

CZESŁAWA JASIEWICZ, JACEK ANTONKIEWICZ

OCENA ZANIECZYSZCZENIA MIEDZIĄ I NIKLEM GLEB
ORAZ JĘCZMIENIA W PÓŁNOCNO-WSCHODNIEJ
CZĘŚCI WOJEWÓDZTWA ŚLĄSKIEGO

AN ASSESSMENT OF COPPER AND NICKEL
CONTAMINATION OF SOILS AND BARLEY
IN THE NORTH-EASTERN PART OF THE SILESIA
PROVINCE

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie

Abstract: The investigations were aimed to determine the contents of copper and nickel in soils and spring barley cultivated in the north-eastern region of the Silesia province and to state the dependencies between the tested element concentrations in soils and in the indicator organs of the studied plant. Total copper concentrations in the tested soils were diversified and ranged between 11.77 and 34.07 mg · kg⁻¹ d. m., whereas nickel content ranged from 13.73 to 36.69 mg · kg⁻¹ soil d.m. Comparing soil contamination with copper and nickel and the limit numbers stated by the Institute of Soil Science and Plant Cultivation, the following conclusions are drawn: respectively 77 and 93 of the tested soils were characterized by elevated content (level I) and 2 tested samples revealed slight pollution (level II). Evaluating the spring barley according to this criterion it was found that 100% of the analysed samples of grains and straw met the requirements for consumption.

Słowa kluczowe: miedź, nikiel, gleba, jęczmień jary.

Key words: copper, nickel, soil, spring barley.

WSTĘP

Zawartość metali ciężkich w glebach stanowi istotne kryterium oceny ich stanu ekologicznego. Zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi ma wielorakie źródła, o lokalnym i regionalnym znaczeniu. Oprócz skoncentrowanych przemysłowych źródeł zanieczyszczeń metalonośnych, niemałe znaczenie mają także dogruntowe usuwanie i użytkowanie odpadów, nawożenie gleb, komunikacja i transport [Curzydło 1995; Motowicka-Terelak, Terelak 1995; Siuta 1995]. Wiadomo jednak, że istnieje duża

zależność naturalnej zawartości metali ciężkich od składu granulometrycznego gleby, zwłaszcza od zawartości w niej części koloidalnych [Borowiec i in. 1989; Niemyska-Łukaszuk 1995]. Odczyn gleby ma także duży wpływ na fitoprzyzwajalność metali ciężkich [Curyło 1996; Kaczor 1998].

Miedź i nikiel są naturalnymi, śladowymi składnikami utworów geologicznych oraz organizmów roślinnych i zwierzęcych. Według Dutki [1992] przeciętna zawartość miedzi i niklu w glebach Polski wynosi odpowiednio: 6,31 i 7,41 mg · kg⁻¹ s.m. gleby. Zawartość wyżej wymienionych pierwiastków w glebach województwa śląskiego wynosi odpowiednio: 11,1 i 12,9 mg · kg⁻¹ s.m. gleby [Terelak i in. 2001]. Nadmierne koncentracje miedzi, wynoszące do kilkuset mg w 1 kg występują w glebach zanieczyszczonych lokalnie przez górnictwo i hutnictwo miedziowe i obróbkę miedzionośnych stopów [Roszyk, Szerszeń 1988]. Ponadnormatywna zawartość niklu w glebie występuje między innymi wskutek zanieczyszczenia gleb ściekami z galwanizerni i podczas mielenia skał serpentynitowych [Kabała, Szlachta 2000; 2001]. W ochronie środowiska i produkcji żywności niezbędne jest określenie nieszkodliwych (dopuszczalnych) i szkodliwych dla życia roślin i jakości plonów poziomów zawartości metali ciężkich w glebie, niezależnie od genezy ich kumulacji [Kabata-Pendias i in. 1993].

Celem podjętych badań było określenie zawartości miedzi i niklu w glebach oraz jęczmieniu jarym uprawianym w rejonie północno-wschodniej części województwa śląskiego oraz wykazanie zależności między zawartością badanych pierwiastków w glebach i częściach wskaźnikowych jęczmienia jarego.

