
8. Dobrzański B., Gliński J.: Występowanie mikroelementów w glebach Karpat Fliszowych. Rocz. glebozn., 1970, t. 21, z. 2.
9. Dobrzański B., Gliński J., Misztal M.: Wpływ pyłów z cementowni na niektóre właściwości gleb. Rocz. glebozn., 1970, t. 21, z. 2.
10. Dobrzański B., Gliński J., Uziak.: Występowanie niektórych pierwiastków w glebach województwa rzeszowskiego w zależności

- ci od rodzaju skały macierzystej i typologii gleby. Ann. UMCS, Sec. E, 1970, t. 24.
11. Dobrzański B., Turski R., Borowiec J., Gliński J., Domżał H.: Zróżnicowanie pokrywy glebowej Roztocza na przekładzie gleb okolic Panasówki. Ann. UMCS, Sec. E, 1968, t. 23.
 12. Dobrzański B., Gliński J., Vu Cao Thai: Rozmieszczenie mikroelementów w profilach gleb strefy tropikalnej i umiarkowanej. Ann. UMCS, Sec. E, 1971, t. 26.
 13. Dobrzański B., Gliński J., Vu Cao Thai: The relationship between some elements content in soils of tropical and moderate zones. Pol. J. of Soil Sci., 1972, t. 5, z. 1.
 14. Gawroński E., Gliński J.: Metallic elements in soil preparations of humic acids and their fractions. Pol. J. of Soil Sci., 1969, t. 2, nr 1.
 15. Gliński J., Grajpel A.: Oznaczanie Cu, Co i Ni w glebach mineralnych metodą przesypu oraz jednego dodatku. Mat. z konwersatorium w Lublinie, 1964.
 16. Gliński J., Grajpel A., Malicki M.: Wzbudzenie próbek glebowych w łuku prądu zmiennego metodą przesypu. Mat. z konwersatorium w Lublinie, 1964.
 17. Gliński J.: Formy miedzi w glebach Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego. Ann. UMCS, Sec. E. 1964, t. 20.
 18. Gliński: Oznaczanie pierwiastków śladowych w ekstraktach glebowych spektrofotometryczną metodą dodatków. Rocz. glebozn., 1965, dod. do t. 15.
 19. Gliński, Magierski J.: Modyfikacja metody "Graphite spark". Chemia anal., 1965, nr 10.
 20. Gliński J., Turski R.: Zależność między zawartością miedzi a składem frakcyjnym kwasów huminowych w glebach. Rocz. glebozn., 1965, dod. do t. 15.
 21. Gliński J.: A rapid spectrographic method of determining trace elements in soils. Transactions 8 th Int. Congr. of Soil Sci. Bucharest 1964.
 22. Gliński J., Grajpel A.: Zastosowanie metody przesypu oraz jednego dodatku w spektralnej analizie gleb. Chemia anal., 1965, nr 10.
 23. Gliński J.: Fizyczne metody oznaczania ogólnej zawartości mikroelementów w glebach. Konwersatorium mikroelementowe PAN, Poznań 1966.

24. Gliński J., Melke, Uziak S.: Trace elements content in silt of the Polish Carpathian foot - land region. *Rocz. glebozn.*, 1968, dod. do t. 19.
25. Gliński J.: Wpływ niektórych czynników glebotwórczych na zawartość i rozmieszczenie mikroskładników w profilach glebowych. Cz. I Występowanie Cu i Mn w glebach w zależności od rzeźby terenu. *Ann. UMCS, Sec. E.* 1968, t. 22.
26. Gliński J.: Wpływ niektórych czynników glebotwórczych na zawartość i rozmieszczenie mikroskładników w profilach glebowych. Cz. II. Rozmieszczenie mikroskładników w glebie w zależności od jej użytkowania. *Ann. UMCS, Sec. E.* 1968, t. 22.
27. Gliński J., Kurpiński A.: Występowanie mikroskładników Cu, Mn, Co, Ni, V, Sr, Ba w glebach i sianie północnej części kanału Wieprz-Krzna. *Ann. UMCS, Sec. E.* 1970, t. 24.
28. Gliński J., Baran S.: Relationships between some trace elements content in mineral soils of South Poland. *Pol. J. of Soil Sci.*, 1970, t. 3, nr 1.
29. Gliński J., Magierski J.: Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego oraz niektórych właściwości gleb pól doświadczalnych w Sobieszynie, Kutnie i w Werbkowicach na ogólną zawartość mikroelementów w glebach. *Ann. UMCS. Sec. E.* 1971, t. 26.
30. Gliński J., Baran S.: Zawartość pierwiastków śladowych w pszenicy ozimej w różnych stadiach rozwoju w zależności od nawożenia NPK Ca i nawodnienia gleby. *Ann. UMCS, Sec. E.* 1973/1974, t. 28/29.
31. Gliński J., Mikos M., Warda Z.: Rozmieszczenie pierwiastków śladowych w organach rzepaku ozimego. *RNR*, 1973, 99-A-4.
32. Gliński J., Turski R.: The influence of liming on the composition of trace elements of some cultivated plants. *Pol. J. of Soil Sci.*, 1972, t. 5, nr 2.
33. Gliński J.: Applicability of the spectral emission analysis in studies connected with the protection of the natural agricultural environment. *Materiały Colloquium Spectroscopicum Internationale, Florencja*, 1973, t. II.
34. *Materiały z konwersatorium poświęconego zastosowaniu analizy spektralnej do badania gleb i roślin.* Lublin, 1964. PWRiL. Warszawa 1964.

