

Prądnik. Prace Muz. Szafera	24	131–138	2014
-----------------------------	----	---------	------

PAWEŁ MIŚKOWIEC¹, ANNA ŁAPTAŚ, MAŁGORZATA ŚLUSARSKA

Wydział Chemii UJ, Zakład Chemii Środowiska ul. Gronostajowa 3, 30–387 Kraków
¹miskowie@chemia.uj.edu.pl

METALE CIĘŻKIE W GLEBACH DOLINY PRĄDNIKA

Heavy metals in the soils of the Prądnik Valley

Abstract. The Ojców National Park is highly prone to heavy metals deposition from the nearby Bukowno smelter as well as from the Silesia region. Despite the fact of gradually decreasing deposition of this toxicants monitored for the last years, high level of the concentration of cadmium, lead and zinc in the soils studied is still observed. This fact is due to the ability of heavy metals to accumulate, which causes high and permanent soil intoxication. However, comparing the results with those obtained over decade ago one may observe stabilization and even decreasing of concentration of most dangerous: cadmium and lead, as well as the most prevalent in this type of industrial ashes – zinc. The preliminary statistical analysis of the results has no identified any specific local sources of the analyzed metals' pollution.

Key words: soil, heavy metals, Ojców National Park

WSTĘP

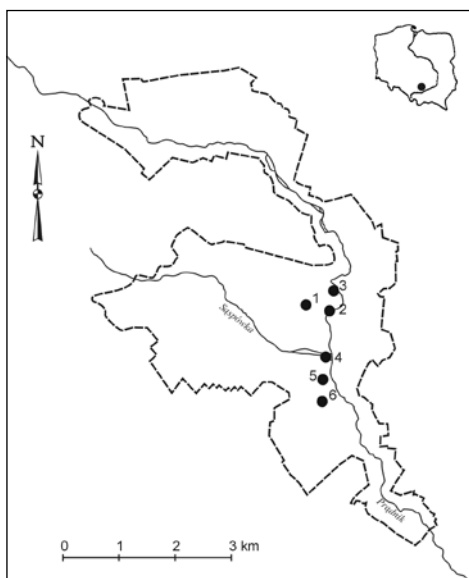
Ojcowski Park Narodowy (OPN) ma wyjątkowo niekorzystne położenie geograficzne w porównaniu z innymi obszarami chronionymi Polski; leży bowiem w bezpośrednim zasięgu oddziaływań kilku dużych ośrodków miejskich i przemysłowych, takich jak: Górnośląski Okręg Przemysłowy, aglomeracja krakowska i Olkusz. Na powyższe problemy nakłada się również wzmożona eksploracja turystyczna i związany z nią ruch samochodowy. Są to główne źródła zanieczyszczeń, w tym również metalami ciężkimi środowiska przyrodniczego Parku jak i jego bezpośredniego sąsiedztwa.

Z drugiej strony emisja zanieczyszczeń pyłowych z przemysłu od kilkunastu lat ulega systematycznemu obniżaniu zarówno w województwie małopolskim jak i śląskim (Pająk 2013; Szczygieł i in. 2013). Spadek emisji przemysłowej i związana z tym poprawa jakości środowiska najsilniej widoczna jest w jakości powietrza oraz wód (Miśkowiec i in. 2013; Pająk 2013). W przypadku gleb, ich właściwości absorbujące i buforujące wpływają na silną akumulację metali ciężkich, na skutek czego są one jednym z bardziej narażonych na długotrwałe zanieczyszczenie komponentów środowiska naturalnego o długim okresie samooczyszczenia. Co więcej, zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi jest rzadko widoczne w krótkim okresie, natomiast charakteryzuje się szeregiem niebezpiecznych skutków ekotoksykologicznych opóźnionych w czasie (Garzia-Lorenzo i in. 2009).

Badania nad zanieczyszczeniami metalami ciężkimi prowadzone są na terenie OPN nieregularnie i na różną skalę (Schejbal-Chwastek, Stachura 2001; Staszewski i in. 2012). Obszar ten nie jest objęty systematycznym monitoringiem gleb prowadzonym przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). Najbliższy punkt pomiarowy monitorowany przez GIOŚ w ramach Monitoringu Chemizmu Gleb Ornych Polski znajduje się w miejscowości Czajowice, w odległości około 1 km od Ojcowa. Położony jest on na wierzcholinie, w przeciwieństwie do gleb Parku znajdujących się głównie na stokach bądź na dnie głęboko wciętej Doliny Prądnika (Siebielec i in. 2012). Prowadzenie regularnego monitoringu zawartości głównych toksykantów środowiska, w tym metali ciężkich jest ważne w celu obserwowania tendencji zmian ich zawartości, jak również dla określenia ewentualnych różnic w ich akumulacji w porównaniu z punktami położonymi poza Doliną Prądnika.