MATERIAŁ I METODY

Do badań został zebrany materiał glebowy i roślinny z 104 punktów zlokalizowanych w województwie śląskim. Próbkę gleb suszono na powietrzu, następnie roz tarto w moździerz porcelanowym i przesiano przez sito plastikowe o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanym materiale glebowym oznaczono: skład granulometryczny metodą areometryczną Bouyoucosa-Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH gleby metodą potencjometryczną (w roztworze KCl o stężeniu 1 mol · dm⁻³), kwasowość hydrolityczną i pojemność kompleksu sorpcyjnego metodą Kappena, zawartość substancji organicznej metodą Tiurina (po homogenizacji próbek do cząstek o średnicy <0,25 mm). Zawartość miedzi i niklu oznaczono po trawieniu próbki gleby w mieszaninie stężonych kwasów HNO₃(V) i HClO₄(VII) w stosunku 2:1. Zawartość miedzi i niklu w glebie oraz materiale roślinnym (po uprzedniej mineralizacji na sucho) oznaczono metodą AAS za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej firmy Philips PU 9100 [Lityński, Jurkowska, Gorlach 1976; Ostrowska i in. 1991].

WYNIKI I DYSKUSJA

Glebę pobierano z plantacji jęczmienia jarego rozmieszczonych w województwie śląskim. Niektóre właściwości chemiczne i fizykochemiczne gleb przedstawiono w tabeli 1. Na ocenianym terenie największy udział miały gleby lekkie (81%), a pozostała część to gleby bardzo lekkie (19%), o szerokim zakresie pH od 4,25 do 6,85. Ze względu na

stopień zakwaszenia 2 gleby zaliczono do gleb bardzo kwaśnych, 20 do kwaśnych, 54 do lekko kwaśnych, a 28 wykazywało odczyn obojętny. Zawartość C-organicznego w glebach mieściła się w szerokim zakresie: $1,0\text{--}22,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Zawartość miedzi w glebach jest silnie zróżnicowana, gdyż występuje ona w wielu formach mineralnych i organicznych. W miarę wzrostu pH ruchliwość miedzi zmniejsza się. Najmniej miedzi występuje w glebach organicznych oraz zasadowych i ubogich w części spławialne [Jasiewicz 1990]. Ilości stwierdzone w toku badań nie były zbliżone do spotykanych w glebach w kraju i zawartość miedzi wahała się od $11,77$ do $34,07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Występowanie niklu w glebie zależy w dużym stopniu od zawartości minerałów ilastych. Stąd też mobilność niklu może być wyraźnie modyfikowana przez zwięźłość gleby [Jasiewicz, Antonkiewicz 1997]. Zawartość niklu w glebie uwarunkowana jest skałą macierzystą oraz składem granulometrycznym. Wraz ze wzrostem udziału części spławialnych jego ilość wzrastała [Niemyska-Łukaszuk 1995]. W badanych glebach zawartość niklu wahała się od $13,73$ do $36,69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby.

Większość gleb użytków rolnych w Polsce charakteryzuje się tzw. naturalną zawartością metali ciężkich [Terelak i in. 2001]. Średnie zawartości miedzi i niklu stwierdzone w niniejszych badaniach odbiegają od zawartości określanych przez wielu badaczy [Dutka 1992; Kabata-Pendias, Pendias 1999; Terelak i in. 2001]. Spotykane podwyższone zawartości metali ciężkich w tym miedzi i niklu są w głównej mierze następstwem oddziaływania przemysłu [Borowiec 1989; Siuta 1995].

Badania nad zawartością metali ciężkich w glebach użytków rolnych Polski, przeprowadzone przez IUNG [Terelak i in. 2001] dowodzą, że około 80% gleb użytków rolnych kraju zawiera w poziomie orno-próchnicznym naturalną, a ponad 17% podwyższoną zawartość metali ciężkich. Tylko około 3,03% gleb jest w różnym stopniu zanieczyszczone przez metale ciężkie. Oceniając skażenie badanych gleb miedzią i niklem wg liczb granicznych IUNG stwierdzono, że odpowiednio: 9 i 25 analizowanych gleb cechowało się naturalną zawartością (stopień 0); 77 i 93 gleb charakteryzowało się zawartością podwyższoną (stopień I), a 2 badane próbki gleb słabym zanieczyszczeniem (stopień II). Przedstawione dane wskazują, że nagromadzenie miedzi i niklu w glebie związane jest z emisją zanieczyszczeń atmosferycznych wskutek działalności przemysłowej i procesów urbanizacyjnych.

