

Prądnik. Prace Muz. Szafera	26	163–172	2016
-----------------------------	----	---------	------

PAWEŁ MIŚKOWIEC¹, KORNELIA SKRĘTUŁA,
MAGDALENA JAŚKIEWICZ

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

ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W GLEBACH DOLINY DŁUBNI

Differences in heavy metals content in the soils of the Dłubnia valley

Abstract. The valley of Dłubnia is a agriculture region situated over 20 km easterly from the main regional pollution emitters, which are Bukowno smelter and steelworks in the Silesia. Despite the distance one notices elevated concentration of such metallic toxicants like zinc and cadmium. However, the impact of local factors, like the degree of exposure or the level of afforestation of the surrounded area, plays an important role in the level of deposition. The studied soil parameters like pH, the amount of organic matter and floatable fraction make the soil moderately resistant to heavy metal contamination, as their bioavailability is low.

Key words: soil, heavy metals, Dłubnia valley

WSTĘP

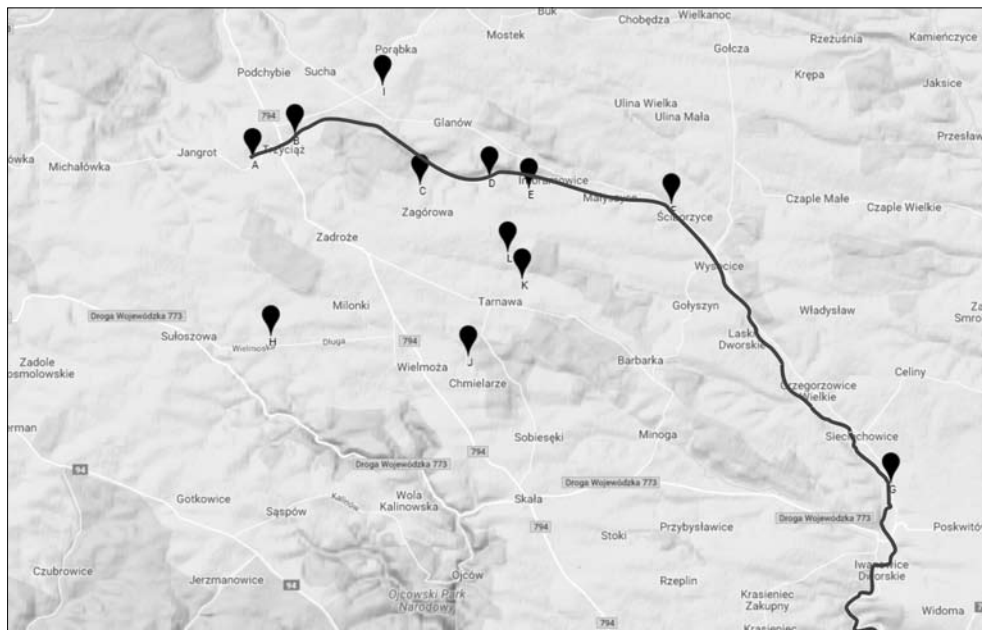
Dolina Dłubni jest jedną większych dolin rzecznych w województwie małopolskim, położonych na północ od Krakowa. Fizycznogeograficznie umiejscowiona jest na styku południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej i Wyżyny Miechowskiej. Cechą charakterystyczną omawianego terenu jest dobrze rozwinięte rolnictwo, a walory krajobrazowe i przyrodnicze tego regionu ściągnęły rokrocznie coraz większe rzesze turystów. W 1981 r. teren Doliny Dłubni objęty został ochroną poprzez utworzenie Dłubniańskiego Parku Krajobrazowego.

Omawiany obszar jest oddalony o ponad 20 km na wschód od głównych źródeł emisji zanieczyszczeń przemysłowych w regionie takich jak Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukownie, hałdy cynkowo-olowiowe w okolicach Olkusza, czy huty stali Zagłębia Dąbrowskiego. W dalszym ciągu jest jednak narażony na ich bezpośrednie oddziaływanie. Pokazują to raporty Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska dotyczące zanieczyszczenia wód tego regionu oraz nieliczne informacje na temat stanu gleb z punktów pomiaro-