35. Michajluk L., Borowicz A.: Zastosowanie analizy spektralnej do oznaczania niektórych mikroelementów w glebie. Rocz. glebozn., 1967, t. 18, z. 1.
36. Pasternak K., Gliński: Some trace elements in mineral soils of the bottom of ponds. Pol. J. of Soil Sci., 1969, t. 2, nr 1.
37. Pasternak K., Gliński J.: Occurrence and cumulation of microcomponents in bottom sediments of dam reservoirs of Southern Poland. Acta Hydrobiol., 1972, 14.3.
38. Reimann B., Borowicz A.: Mn i Cu w niektórych madach. Rocz. WSR Pozn., 1964, t. 19.
39. Roszyk E.: Oznaczenie metodą spektrograficzną ogólnej zawartości Pb, Mn, Cu, Co, Cr, V, Ni i Zn w materiale glebowym. Materiały w Konwersatorium w Lublinie 1964.
40. Roszyk E.: Lead in some very - fine soils of the Lower Silesia. Rocz. glebozn., 1968, dod. do t. 19.
41. Roszyk E.: Zawartość wanadu, chromu, manganu, kobaltu, niklu i miedzi w niektórych glebach Dolnego Śląska wytworzonych z glin pylastych i utworów pyłowych. Cz. I. Ogólna zawartość mikroskładników. Rocz. glebozn., 1968, t. 19, z. 2.
42. Roszyk E.: Zawartość wanadu, chromu, manganu, kobaltu, niklu i miedzi w niektórych glebach Dolnego Śląska wytworzonych z glin pylastych i utworów pyłowych. Cz. II. Formy rozpuszczalne. Rocz. glebozn., 1969, t. 20, z. 1.
43. Roszyk E.: Badania metodyczne nad spektrograficznym oznaczaniem mikroelementów w materiale roślinnym. Roczniki glebozn., 1972, t. 23, z. 2.
44. Tuchołka Z., Czekalski A., Kociałkowski Z.: Wstępne badania nad zawartością niektórych mikroelementów w glebach województwa bydgoskiego. Prace Kom. Nauk rol. i Kom. Nauk leś. Pozn. Tow. Przyj. Nauk, 1964, t. 18.

S P I S T R E Ś C I

	str.
Wstęp	5
J. Gliński, S. Baran, Z. Warda: Wzbudzanie materiałów rolniczych w spektralnej analizie emisyjnej	8
R. Turski, S. Baran, Z. Warda: Zastosowanie spektralnej analizy emisyjnej do badania zanieczyszczeń rolniczej przestrzeni produkcyjnej	16
J. Gliński, M. Mikos: Badanie wpływu zabiegów agrotechnicznych na zawartość pierwiastków śladowych w roślinach przy użyciu spektralnej analizy emisyjnej	43
J. Borowiec, J. Magierski, R. Turski: Badanie rozmieszczenia pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach mechanicznych gleby przy użyciu analizy spektralnej...	58
S. Szczubiałka: Badanie zawartości mikroelementów i niektórych metali ciężkich w glebach leśnych terenów górzystych przy użyciu analizy spektralnej	75
J. Czakov: Możliwość zastosowania lampy jarzeniowej jako źródła wzbudzenia gleb i roślin w spektralnej analizie emisyjnej	83
A. Sapek: Zastosowanie atomowej spektroskopii absorpcyjnej w badaniach rolniczych	91
A. Sapek: Sposób analizowania próbek gleb mineralnych na zawartość niektórych składników stosowany w IMUZ w Palentach	103
A. Sapek, B. Sapek: Pośrednie oznaczenie fosforanów w wyciągu glebowym	106
E. Bolibrzuch: Oznaczenie zawartości kadmu w roślinach, glebach i nawozach metodą ASA	108
T. Szprengier, J. Żmudzki: Metoda ASA w taksykologii weterynaryjnej i higienie zwierzęcych produktów spożywczych	113
A. Krupiński, L. Saba: Badanie poziomu mikroelementów we krwi bydła przy pomocy ASA	120
Piśmiennictwo z zakresu zastosowań w Polsce spektralnej analizy emisyjnej do badania gleb i roślin	131

Dotychczas ukazały się następujące numery
Problemów Agrofizyki

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.

Problemy Agrofizyki można nabyć w Księgarni ORPAN - Pałac Kultury, 00-901 Warszawa.