

szające ilości wynikające z naturalnego występowania w skorupie ziemskiej [Farago i in. 1998; Barefoot 1999]. Spowodowane jest to szerokim zastosowaniem platyny w samochodowych katalizatorach spalin jako aktywnego składnika do utleniania tlenku węgla i węglowodorów [Lucena i in. 1999]. Dostępne dane z literatury sugerują, że przynajmniej część emitowanej platyny występuje w formie dostępnej dla organizmów żywych, ale jak dotąd nie jest znany metabolizm platyny w organizmie człowieka [Artelt i in. 1999; Rauch, Morrison 1999]. Niewiele jest informacji dotyczących oddziaływania platyny i jej związków na kationy innych metali ciężkich w glebach. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury oraz stężenia jonów platyny (IV), wprowadzanych do gleby lessowej i gliniastej, na desorpcję jonów cynku.

METODY

Do badań wybrano materiał glebowy reprezentujący glebę płową wytworzoną z lessu oraz glebę brunatną wytworzoną z gliny ciężkiej, w pracy nazywane glebą lessową (A) i glebą gliniastą (B). Próbki pobrano z poziomu akumulacyjnego Ap (0–20 cm), wysuszono powietrznie, przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm i uśredniono. Podstawowe właściwości gleb przedstawiono w tabeli 1.

Próbki glebowe o masie 0,05 kg traktowano wodnymi roztworami PtCl_4 w ilości $0,05 \text{ dm}^3$, które zawierały 20, 40 i 200 mg Pt(IV) dm^{-3} oraz łącznie roztworem PtCl_4 i roztworem soli Pb(II) lub Cd(II) w postaci $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lub

Tabela 1. Charakterystyka badanych gleb
Table 1. Characteristics of the studied soils

Gleba Soil	Procent frakcji glebowych Percent of soil fraction (mm)				Próchnica Humus %	pH		Po- wierz- chnia wła- ściwa Specific surface area m^2g^{-1}	Zawartość całkowita Zn(II) Total con- tent of Zn(II) mg dm^{-3}
	1,0- 0,1	0,1- 0,02	0,02- 0,002	<0,002		H ₂ O	KCl		
Płowa wytworzona z lessu Brown-grey soil from loess	1	63	27	9	2,13	4,8	4,3	24	35
Brunatna wytworzona z gliny ciężkiej Brown soil from heavy loam	29	19	34	18	1,70	6,2	5,9	59	235

CdCl₂. Stężenie badanych soli wynosiło odpowiednio 100 mg Pb(II) dm⁻³ lub 50 mg Cd(II) dm⁻³. Próbkę glebową, szczelnie zamkniętą w zlewkach z polipropylenu, inkubowano w temperaturze 5 i 20°C w czasie od jednego do sześciu miesięcy.

Każdą próbkę glebową, dla której minął okres inkubacji wymieszano, odwirowano i przesączono. W przesączach oznaczano zawartość jonów cynku (II), posługując się techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiaru wykonywano trzykrotnie z końcowym uśrednieniem wartości. W każdej próbce glebowej przeprowadzono dwie serie pomiarów. Długość linii analitycznej oraz granica wykrywalności wynosiły odpowiednio: 213,9 nm i 0,05 µg cm⁻³.

Uzyskane wyniki opracowano przy pomocy analizy statystycznej metodą wieloczynnikowej wariancji z zastosowaniem przedziałów ufności Tukeya. Czynnikiem pierwszym była temperatura, drugim – stężenie, a trzecim – jon dodatkowy. Zależności pomiędzy badanymi czynnikami oceniono metodą interakcji.