Zawartość miedzi w roślinach ulega dużemu zróżnicowaniu w zależności od części rośliny i stadium rozwojowego, odmiany, gatunku, a także od jej stężenia w siedlisku [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Terelak [1997] podaje, że zawartość miedzi w ziarnie zbóż waha się od $0,2$ do $49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Rośliny z rejonów zanieczyszczonych mogą zawierać znaczne ilości miedzi, przekraczające nieraz stężenia toksyczne [Jasiewicz 1990; Roszyk, Szerszeń 1998]. Ruskowska i in. [1996] przyjmują $3,3\text{--}6,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jako optymalne stężenie miedzi w liściach zbóż. Zawartość miedzi w badanym ziarnie jęczmienia wahała się od $4,21$ do $6,55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., a w słomie od $1,07$ do $6,80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Stwierdzono, że słoma charakteryzowała się większym zróżnicowaniem zawartości tego metalu niż ziarno. Ponadto wyższe zawartości miedzi stwierdzono w słomie aniżeli w ziarnie badanego zboża (tab. 1). Korzenie roślin zatrzymują znaczne ilości miedzi. W porównaniu z innymi metalami śladowymi

TABELA 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych gleb oraz zawartość Cu i Ni w glebach i jęczmieniu
 TABLE 1. Essential physico-chemical properties of investigated soils and content of Cu and Ni in soils and barley

Charakterystyka statystyczna Statistical characterization	Cząstki Particles < 0,02 mm [g · kg ⁻¹]	pH _{KCl}	C-org. Org. C [g · kg ⁻¹]	Hh [cmol (+) · kg ⁻¹]	T CEC [cmol(+) · kg ⁻¹]	Cu [mg · kg ⁻¹ s.m. – d.m.]			Ni [mg · kg ⁻¹ s.m. – d.m.]		
						Gleba Soil	Ziarno Grain	Słoma Straw	Gleba Soil	Ziarno Grain	Słoma Straw
Średnia – Mean	129,2	6,07	14	1,31	14,73	22,27	5,55	3,17	22,69	0,30	0,31
Minimum Minimum	50	4,25	1,0	0,48	5,87	11,77	4,21	1,07	13,73	0,12	0,05
Maksimum Maximum	190	6,85	22,6	2,85	33,19	34,07	6,55	6,80	36,69	0,64	0,95
V [%]*	24	10	31	52	45	19,24	9,24	29,35	20,71	38,51	44,19

*V – współczynnik zmienności – variability coefficient; Hh – kwasowość hydrolityczna – hydrolytic acidity; T – CEC – pojemność sorpcyjna – cation exchangeable capacity

TABELA 2. Współczynniki korelacji liniowej (r) pomiędzy zawartością Cu i Ni w glebie a niektórymi właściwościami gleby i zawartością Cu i Ni w jęczmieniu
 TABLE 2. Simple correlation coefficients (r) between Cu and Ni contents in soil and some soil properties and Cu and Ni contents in barley

	Piasek Sand	Pył Silt	Ił Clay	Ił koloid. Colloidal clay	pH _{KCl}	Hh*	Corg Org. C	T CEC	Cu	
									Ziarno Grain	Słoma Straw
Cu										
Gleba Soil	-0,054 ns	-0,202*	0,245 *	0,352 ***	0,081 ns	0,098 ns	0,488 ***	0,388 ***	0,270 **	0,218*
Ziarno Grain	-0,382 ***	0,147 ns	0,372 ***	0,191 ns	0,067 ns	0,126 ns	0,302 **	0,077 ns	x	0,199*
Słoma Straw	-0,145 ns	-0,080 ns	0,217 *	0,226*	-0,028 ns	0,085 ns	0,202 *	-0,037 ns	0,199*	x
Ni										
Gleba Soil	-0,132 ns	0,110 ns	0,101 ns	0,258 **	0,465 ***	-0,442 ***	0,192 *	0,684 ***	-0,224 *	-0,033 ns
Ziarno Grain	-0,130 ns	-0,063 ns	0,226 *	0,095 ns	-0,140 ns	0,228*	-0,005 ns	-0,276 **	x	0,095 ns
Słoma Straw	-0,090 ns	0,186 ns	-0,055 ns	-0,117 ns	0,073 ns	-0,132 ns	-0,191 ns	0,038 ns	0,095 ns	x

r – istotny przy – significant at: *p = 0,05; **p = 0,01; ***p = 0,001

ns – nieistotny – not significant, Hh – kwasowość hydrolityczna – hydrolytic acidity,