wych w szeroko pojętej okolicy doliny Dłubni (Siebielec i in. 2012; Pająk 2014; Miśkowiec i in. 2015). Teren ten nie jest objęty Państwowym Monitorowaniem Chemizmu Gleb Ornych Polski, pomimo występowania intensywnego rolnictwa. Najbliższe punkty pomiarowe w Czajowicach i Posądy nie mogą być uznane za reprezentatywne dla omawianej doliny (Pająk 2014; Siebielec i in. 2012). Brak danych monitoringowych zanieczyszczenia gleb dla omawianego obszaru stanowi istotną lukę badawczą, dlatego też ich pozyskanie jest kluczową kwestią w analizie wielkości i sposobu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, a tym samym w ocenie wpływu pobliskich źródeł przemysłowych na stan środowiska naturalnego. W przypadku zawartości metali ciężkich w glebie poza bezwzględną ilością równie istotną kwestią jest ich dostępność dla roślin, zależna od sposobu wiązania się metali ze składnikami glebowymi, co bezpośrednio przekłada się na stopień zanieczyszczenia upraw (Dudka i in. 1995; Kicińska 2011). Niniejsze opracowanie jest wstępną próbą oszacowania skali zanieczyszczenia doliny pod kątem zawartości wybranych metali ciężkich, ze szczególnym uwzględnieniem cynku, ołowiu i kadmu. Na depozycję bowiem tych metali pochodzących z okolic Olkusa omawiany teren jest najbardziej narażony.

METODA BADAŃ

Próbki gleb przeznaczonych do badań pobrano jesienią 2013 i wiosną 2014 r. w oparciu o normy PN-C-04632-03:1988P i PN-C-04632-04:1988P. Terminy poboru wyznaczono tak, aby zminimalizować wpływ opadów atmosferycznych. Pobrano próbki z wierzchniej



Ryc. 1. Punkty poboru. Pogrubiono przebieg Dłubni (mapa bazowa ©2016 Google)

Fig. 1. Sampling sites. The course of Dłubnia is bolded (basic map data from ©2016 Google)

Tabela 1. Lokalizacja punktów poboru próbek glebowych

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

Oznaczenie próbki Sample labelling	Opis miejsca poboru Place of sample collection	Współrzędne geograficzne Geographical coordinates	
A	Jangrot	50° 18' 28"N	19° 45' 21"E
B	Trzyciąż	50° 18' 48"N	19° 46' 15"E
C	Zagórowa	50° 18' 07"N	19° 48' 56"E
D	Imbramowice 1	50° 18' 13"N	19° 50' 25"E
E	Imbramowice 2	50° 18' 04"N	19° 51' 16"E
F	Ściborzyce	50° 17' 51"N	19° 54' 19"E
G	Biskupice	50° 18' 04"N	19° 51' 16"E
H	Wielmoża 1	50° 16' 02"N	19° 45' 44"E
I	Porąbka	50° 19' 28"N	19° 48' 07"E
J	Wielmoża 2	50° 15' 46"N	19° 49' 58"E
K	Tarnawa 1	50° 16' 49"N	19° 50' 54"E
L	Tarnawa 2	50° 17' 12"N	19° 50' 53"E

warstwy gleby, do głębokości 30 cm. Punkty pomiarowe zostały podzielone na dwie grupy: a) usytuowane w pobliżu dna doliny wzdłuż biegu rzeki (A-G) oraz – b) w pobliżu działu wodnego (H-L) (ryc. 1., tab.1.).

Pobrane próbki gleby suszono w temperaturze pokojowej (21–24°C) do stanu powietrznie suchego przez okres około 2 tygodni, a następnie rozdrobniono w porcelanowym moździerzu i przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm w celu usunięcia frakcji szkieletowej. Tak przygotowaną glebę poddano badaniom fizykochemicznym.

Przy ocenie mobilności i biodostępności metali ciężkich w glebie kluczowymi są, oprócz zawartości bezwzględnej, również takie parametry glebowe jak odczyn, zawartość frakcji spławialnej (o średnicy ziaren <0,02 mm) oraz zawartość glebowej materii organicznej. Im wyższe jest pH gleb, większa zawartość frakcji spławialnej i materii organicznej, tym mniejszą obserwuje się mobilność większości metali ciężkich, a co za tym idzie niższa jest ich dostępność dla roślin uprawnych (Kabata-Pendias i in. 1995; Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Badania laboratoryjne obejmowały:

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

WYNIKI I DYSKUSJA

W badanych glebach średnia wartość pH wynosi 6,8, i waha się od 6,2 do 7,3. Kwalifikuje je to do grupy gleb obojętnych i słabo alkalicznych. Jedynie w przypadku dwóch próbek zanotowano pH znacznie odbiegające od średniej (próbki J oraz L, odpowied-

nio 4,3 i 4,6), co kwalifikuje je do grupy gleb kwaśnych. Odnotowany spadek pH w tych przypadkach spowodowany jest prawdopodobnie rodzajem upraw i sposobem nawożenia (w omawianym terenie dominuje nawożenie naturalne). Zawartość frakcji spławialnej mieści się w zakresie między 6% a 12%, a substancji organicznej od 3% do 9%. Biorąc pod uwagę powyższe parametry, omawiane próbki glebowe można zaklasyfikować do tzw. grupy BG według podziału zaproponowanego przez Instytut Upraw i Nawożenia Gleb w Puławach (IUNG). Gleby BG są wg cytowanego podziału odporne w stopniu średnim na zanieczyszczenie metalami ciężkimi (Kabata-Pendias i in. 1995).

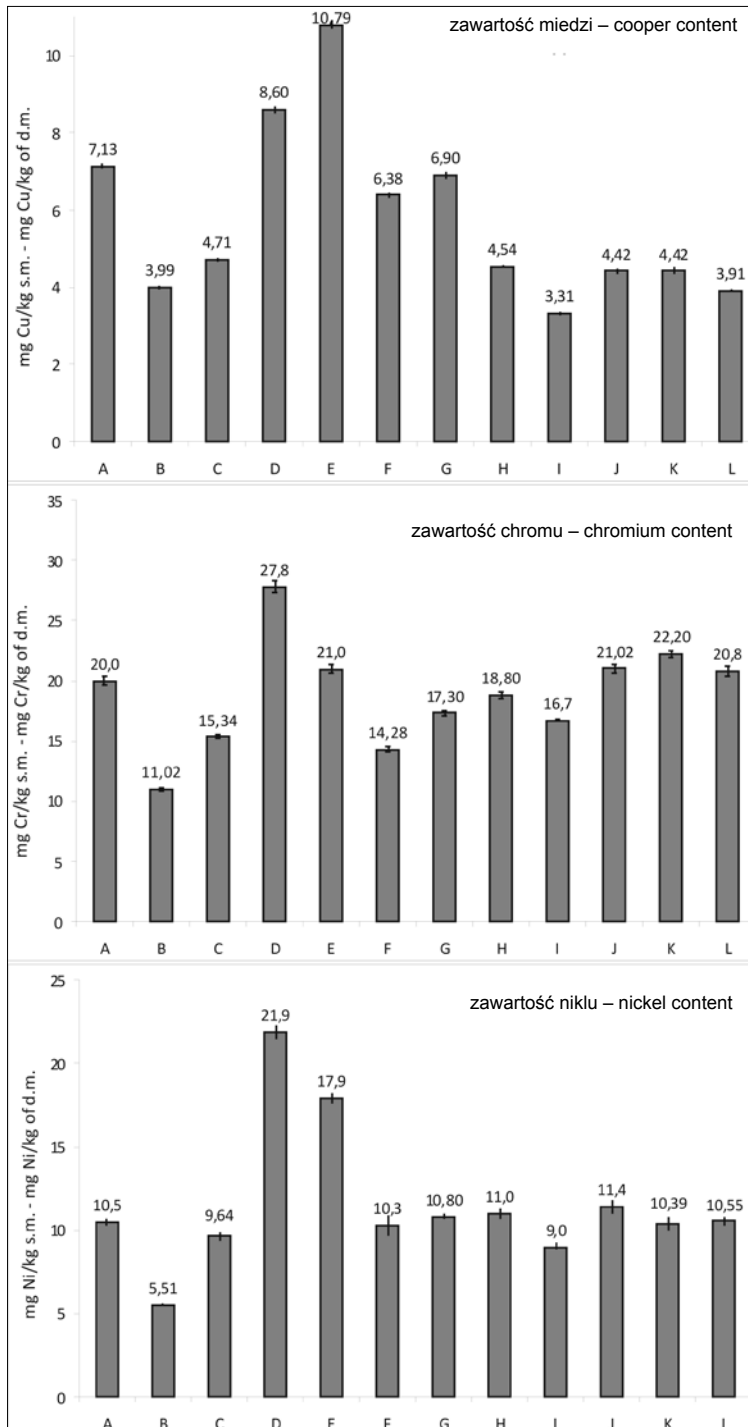
Biorąc pod uwagę średnie naturalne stężenia badanych metali ciężkich w Polsce, można stwierdzić, iż zawartości trzech z analizowanych pierwiastków: Cu, Cr oraz Ni w żadnym przypadku nie przekraczają wartości tła geochemicznego dla gleb Polski (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Wyniki te są zbieżne z danymi monitoringowymi z punktów pomiarowych Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) w Posądy oraz Czajowicach, położonych najbliżej badanego terenu (Siebielec i in. 2012). Analizując wyniki pod kątem wytycznych zaproponowanych przez IUNG, uwzględniających biodostępność pierwiastków, badane gleby zaklasyfikowano jako niezanieczyszczone powyższymi metalami. Zawartości wymienionych pierwiastków w poszczególnych punktach pomiarowych przedstawiono na ryc. 2.