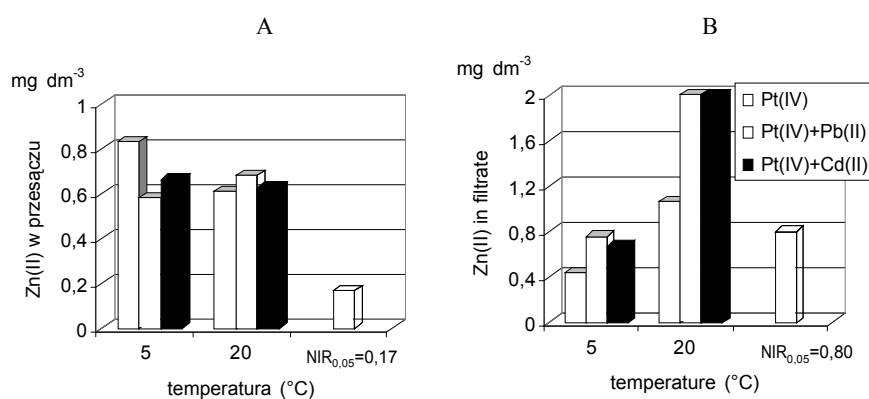
WYNIKI

Wpływ temperatury. W glebie lessowej wzrost temperatury nie miał istotnego wpływu na zawartość Zn(II) w przesączach w zależności od zastosowanego stężenia jonów platyny. Dla roztworów zawierających 20 i 40 mg Pt(IV) dm⁻³ wystąpił nieznaczny spadek, a dla 200 mg Pt(IV) dm⁻³ wzrost ilości jonów Zn(II). W drugiej z badanych gleb dla każdego zastosowanego w doświadczeniu stężenia jonów Pt(IV) desorpcja jonów Zn(II) była znacznie większa w temperaturze 20°C w porównaniu z temperaturą 5°C (ryc. 3).

Traktowanie gleby lessowej roztworami Pt(IV) w kombinacji z Pb(II) lub Cd(II) nie spowodowało znaczących zmian w ilości jonów Zn(II) w zależności od temperatury. Temperatura 5°C spowodowała istotne zmniejszenie zawartości jonów cynku w przesączach po traktowaniu gleby roztworami zawierającymi tylko jony platyny w porównaniu z temperaturą 20°C (ryc. 1A). Wzrost temperatury spowodował istotny wzrost ilości jonów Zn(II) desorbowanych z gleby gliniastej po zastosowaniu roztworów zawierających dodatkowo jony Pb(II) lub Cd(II) (ryc. 1B).

Jednym z istotnych czynników migracji pierwiastków w środowisku jest temperatura. Stwierdzono ogólną prawidłowość, że wzrost temperatury powodował dwukrotnie większe stężenie jonów Cu, Zn i Mn w liściach pszenicy oziemej – a więc większą dostępność. Natomiast niskie temperatury mogą powodować deficyt tych pierwiastków w roślinach [Miyasaka, Grunes 1997], ma to zapewne związek z niższą desorpcją tych pierwiastków [Kovalevskii 1996].

Temperatura nie była czynnikiem, który w sposób istotny wpłynął na ilość jonów Zn(II) uruchamianych z gleby lessowej, w temperaturze 20°C ilości te były nieznacznie mniejsze, co świadczy o tym, że w niższych temperaturach jony pierwiastków mogą migrować równie intensywnie, jak w wyższych. Natomiast w glebie gliniastej uruchomieniu uległo ponaddwukrotnie więcej jonów Zn(II) w wyższej temperaturze, co wskazuje na istotny wpływ temperatury na desorpcję jonów cynku w tej glebie (tab. 2).



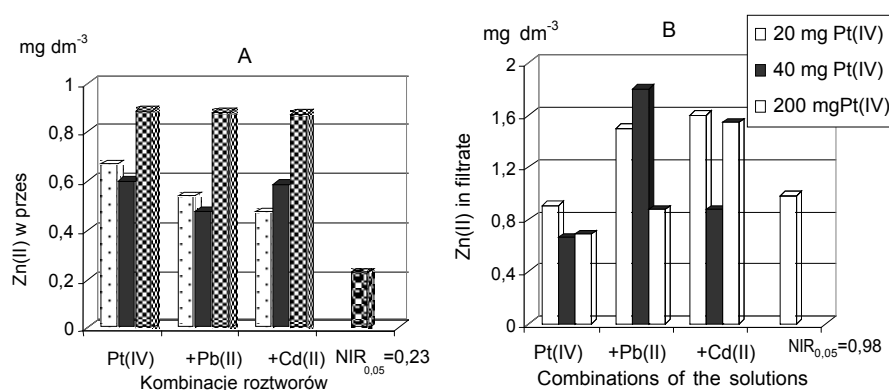
Rycina 1. Zależność ilości jonów Zn(II) uruchamianych z gleby lessowej (A) i gliniastej (B) od temperatury otrzymane dla zastosowanych kombinacji roztworów