METODA BADAŃ

Próbki gleb do badań zostały pobrane w maju 2013 r. w oparciu o normy PN-C-04632-03:1988P i PN-C-04632-04:1988P. Termin poboru został dobrany tak, aby zminimalizować wpływ wcześniejszych opadów atmosferycznych. Punkty pomiarowe zostały wybrane w oparciu o prowadzone na omawianym terenie badania wcześniejsze (Schejbal-Chwastek, Stachura 2001). Poboru prób dokonano w sześciu miejscach w odległości około 2–3 m od jezdni wzdłuż ciągu komunikacyjnego począwszy od siedziby dyrekcji OPN, przez skrzyżowanie w Dolinie Prądnika i teren przy Kaplicy na Wodzie w Ojcowie po Bramę Krakowską oraz wylot drogi w kierunku Murowni (ryc. 1, tab. 1). Odcinek drogi powiatowej od siedziby Dyrekcji do skrzyżowania dróg w pobliżu Kaplicy na Wodzie (próbki nr 1–3) jest otwarty dla ciągłego ruchu samochodowego. Gminna droga lokalna od parkingu w Ojcowie do Murowni (próbki nr 4–6) jest od 1982 r. dostępna wyłącznie dla ruchu lokalnego.



Badania laboratoryjne obejmowały:

- oznaczenie pH gleby w 1M KCl metodą potencjometryczną zgodnie z normą PN-ISO 10390:1997,
- oznaczenie zawartość substancji organicznej zgodnie z normą PN-88/B-04481,
- oznaczenie zawartość frakcji spławialnej metodą areometryczną Bouyocosa w modyfikacji Cassagrande'a i Prószyńskiego (Ryżak i in. 2009);
- oznaczenie ogólnej zawartość metali ciężkich metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej wg normy ISO nr 11047:1998.

Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek glebowych

Fig. 1. Location of the points of the soil sample collection

Tabela 1. Lokalizacja geograficzna punktów poboru próbek glebowych

Table 1. Geographical location of the points of the soil sample collection

Nr próbki Sample number	Miejsca poboru próbki Points of the soil sample	Współrzędne geograficzne Geographical coordinates	
1	Punkt przy siedzibie Dyrekcji OPN	50°12'41"N	19°49'39"E
2	Punkt przy skrzyżowaniu dróg w dolinie Prądnika	50°12'46"N	19°49'52"E
3	Punkt przy Kaplicy na Wodzie	50°12'52"N	19°49'48"E
4	Punkt przy ujściu Sąspówki	50°12'15"N	19°49'43"E
5	Punkt przy Bramie Krakowskiej	50°11'46"N	19°49'45"E
6	Punkt – przy zakręcie w kierunku Murowni	50°11'21"N	19°49'52"E

WYNIKI I DYSKUSJA

Pomiar pH próbek gleb wykazał, że średnia wartość odczynu pH_{KCl} wynosi 7,1 i waha się w wąskim zakresie między 6,9 a 7,2, kwalifikując badane gleby do obojętnych i słabo alkalicznych. Zawartość frakcji spławialnej (o średnicy ziaren $<0,02$ mm) kształtowała się między 2% a 7%. Analizy zawartości substancji organicznej w powierzchniowej warstwie gleb wykazały, że zawartość części organicznych jest znacznie zróżnicowana i waha się w granicach od 6,4% do nawet 20,1%, klasyfikując omawiane próbki do gleb mineralno-organicznych oraz organicznych.