W przypadku cynku, ołowiu i kadmu sytuacja prezentuje się odmiennie (ryc. 3). W przeważającej większości punktów pomiarowych ich zawartości w omawianych glebach w porównaniu z wartościami tła geochemicznego są podniesione. Na ryc. 3 poziomą linią zaznaczono wartości dopuszczalne stężenia omawianych pierwiastków dla obszarów poddanych ochronie według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (*Rozporządzenie MŚ z 9 września 2002 r.*). Szczególnie wysokie wartości średnich stężeń zanotowano dla cynku i kadmu. Sytuacja w tym przypadku jest podobna do omawianej w Dolinie Prądnika i w okolicach Olkusza (Baran, Wieczorek 2013; Miśkowiec i in. 2014). Warty odnotowania jest fakt, iż w przeciwieństwie do Doliny Prądnika, tylko w jednym punkcie pomiarowym odnotowano przekroczenie dopuszczalnej zawartości ołowiu w glebie.

Analizując zawartości Zn, Cd i Pb pod kątem biodostępności metali i wynikającej z niej użyteczności rolniczej gruntów, według klasyfikacji zaproponowanej przez IUNG, gleby najsilniej zanieczyszczone są kadmem. W ponad połowie przypadków możemy mówić o drugim stopniu zanieczyszczenia, czyli, zgodnie z nomenklaturą IUNG, *glebach słabo zanieczyszczonych*, gdzie zachodzi już obawa chemicznego zanieczyszczenia roślin, a w jednym przypadku (w Wielmoży – próbka H) nawet o stopniu trzecim, czyli *glebie średnio zanieczyszczonej*, na której wszystkie uprawy narażone są na skażenie. W przypadku zanieczyszczenia cynkiem mamy do czynienia z maksymalnie pierwszym stopniem

Ryc. 2. Zawartość miedzi, chromu i niklu w wierzchniej warstwie gleby wybranych punktów pomiarowych na terenie doliny Dłubni (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 MŚ z 9 września 2002 r.)

Fig. 2. Copper, chromium and nickel content in the topsoil of the selected points of the Dłubnia valley (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 MŚ z 9 września 2002 r.)



zanieczyszczenia, czyli *glebami o podwyższonej zawartości metali*. Najkorzystniej prezentuje się sytuacja pod kątem zanieczyszczenia badanych gleb ołowiem. Jedynie w dwóch przypadkach możemy mówić o *glebach o podwyższonej zawartości metali*.

Interesująco przedstawia się kwestia zmian w stężeniach cynku, kadmu i ołowiu w próbkach gleb z terenów uprawnych położonych przy dnie doliny Dłubni (A – G). Analizując uzyskane wyniki pod kątem położenia geograficznego i patrząc od północnego zachodu w kierunku południowego wschodu (od punktu A do punktu G) wyraźnie widoczna jest początkowa tendencja spadkowa, a następnie ponad dwukrotny wzrost i ponowny powolny spadek zawartości wszystkich trzech omawianych pierwiastków. Obserwowany wzrost zawartości metali spowodowany jest prawdopodobnie szeregiem czynników, wśród których najważniejszymi są: stopień osłonięcia gleb od wiatrów zachodnich, intensywność spływów powierzchniowych i sposób użytkowania gruntów.