Figure 1. Dependence of Zn(II) ions activated in the loess (A) and loamy (B) soil on temperature obtained for applied combinations of the solutions

Tabela 2. Średnia ilość jonów Zn(II) (mg dm⁻³) uruchamianych z badanych gleb w dwóch temperaturach
Table 2. Mean amounts of Zn(II) (mg dm⁻³) ions started from the studied soils at two temperatures

Gleba Soil	Temperatura Temperature, °C	
	5	20
Lessowa Loess NIR _{0,05} 0,07	0,69	0,64
Gliniasta Loamy NIR _{0,05} 0,46	0,62	1,69

Wpływ stężenia. Pięcio- i dziesięciokrotny wzrost stężenia jonów Pt(IV) w obu temperaturach miał istotne znaczenie dla zwiększenia zawartości jonów Zn(II) w przesączach z gleby lessowej (ryc. 3A). Natomiast w glebie gliniastej zwiększanie stężenia jonów Pt(IV) nie wpływało istotnie na desorpcję jonów cynku w zastosowanych temperaturach (ryc. 3B).



Rycina 2. Zależność ilości jonów Zn(II) uruchamianych z gleby lessowej (A) i gliniastej (B) od kombinacji roztworów dla zastosowanych stężeń jonów Pt(IV)

Figure 2. Dependence of Zn(II) ions activated in the loess (A) and loamy (B) soil on the combinations of the solutions obtained for all Pt(IV) ions concentration applied

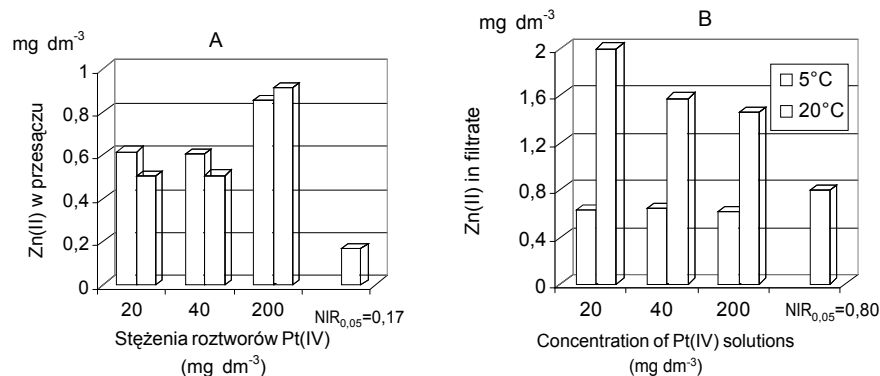
Tabela 3. Średnia ilość jonów Zn(II) (mg dm⁻³) uruchamianych z badanych gleb dla zastosowanych stężeń roztworów jonów platyny

Table 3. Mean amounts of Zn(II) (mg dm⁻³) ions in filtrates from the studied soils for platinum ions concentrations used in the experiment

Gleba Soil	Stężenie roztworów Pt(IV) Concentration of Pt(IV) solutions mg Pt(IV) dm ⁻³		
	20	40	200
Lessowa Loess NIR _{0.05} 0,10	0,56	0,56	0,88
Gliniasta Loamy NIR _{0.05} 0,56	1,33	1,11	1,03