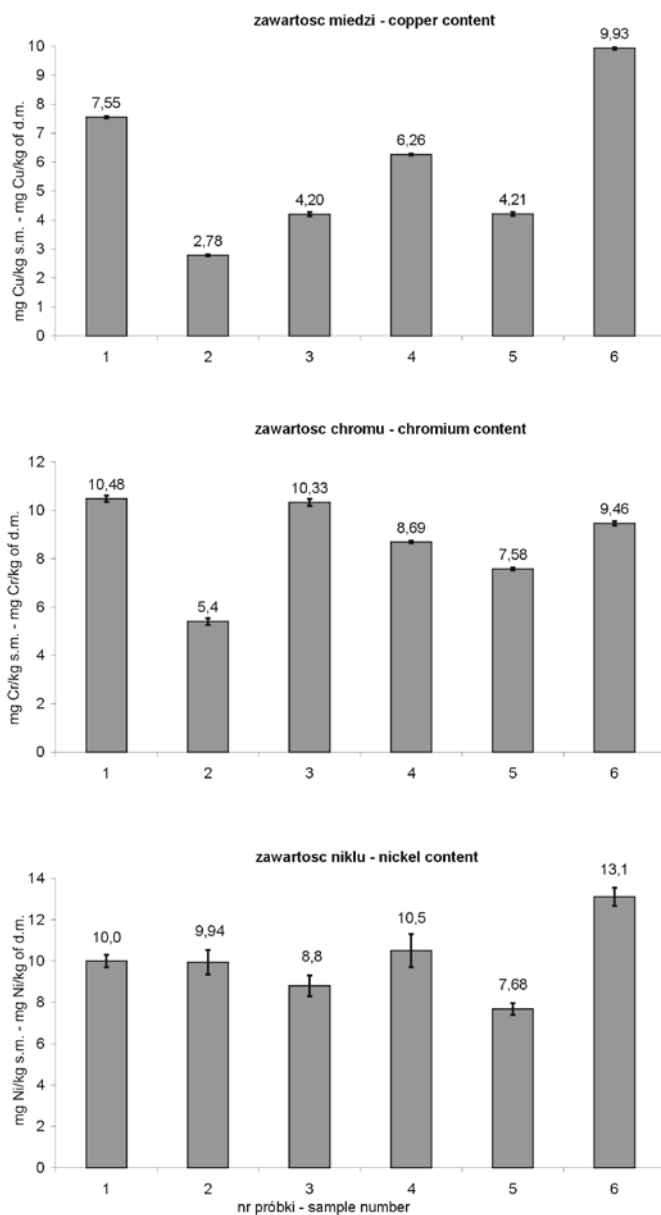
Biorąc pod uwagę średnie naturalne stężenia badanych metali ciężkich w Polsce, można stwierdzić, iż zawartości trzech metali: Cu, Cr oraz Ni nie przekraczają wartości tła geochemicznego dla gleb Polski (Kabata-Pendias i in. 1995; Kabata-Pendias, Pendias 1999; ryc. 2). Wyniki te są zgodne z danymi monitoringowymi z punktu GIOŚ w Czajowicach, jak również z danymi pomiarowymi uzyskanymi przez Wężyka i in. (Siebielec i in. 2012; Wężyk i in. 2000).

W przypadku cynku, kadmu i ołowiu sytuacja prezentuje się odmiennie (ryc. 3). Ich zawartości w badanych glebach w porównaniu z tłem geochemicznym są podniesione od dwu (Zn) do nawet pięciu razy (Cd). Stężenia powyższych metali w glebach wszystkich punktów pomiarowych przekraczają dopuszczalne wartości dla obszarów poddanych ochronie według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (*Rozporządzenie MŚ z 9 września 2002 r.*), które wynoszą odpowiednio dla cynku – 100 mg/kg, kadmu – 1 mg/kg, ołowiu – 50 mg/kg. Wartości te są również nawet trzykrotnie wyższe od notowanych w punkcie pomiarowym GIOŚ w Czajowicach (Siebielec i in. 2012). Szczególnie wysokie wartości średnich stężeń w porównaniu do przytaczanych wyżej pomiarów monitoringowych oraz badań wcześniejszych zanotowano dla cynku i kadmu.

W tabeli 2. zaprezentowano podstawowe parametry statystyczne uzyskanych wyników. Niewielkie różnice pomiędzy średnią a medianą świadczą o równomiernym rozkładzie zanieczyszczeń. Jest to wyraźna przesłanka wskazująca na obszarowe zanieczyszczenie metalami ciężkimi omawianego regionu, z niewielkim wpływem źródeł lokalnych.