T – CEC – pojemność sorpcyjna – cation exchangeable capacity

miedź jest mało ruchliwa w roślinach i dlatego jej brakiem dotknięte są przede wszystkim młode części roślin [Jasiewicz 1990]. Nikiel jest łatwo przyswajany przez rośliny. Pobierany jest na ogół w stopniu proporcjonalnym do jego stężenia w glebach. W roślinach nikiel jest bardzo ruchliwy i łatwo przemieszczany do części nadziemnych, a głównie do nasion lub ziarna. W przeciwieństwie do innych metali śladowych stężenie niklu w ziarnie zbóż jest z reguły większe niż w słomie [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. W Polsce na obszarach nieobjętych zanieczyszczeniem ziarno owsa zawiera niklu 0,2–8,0 mg, a słoma 0,6–3 mg · kg⁻¹ s.m. Rośliny z rejonów zanieczyszczonych mają znacznie większe ilości niklu. Stwierdzona podczas badań własnych zawartość niklu w słomie jęczmienia jarego wahała się od 0,05 do 0,95 mg · kg⁻¹ s.m., a w ziarnie od 0,12 do 0,64 mg · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Z niniejszych badań wynika, że słoma zawierała znacznie więcej niklu aniżeli ziarno oraz charakteryzowała się także

większym zróżnicowaniem zawartości tego pierwiastka. Badany jęczmień charakteryzował się naturalną zawartością miedzi i niklu, dopuszczającą pozyskiwaną biomasę do konsumpcji [Kabata-Pendias i in. 1993].

Zawartość metali ciężkich w roślinach uwarunkowana jest wieloma właściwościami gleby [Lipiński 2001]. W niniejszych badaniach stwierdzono istotny związek między zawartością miedzi w glebach a zawartością frakcji iłu koloidalnego i węgla organicznego (tab. 2). Na dostępność niklu w glebie najsilniej oddziaływał odczyn, kwasowość hydrolityczna i pojemność sorpcyjna gleby. Istotne zależności zarejestrowano również pomiędzy koncentracją miedzi w glebie a zawartością tego metalu w jęczmieniu (w ziarnie i słomie). Zawartość niklu w glebie w niewielkim stopniu oddziaływała na jego koncentrację w ziarnie. Stwierdzono, że na zawartość miedzi w ziarnie najsilniej oddziaływała zawartość frakcji piasku i iłu, a nieco słabiej węgiel organiczny. Natomiast zawartość niklu w ziarnie była najmocniej determinowana pojemnością sorpcyjną, słabiej kwasowością hydrolityczną i zawartością iłu w glebie. W przypadku słomy istotne zależności stwierdzono tylko między zawartością miedzi a zawartością iłu koloidalnego oraz węgla organicznego. Potwierdzenie tych wyników można znaleźć w literaturze z tego zakresu [Curyło 1996; Lipiński 2001; Jasiewicz, Antonkiewicz 1997]. W ocenianej populacji gleb i roślin, stwierdzone ilości miedzi i niklu uwarunkowane były właściwościami fizyko-chemicznymi gleb.

WNIOSKI

1. Naturalną zawartością miedzi i niklu (0^0) charakteryzowało się odpowiednio 9 i 25%, a podwyższoną (I^0) 77 i 93% badanych gleb, natomiast 2 badane próbki wykazywały słabe zanieczyszczenie (II^0) gleby.
2. W badanym jęczmieniu jarym nie została przekroczona zawartość miedzi i niklu dopuszczająca do konsumpcji.
3. Stwierdzono ścisłą współzależność pomiędzy zawartością miedzi w glebie a zawartością tego pierwiastka w ziarnie i słomie.
4. Spośród badanych właściwości gleby największy wpływ na zawartość miedzi w glebie miała frakcja iłu koloidalnego, zawartość węgla organicznego i pojemność sorpcyjna, a na zawartość niklu odczyn, kwasowość hydrolityczna i zawartość węgla organicznego.