Po dwukrotnym zwiększeniu stężenia jonów Pt(IV) ilość jonów Zn(II) uruchamianych w glebie lessowej w obecności jonów Pb(II) zmalała, a w obecności jonów Cd(II) nieznacznie wzrosła, ale zmiany te nie były istotne. Przy zwiększaniu stężenia z 20 i 40 do 200 mg Pt(IV) dm⁻³ oba jony dodatkowe spowodowały istotnie większą desorpcję jonów cynku w glebie lessowej (ryc. 2A). W drugiej analizowanej glebie zwiększanie stężenia roztworów jonów Pt(IV) nie spowodowało istotnych statystycznie zmian w ilości uruchamianych jonów cynku, z wyjątkiem pięciokrotnego wzrostu stężenia Pt(IV) w obecności Pb(II) (ryc. 2B).

Traktowanie gleby lessowej roztworami jonów platyny o największym stężeniu, tj. 200 mg dm^{-3} , prowadziło do uruchomienia w tej glebie największej ilości jonów cynku (2,5% zawartości całkowitej w glebie lessowej) – tab. 3. Wynika to z faktu, że po zastosowaniu tych roztworów odczyn gleby wykazywał się niskimi wartościami pH [Bojanowska, Jackowska 2001]. W takich warunkach, jak wykazują badania Gambusia [1989] oraz Misztala i Ligęzy [1995], wzrasta rozpuszczalność związków cynku w glebie. Z drugiej strony ilości uruchamianych jonów Zn(II) w glebie lessowej zarówno pod wpływem temperatury, jak i roztworów o różnym stężeniu jonów platyny nie są zbyt duże, co prawdopodobnie spowodowane jest małą rozpuszczalnością niektórych związków cynku w tych warunkach. Podczas długotrwałego traktowania próbek glebowych zachodzić może redukcja siarczanów do siarczków [Gliński, Stępniewski 1984]. W takich warunkach tworzy się nierozpuszczalny ZnS.



Rycina 3. Zależność ilości jonów Zn(II) uruchamianych z gleby lessowej (A) i gliniastej (B) (mg dm^{-3}) od zastosowanych stężeń jonów Pt(IV) w dwóch temperaturach
 Figure 3. Dependence of Zn(II) ions (mg dm^{-3}) activated in the loess (A) and loamy (B) soil on introduced Pt(IV) ions concentrations at two temperatures

W glebie gliniastej desorpcja jonów cynku była na podobnym poziomie dla każdego zastosowanego w doświadczeniu stężenia jonów Pt(IV), a różnice w ilości desorbowanych z gleby jonów Zn(II) były nieistotne (tab. 3).

Wpływ dodatkowego jonu. Wprowadzenie do gleby lessowej jonów ołowiu (II) lub kadmu (II) w temperaturze 5°C spowodowało nieistotne zmniejszenie ilości uruchamianych jonów Zn(II), a w temperaturze 20°C nieznaczny wzrost. Istotny był jedynie spadek zawartości jonów cynku w przesączach w temperaturze 5°C w obecności jonów Pb(II). W glebie gliniastej w temperatu-

Tabela 4. Średnia ilość jonów Zn(II) (mg dm^{-3}) uruchamianych z badanych gleb dla poszczególnych kombinacji roztworówTable 4. Mean amounts of Zn(II) (mg dm^{-3}) ions in filtrates from the studied soils for combinations of solutions used in the experiment

Gleba Soil	Kombinacje roztworów Combinations of the solutions		
	Pt(IV)	Pt(IV) + Pb(II)	Pt(IV) + Cd(II)
Lessowa Loess NIR _{0,05} 0,10	0,72	0,63	0,65
Gliniasta Loamy NIR _{0,05} 0,56	0,75	1,34	1,39

rze 20°C desorpcja jonów cynku była znacznie większa niż w temperaturze 5°C, po zastosowaniu roztworów zawierających obok jonów Pt(IV) zarówno jony Pb(II), jak i Cd(II) (ryc. 1).