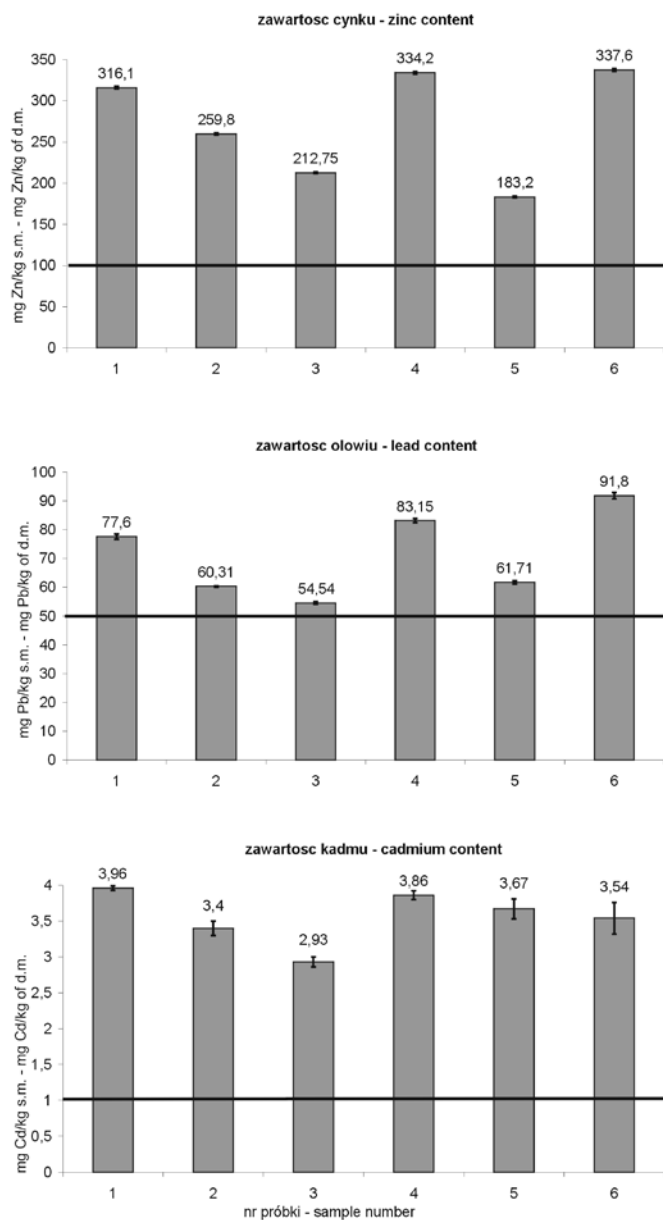
W tabeli 3. zaprezentowano korelacje stężeń badanych pierwiastków oraz pH. Wytluszczone współczynniki korelacji o wartości powyżej 0,5 oraz poniżej -0,5 świadczące o silnym powiązaniu ze sobą analizowanych parametrów.

Analizując zależności pomiędzy stężeniami poszczególnych metali oraz pH można zauważyć silne dodatnie związki korelacyjne dla takich par pierwiastków jak: Zn/Pb, Zn/Ni, Zn/Cu, Zn/Cd, Pb/Cd, Pb/Cu, Pb/Ni, Cu/Ni oraz Cr/Cu (współczynnik korelacji



Rys 2. Zawartość chromu, miedzi i niklu w wierzchniej warstwie gleby wybranych punktów pomiarowych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego (mg/kg suchej masy gleby). Wartości dopuszczalne stężeń omawianych metali na terenach chronionych wynoszą odpowiednio Cu-30mg/kg , Cr-50 mg/kg, Ni-35 mg/kg (Rozporządzenie.... 2002 r.)

Fig. 2. Copper, chromium and nickel content in the topsoil of the selected points of the Ojców National Park (mg/kg of the dry mass of the soil). The limit values of the concentration for these metals in the protected areas, according to the Regulation of the Polish Ministry of the Environment from 09.09.2002 are as follow: Cu-30mg/kg , Cr-50 mg/kg Ni-35 mg/kg (Rozporządzenie.... 2002 r.)



Ryc. 3. Zawartość cynku, ołowiu i kadmu w wierzchniej warstwie gleby wybranych punktów pomiarowych na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego (mg/kg suchej masy gleby). Poziomą linią zaznaczono wartości dopuszczalne stężeń omawianych metali na terenach chronionych (Rozporządzenie.... 2002 r.)