LITERATURA

- BOROWIEC J., BARAN S., TURSKI R. 1989: Akumulacja Pb, Zn, Cd i Cr w poszczególnych frakcjach mechanicznych gleb zanieczyszczonych pyłami huty cynku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **325**: 61–69.
- CURYŁO T. 1996: Wpływ odczynu gleby na pobieranie cynku, miedzi i niklu przez rośliny owsa. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **434**: 49–54.
- CURZYDŁO J. 1995: Skażenia motoryzacyjne wzdłuż dróg i autostrad oraz sposoby przeciwdziałania ujemnym skutkom motoryzacji w środowisku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **418**: 265–270.

- DUDKA S. 1992: Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowej warstwie gleb Polski. IUNG Puławy, Ser. R 293: 48 ss.
- JASIEWICZ C. 1990: Przemiany miedzi w glebie zastosowanej w formie CuSO_4 i jej pobranie przez rośliny. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Rozpr. hab. 137*: 53 ss.
- JASIEWICZ C., ANTONKIEWICZ J. 1997: Zawartość niklu w glebach województwa krakowskiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 448a*: 167–172.
- KABAŁA C., SZLACHTA T. 2000: Całkowita zawartość oraz formy rozpuszczalne pierwiastków śladowych w odpadach serpentynitowych kopalni Nasławice. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 471*: 959–966.
- KABAŁA C., SZLACHTA T. 2001: Charakterystyka właściwości gruntów serpentynitowych na zwałowiskach kopalni Nasławice w kontekście ich rekultywacji. *Arch. Ochr. Środ. 27*, 2: 175–184.
- KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M., TERELAK H., WITTEK T. 1993: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Puławy, P. (53), IUNG: 20 ss.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa: 398 ss.
- KACZOR A. 1998: Odżywianie się roślin w warunkach gleb silnie zakwaszonych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 456*: 55–62.
- LIPIŃSKI W. 2001: Oddziaływanie niektórych właściwości gleby na zawartość metali ciężkich w ziarnie pszenicy, żyta oraz bulwach ziemniaka. *Rozpr. Nauk. AR w Lublinie, 249*, Wyd. AR w Lublinie: 79 ss.
- LITYŃSKI T., JURKOWSKA H., GORLACH E. 1976: Analiza chemiczno-rolnicza. Przewodnik metodyczny do analizy gleby i nawozów. Wyd. PWN, Warszawa: 330 ss.
- NIEMYSKA-ŁUKASZUK J. 1995: Wpływ składu granulometrycznego i odczynu gleby na zawartość przyswajalnych form metali ciężkich. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418*: 459–464.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Wyd. IOŚ, Warszawa: 334 ss.
- ROSZYK E., SZERSZEŃ L. 1988: Nagromadzenie metali ciężkich w warstwie ornej gleb stref ochrony sanitarnej przy hutach miedzi. Cz. I. „Legnica”. *Roczn. Glebozn. 39*, 4: 135–146.
- RUSZKOWSKA M., WOJCIESKA-WYSKUPAJTYS U. 1996: Mikroelementy – fizjologiczne i ekologiczne aspekty ich niedoborów i nadmiarów. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434*: 1–11.
- SIUTA J. 1995: Gleba, diagnozowanie stanu i zagrożenia. Wyd. IOŚ, Warszawa: 219 ss.
- TERELAK H., STUCZYŃSKI T., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M. 1997: Zawartość Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i S w glebach województwa katowickiego i Polski. *Arch. Ochr. Środ. 23*, 3–4: 167–180.
- TERELAK H., TUJKA A., MOTOWICKA-TERELAK T. 2001: Trace element content (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in farm-land soils in Poland. *Arch. Ochr. Środ. 27*, 4: 159–174.

prof. dr hab. Czesława Jasiewicz
Katedra Chemii Rolnej,
Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie,
Al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków,
rrantonk@cyf-kr.edu.pl