Jony Pb(II) i Cd(II) dodane do roztworów jonów Pt(IV) w każdym stężeniu wywołały obniżenie ilości jonów Zn(II) uruchamianych w glebie lessowej, ale zmiany te nie były znaczące. W glebie gliniastej, w obecności jonów Pb(II), desorpcja jonów Zn(II) była znacznie większa w porównaniu z roztworami jonów samej Pt(IV) jedynie po zastosowaniu stężenia 40 mg Pt(IV) dm^{-3} (ryc. 2).

Zastosowanie roztworów jonów Pt(IV) z jonami Pb(II) czy Cd(II) nie miało znaczenia, jeśli chodzi o ilości jonów Zn(II) desorbowanych w glebie lessowej, a w glebie gliniastej dodatek obu jonów powodował znacznie większą desorpcję jonów cynku (tab. 4).

WNIOSKI

1. W glebie gliniastej w temperaturze 20°C uruchomieniu uległo więcej jonów Zn(II) niż w temperaturze 5°C, natomiast w glebie lessowej temperatura nie miała wpływu na desorpcję tych jonów.

2. Traktowanie gleby lessowej roztworami o różnym stężeniu jonów Pt(IV) (20, 40 i 200 mg dm^{-3}) powodowało największą desorpcję jonów Zn(II) po zastosowaniu maksymalnego stężenia jonów Pt(IV). W glebie gliniastej ilość wprowadzanych jonów Pt(IV) nie różnicowała ilości uruchamianych jonów Zn(II).

3. Wprowadzenie do gleby lessowej jonów Pt(IV) wraz z jonami Pb(II) lub Cd(II) nie miało wpływu na desorpcję jonów Zn(II). W glebie gliniastej zarówno jony Pb(II), jak i Cd(II) dwukrotnie zwiększały ilość desorbowanych jonów cynku w stosunku do roztworów zawierających tylko jony Pt(IV).

PIŚMIENICTWO

- Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich U., Ruhle T., Schlogl R. 1999. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci. Total Environ.* 228, 219–242.
- Barefoot R.R. 1999. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends in Anal. Chem.* 18, 11, 702–707.
- Bojanowska M., Jackowska I. 2001. Effect of platinum ions on the heavy metal ions in loessial soil. Part I: Copper ions (in Polish). *Acta Agrophysica* 51, 181–187.
- Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton I., Simpson P.R., Cook J.M., Delves H.T., Hall G.M. 1998. Platinum concentration in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst* 123, 451–454.
- Gambuś F. 1989. Wpływ pH i zawartości materii organicznej na sorpcję Cu w glebie i jej pobranie przez rośliny. *Acta Agr. et Silv.*, ser. Agr. 28, 51–59.
- Gliński J., Stępniewski W. 1984. Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od stanu natlenienia. *Probl. Agrof.* 44, 20–31.
- Jarosz W., Marchwińska E. 1991. Wpływ emisji z tras komunikacyjnych na skażenie gleby i żywności. *Ekosystemy żywicielskie i żywność. Zagrożenia i problemy ochrony*, I, IOŚ Warszawa.
- Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. *IUNG Puławy*, P, 53, 1–20.
- Kovalevskii A. L. 1996. Physiological role of bioliths in plants life. *Minieralogia w żywności: Biominieralnyje wzaimodiejstwija. II Mieznarod. Seminar. Syktywar. Rep. Komi. Rosja*, 17–22 VI 1996, 53–54.
- Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J. 1999. Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.* 71, 4385–4391.
- Misztal M., Ligęza S. 1995. Wpływ odczynu, wilgotności i czasu inkubacji na rozpuszczalność metali ciężkich w glebie zanieczyszczonej przez hutę cynku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 418, 465–472.
- Miyasaka S. C., Grunes D. L. 1997. Root zone temperature and calcium effects on phosphorus, sulfur and micronutrients in winter forage. *Agron. J.* 89, 742–748.
- Rauch S., Morrison G.M. 1999. Routes for bioaccumulation and transformation of platinum in the urban environment. In: Zereini F., Alt F. (ed.): *Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 85–93.
- Terelak H., Motowicka-Terelak T., Stuczyński T., Pietruch Cz. 2000. Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. *Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska*, Warszawa.