Fig. 3. Zinc, lead and cadmium content in the topsoil of the selected points of the Ojców National Park (mg/kg of the dry mass of the soil). The horizontal lines indicate the limit values of the concentration for these metals in the protected areas, according to the Regulation of the Polish Ministry of the Environment from 09.09.2002 (Rozporządzenie.... 2002 r.)

Tabela 2. Podstawowe parametry statystyczne uzyskanych wyników.

Table 2. The basic statistical parameters of the obtained result

	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Średnia Mean	274	72	3,56	8,7	5,8	10,0
Mediana Median	288	70	3,61	9,1	5,2	10,0
Odchylenie standardowe Standard deviation	95	18	0,37	2,0	2,7	1,9

Tabela 3. Współczynniki korelacji Pearsona pomiędzy stężeniami badanych metali oraz stężeniami metali a pH gleby

Table 3. Pearson correlation factors between concentrations of the metals and concentration of the metals and acidity of the soil

	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	pH
Zn	1						
Pb	0,89	1					
Cd	0,53	0,62	1				
Cr	0,27	0,33	0,02	1			
Cu	0,75	0,91	0,43	0,61	1		
Ni	0,86	0,83	0,18	0,19	0,79	1	
pH	0,28	0,29	0,72	-0,67	-0,07	0,08	1

Pearsona powyżej 0,5). Korelacje pomiędzy stężeniami metali oraz pH najbardziej widoczne są w przypadku kadmu, co jest powiązane z jego wysoką mobilnością w glebie (Helmke 1999). Odwrotna zależność korelacyjna widoczna jest w przypadku chromu. Silna dodatnia korelacja stężeń cynku z większością innych badanych metali jest także wyraźną przesłanką o wspólnym pochodzeniu tych pierwiastków w glebie.

Porównując bardziej szczegółowo uzyskane wyniki z danymi historycznymi z opracowania Schejbal-Chwastek i Stachury (2001) dotyczącego zanieczyszczenia cynkiem, ołowiem oraz kadmem, można wysnuć wstępne obserwacje co do tendencji zmian stężeń tych metali na omawianym terenie. Punkty pomiarowe w granicach Ojcowskiego Parku Narodowego zostały w niniejszym opracowaniu dobrane tak, aby dokonać analizy zachodzących zmian w stężeniach omawianych pierwiastków w miejscach adekwatnych do wybranych przez autorów cytowanej publikacji. Są to punkty przy szosie z Sąpowa do Prądnika, o stałym, dużym natężeniu ruchu samochodowego oraz przy drodze wzdłuż rzeki Prądnik w kierunku Murowni o ograniczonym ruchu pojazdów mechanicznych, ze szczególnym uwzględnieniem dawnego parkingu samochodowego przy Bramie Krakowskiej. W przypadku analizy zmian zawartości cynku zaobserwowano spadek stężenia praktycznie we wszystkich punktach pomiarowych o około 100–150 mg/kg za wyjątkiem okolic siedziby dyrekcji OPN, gdzie stężenie Zn utrzymuje się na stałym poziomie tj. około 300 mg/kg. Spadki stężeń kadmu oraz ołowiu widoczne są przy Bramie Krakowskiej (odpowiednio o około 1,5 mg/kg dla Cd i 30 mg/kg dla Pb) oraz w okolicach skrzyżowania dróg w pobliżu Kaplicy Na Wodzie (odpowiednio o około 2 mg/kg dla Cd i 40 mg/kg dla Pb).

W pozostałych miejscach zanotowano niezmienną wartość stężeń omawianych pierwiastków, a przy siedzibie dyrekcji OPN nawet niewielki wzrost (odpowiednio o około 1 mg/kg dla Cd i 10 mg/kg dla Pb).

WNIOSKI

W glebach Doliny Prądnika utrzymuje się stałe podwyższone stężenie cynku, kadmu i ołowiu. Pomimo tendencji spadkowej w porównaniu z obserwacjami sprzed ponad 10 lat, wciąż są to wartości kilkakrotnie przekraczające zawartość naturalną tych pierwiastków w glebach Polski. Silna korelacja zawartości cynku z zawartością większości badanych metali, a przede wszystkim z kadmem i ołowiem jest kolejnym, poza porównywalnymi wartościami mediany i średniej stężeń, dowodem na wspólne źródło tych metali w glebie. Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że przeważający wpływ mają na to emisje do atmosfery pyłów z Zakładów Górniczo-Hutniczych w Bukowni i ze Śląska.