Na terenach położonych powyżej Doliny Dłubni wyróżnia się punkt H w miejscowości Wielmoża, o wyraźnie podwyższonych zawartościach wszystkich trzech metali. Stan ten wynika z faktu, iż omawiany punkt jest najbardziej na południowy zachód wysuniętym miejscem poboru, znajdującym się na terenach narażonych większym stopniu, niż reszta

Tabela 2. Podstawowe parametry statystyczne uzyskanych wyników

Table 2. The basic statistical parameters of the obtained results

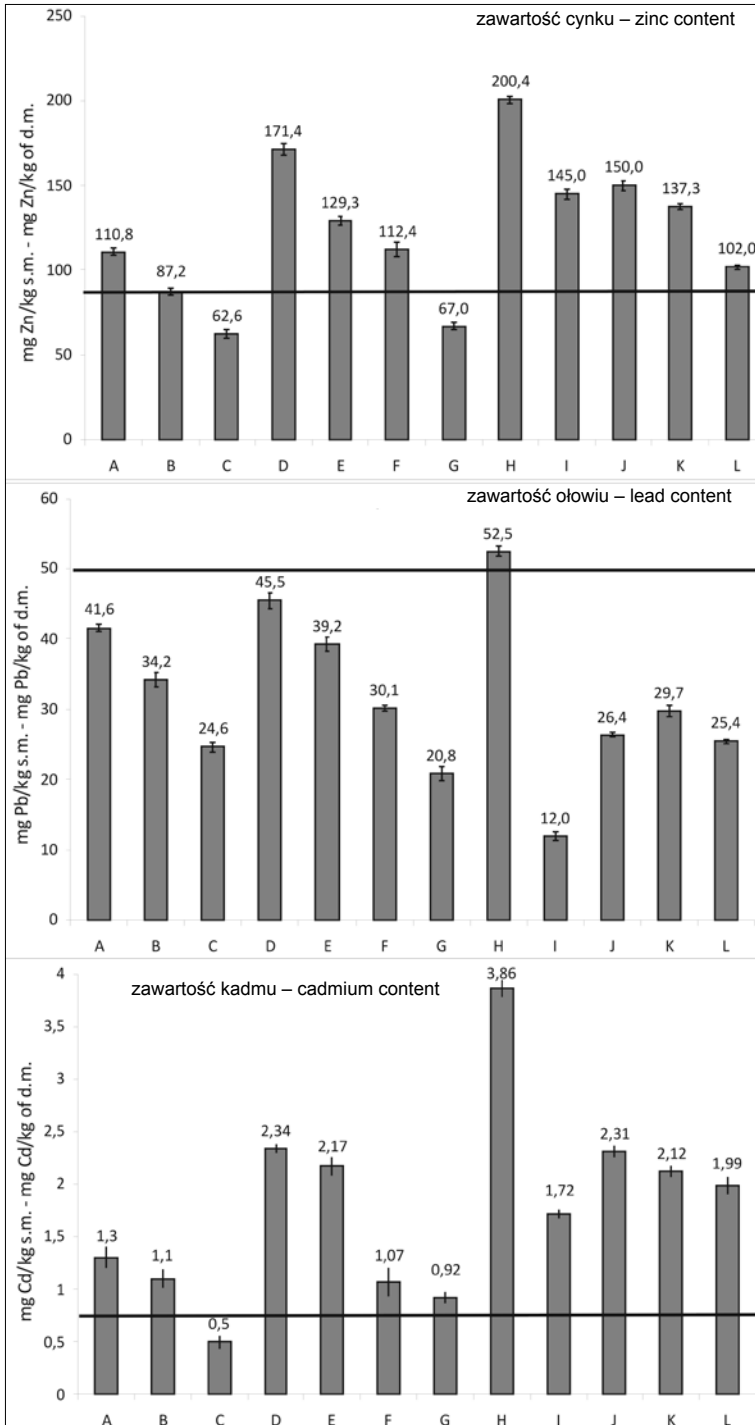
Parametry statystyczne Statistical parameters	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Średnia Mean	126	32	1,8	5,8	18,9	11,6
Mediana Median	121	30	1,9	4,6	19,4	10,5
Odchylenie standardowe Standard deviation	45	12	0,9	2,3	4,4	4,3