Zastanawiająca jest znaczna różnica w zawartości badanych metali w Dolinie Prądnika i punkcie pomiarowym GIOŚ w Czajowicach oddalonym zaledwie o około 1 km od miejsc poboru próbek. Przyjmując założenie o wspólnym źródle omawianych toksykantów nasuwają się wnioski, że migracja metali z wierzchniej warstwy gleby zachodzi w Dolinie Prądnika wolniej niż na gruntach wokół Parku Narodowego (wskutek zabiegów agrorolniczych) albo warunki geomorfologiczne w połączeniu z klimatycznymi oraz silną antropopresją powodują tu wyższą depozycję metali ciężkich. Niewykluczone jest też lokalnie podwyższona wartość tła geochemicznego stężeń ww. pierwiastków. Sposób jednak migracji metali oraz ocena ewentualnego wpływu skały macierzystej na ich stężenie w omawianych glebach wymaga dalszych badań.

PIŚMIENNICTWO

García-Lorenzo M.L., Martínez-Sánchez M. J. Pérez-Sirvent C., Molina J. 2009. *Ecotoxicological evaluation for the screening of areas polluted by mining activities*. "Ecotoxicology", **18**, 8: 1077–1086.

Helmke P. A. 1999. *Chemistry of Cadmium in Soil Solution*, [w:] *Cadmium in Soils and Plants*, t. 85, red. M. J. McLaughlin, B. R. Singh. Dordrecht, s. 39–64.

Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, s. 111–346.

Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch C. 1995. *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*. Warszawa, s. 15–19.

Miśkowiec P., Łaptaś A., Seroka A. 2013. *Wybrane parametry fizykochemiczne wód ze źródeł doliny Prądnika*. „Prądnik. Prace Muz. Szafera”, **23**: 111–119.

Pająk B. E. 2013. *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2012 roku*. Kraków, s. 9–29.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. „Dziennik Ustaw RP”, 2002, nr 165, poz. 1359.

Ryżak M., Bartmiński P., Bieganowski A. 2009. *Metody wyznaczania rozkładu granulometrycznego gleb mineralnych*. „Acta Agrophysica”, **175**: 48–51.

Schejbal-Chwastek M., Stachura E. 2001. *Badania geochemiczne gleb w Ojcowskim Parku Narodowym*, [w:] *Badania naukowe w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej*, red. J. Partyka. Ojców, s. 87–92.

Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Hryńczuk B., Łysiak M., Mitorski T., Gałązka R., Suszek B. 2012. *Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012*. Puławy, s. 105–179.

Staszewski T., Łukasik W., Kubiesa P. 2012. *Contamination of Polish national parks with heavy metals*. "Environmental Monitoring and Assessment", **184**: 4597–4608.

Szczygieł A., Szumowska A., Pilich-Konieczny A. 2013. *Stan środowiska w województwie śląskim w 2012*. Katowice, s. 15–16.

Wężyk P., Małek S., Kozioł K., Guzik M. 2000. *Accumulation of heavy metals in humus layers in the Ojcow National Park using GIS spatial analysis methods*. Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 12–14 September 2000, abstract no 609.

SUMMARY

In this work the concentration of the selected heavy metals in the soils of the Ojców National Park was rated. Six metals have been chosen: zinc, lead, cadmium, chromium, nickel and copper. The samples were collected and prepared according to the standards widely used and accepted in Poland. The flame atomic absorption spectrometry method (FAAS) was applied to measure the concentration of the metals above mentioned.

The concentrations of copper, chromium and nickel have not exceeded the value of the so called geochemical background, characteristic for the soils in Poland. On the other hand the concentrations of lead, cadmium and zinc are two to even five times higher than the natural content of these metals assumed for the Polish soils. This situation lasts for decades, as the Ojców National Park is continuously exposed to industrial and communal ash pollution from the nearby Silesia region, Bukowno smelter and cities Cracow and Olkusz. However, one noticed a slight decrease in concentration of Pb, Cd and Zn over the last decade. The cause of this fact may be complex and needs to be studied in details. Moreover, taking the results into consideration, continuous and systematic monitoring of the metallic pollutants of the soil should be conducted.