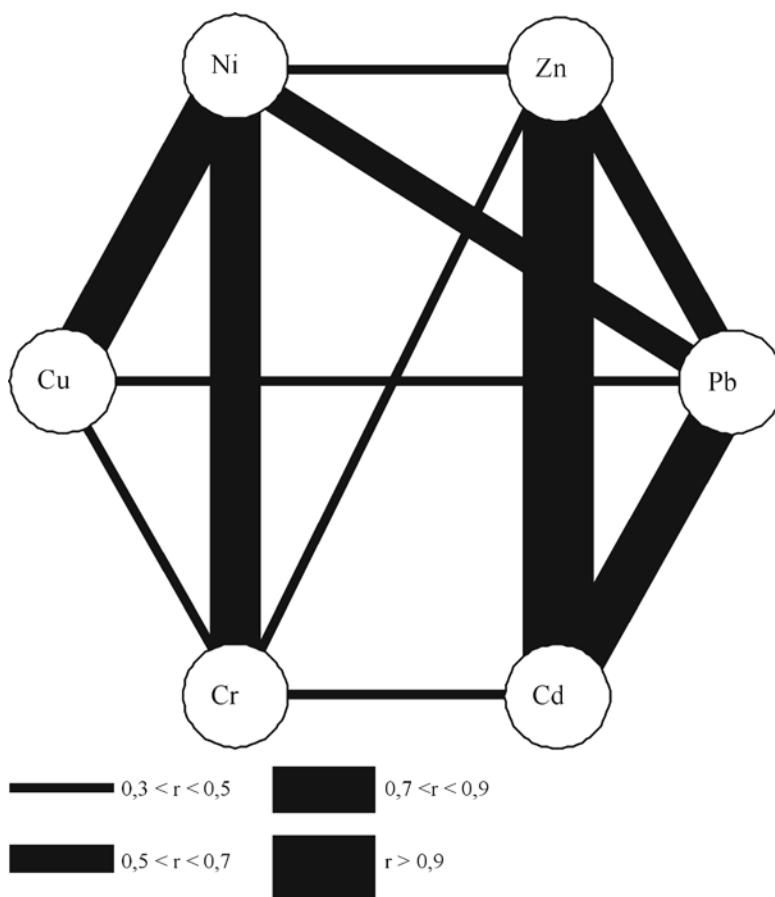
Doliny Dłubni na emisje z Zakładów Górniczo-Hutniczych w Bukownie – głównego źródła cynku, kadmu i ołowiu na omawianym terenie. Punkt pomiarowy w Wielmoży położony jest w niewielkiej odległości od Ojcowskiego Parku Narodowego, w którym badania prowadzone w latach wcześniejszych wykazały bardzo zbliżone zawartości omawianych metali (Miśkowiec 2014).

W tabeli 2. przedstawiono podstawowe parametry statystyczne uzyskanych wyników. Dla zawartości cynku, ołowiu i kadmu małe różnice pomiędzy wartością średnią oraz medianą świadczą o równomiernym rozkładzie omawianych toksykantów. Wskazuje to wyraźnie na wspólne ich pochodzenie z jednego źródła/źródeł, z niewielkim wpływem

Ryc. 3. Zawartość cynku, ołowiu i kadmu w wierzchniej warstwie gleby wybranych punktów pomiarowych na terenie doliny Dłubni (mg/kg suchej masy gleby). Poziomą linią zaznaczono wartości dopuszczalne stężeń omawianych metali na terenach chronionych (Rozporządzenie MŚ z 9 września 2002 r.)

Fig. 3. Zinc, lead and cadmium content in the topsoil of the selected points of the Dłubnia valley (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 MŚ z 9 września 2002 r.)





Ryc. 4. Korelacje pomiędzy stężeniami metali ciężkich w badanych glebach doliny Dłubnia, r – współczynnik korelacji *Pearsona*

Fig. 4. Correlations between concentrations of the heavy metals in the soils of valley of Dłubnia, r – *Pearson* correlation factor

zanieczyszczeń o pochodzeniu lokalnym. Wniosek ten potwierdzają dokonane obliczenia siły związku pomiędzy zawartościami metali w badanych glebach i wyrażone wartością współczynnika *Pearsona* (ryc. 4).

Porównanie otrzymanych wyników z wartościami prezentowanymi przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, a uzyskanych odpowiednio na zachód od omawianego terenu – w Czajowicach oraz na wschód – w Posądku wskazuje, że w większości przypadków zawartości analizowanych metali ciężkich w Dolinie Dłubni mieszczą się w przedziale pomiędzy wartościami odnotowanymi w omawianych punktach Państwowego Monitoringu Gleb. Wyjątek stanowią cynk i kadm, dla których w znaczącej większości punktów pomiarowych stwierdzone wartości były o kilkanaście procent wyższe, niż odnotowane w Czajowicach, leżących bliżej potencjalnych źródeł zanieczyszczenia tymi pierwiastkami.

Fakt ten najprawdopodobniej wynika, podobnie jak w opisywanym powyżej przypadku zmian zawartości metali wzdłuż doliny Dłubni, z nałożenia się czynników lokalnych na zawartości metali prezentowane w niniejszej pracy oraz publikowane przez GIOŚ.

WNIOSKI

W glebach Doliny Dłubni, pomimo jej oddalenia od okręgu Olkuskiego i Śląska wyraźnie widoczny jest nadal wpływ ulokowanych tam Zakładów Górniczo-Hutniczych przerabiających rudy metali, w tym przede wszystkim rudy cynku i ołowiu. Zawartości pierwiastków takich jak cynk, a szczególnie kadm są w dalszym ciągu znacząco wyższe od zawartości tłowej tych pierwiastków w Polsce. Korelacja pomiędzy zawartościami Zn, Cd, i Pb, choć słabsza niż w przypadku gleb Doliny Prądnika, także potwierdza wspólne źródło ich pochodzenia. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku Doliny Dłubni na zawartość metali w badanych gruntach dużo większy wpływ mają czynniki lokalne, takie jak ekspozycja terenu, co przejawia się w znacznych wahaniami zawartości tych pierwiastków, dużo wyższych niż odnotowane w okolicach Olkusza i Dolinie Prądnika.

Pomimo podwyższonej bezwzględnej zawartości glebowej omawianych trzech metali, badane gleby są stosunkowo odporne na zanieczyszczenie. Duża ilość frakcji spławialnej w połączeniu ze stosunkowo wysokim pH powodują, że biodostępność tych pierwiastków jest niewielka i w większości przypadków metale te nie stanowią istotnego zagrożenia dla upraw, a finalnie dla zdrowia człowieka.

PIŚMIENNICTWO

Baran A. Wieczorek J. 2013. *Ocena zagrożenia związanego z zawartością metali ciężkich w glebach na terenie powiatu olkuskiego (woj. małopolskie)*. „Proceedings of ECOpole”, 7, 1: 281–285.

Dudka S., Piotrowska M., Chłopecka A., Witek T. 1995 *Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland*. „Journal of Geochemical Exploration”, 52, 1–2: 237–250.

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 WW A*. Warszawa, s. 15–19.

Kicińska A. 2011. *Formy występowania oraz mobilność cynku, ołowiu i kadmu w glebach zanieczyszczonych przez przemysł wydobywczo-metalurgiczny*. „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych”, 49: 152–162.

Miśkowiec P., Łaptaś A., Ślusarska M. 2014. *Metale ciężkie w glebach doliny Prądnika „Prądnik. Prace Muz. Szafera”*, 24: 131–138.

Miśkowiec P., Łaptaś A., Zięba K. 2015. *Soil pollution with heavy metals in industrial and agricultural areas: a case study of Olkusz District*. „Journal of Elementology”, 20(2): 353–362,

Pająk B. red. 2015. *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2014 roku*. Kraków, s. 24–45.

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.

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

SUMMARY

The paper assess the concentration levels and the bioavailability of the selected heavy metals in the soils of Dłubnia valley. The analysis covered six metals: zinc, lead, cadmium, chromium, nickel and copper. Soil samples were collected, prepared and analyzed according to procedures widely accepted in Poland. The primary analytical method was flame atomic absorption spectrometry. To study metals' bioavailability, the physicochemical parameters of analyzed soils were taken in consideration such as pH, amount of organic matter and amount of the floatable fraction.

The concentrations of copper, nickel and chromium in the studied soils did not exceed the value of the so-called geochemical background for the soils in Poland. On the contrary the concentrations of cadmium and zinc were even more than twice higher than the national limits for the protected areas. The concentration of lead exceeded the national limits only slightly. Despite of the elevated content of the metals above mentioned, their bioavailability is assumed as rather low. This is mainly due to the high pH and moderate amount of organic matter. Our studies confirmed supraregional pollution with Zn, Cd and Pb. However, the local factors, ie. landform or the exposition of the ground are responsible for concentration fluctuations, which are much higher than in the neighboring Prądnik valley and cannot be neglected in the future studies.