

EDMUND HAJDUK, JANINA KANIUCZAK, STANISŁAW WŁAŚNIEWSKI

Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Wydział Biologiczno-Rolniczy
Uniwersytet Rzeszowski

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI GLEB W OTOCZENIU FABRYKI ŚRUB W ŁAŃCUCIE

SELECTED PROPERTIES OF SOILS LOCATED IN THE VICINITY OF THE FASTENERS FACTORY IN ŁAŃCUT

Abstract: The study presents the content of forms of cadmium, lead, nickel, copper and zinc soluble in 1 M HCl in soils from the vicinity of the Fasteners Factory in Łańcut. The average quantities of these metals in the soils studied were: 0.37, 15.9, 5.54, 8.26 and 29.7 mg·kg⁻¹, respectively, and exceeded the average values in the control batch. Coefficients of correlation between the content of the elements studied in soils and the distance from the factory were negative, but statistically significant only in the case of copper and nickel. The highest average quantities of Cd, Pb, Cu and Zn were noted at the distance of 25 m from the factory. Notable is the high content of zinc and cadmium in soils from some measuring sites, whose maximum concentrations reached 100.8 and 1.16 mg·kg⁻¹, respectively.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, przemysł, zanieczyszczenie gleb

Key words: heavy metals, industry, soil pollution

WSTĘP

Pomimo wzrostu świadomości społecznej w zakresie skutków zanieczyszczenia środowiska oraz korzystnych zmian, zarówno w sferze prawno-administracyjnej, jak również gospodarczej, problem oddziaływania na otoczenie ośrodków przemysłowych nie stracił znaczenia. Zwykle intensywniejszym i rozleglejszym przestrzennie oddziaływaniem na środowisko cechują się na ogół duże zakłady przemysłowe, jednakże ze względu na znaczną liczebność i często mniejsze zaawansowanie technologiczne, wpływ małych firm na otoczenie może być bardzo istotny. Ponadto w bezpośrednim otoczeniu tych obiektów przemysłowych – szczególnie w małych aglomeracjach miejskich – bardzo często występują gleby uprawne, ogródki działkowe lub przydomowe. Zanieczyszczenie gleb może prowadzić do ich degradacji oraz zagrażać jakości produkowanych na nich płodów roślin, a tym samym zdrowiu człowieka [Baran, Turski 1996; Gorlach, Gambus 2000; Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Emisje przemysłowe mogą mieć różną postać, skład chemiczny i zróżnicowane oddziaływanie na organizmy żywe. Szczególne zagrożenie dla środowiska stanowią metale ciężkie, a głównie ich

formy najbardziej mobilne i tym samym łatwo pobierane przez rośliny. Zachowanie się metali śladowych w glebach oraz ich fitoprzyswajalność są uwarunkowane wieloma czynnikami (na które składają się procesy geochemiczne, chemiczne, fizyczne i biologiczne), także właściwościami gleby [Czekała i in. 1996; Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Należy podkreślić, iż emitowane do środowiska różne związki chemiczne (w tym metale biogenne) mogą oddziaływać na biosferę, zarówno synergistycznie, jak i antagonistycznie.

Celem podjętych badań było określenie właściwości fizykochemicznych gleb i ilości rozpuszczalnych w 1 mol HCl·dm⁻³ form metali ciężkich, w powierzchniowych i podpowierzchniowych warstwach gleb, zlokalizowanych w różnych odległościach od emitorów Fabryki Śrub w Łańcucie.

MATERIAŁ I METODYKA

Badaniami objęto gleby uprawne, wytworzone z aluwii rzeki Wisłok, zlokalizowane w otoczeniu Fabryki Śrub „Śrubex” w Łańcucie (woj. podkarpackie). Próbkę gleb do badań laboratoryjnych (n=35) pobierano z dwóch głębokości (0–25 i 26–50 cm) w

różnych odległościach od emitora zanieczyszczeń (25–1000 m). Ponadto w odległości 8000–10 000 m pobrano próbki kontrolne (n=5). Punkty pobierania próbek były umiejscowione w następujących kierunkach względem zakładu: północno-wschodnim, północno-zachodnim, południowo-zachodnim i południowym. W analizowanym materiale określono:

- skład granulometryczny gleby metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego,
- pH gleby w roztworze KCl o stęż. 1 mol·dm⁻³,
- kwasowość hydrolityczną metodą Kappena (Hh),
- sumę zasad wymiennych metodą Kappena (S),
- pojemność kompleksu sorpcyjnego gleby obliczono jako sumę zasad wymiennych i kwasowości hydrolitycznej (T=Hh+S),
- zawartość węgla organicznego metodą Tiurina,
- rozpuszczalne (wyekstrahowane z gleby w czasie jej wytrząsania z HCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³ przez 1 godzinę, przy zachowaniu stosunku gleba : roztwór jak 1:10) formy Cu, Zn, Cd, Pb, Ni – metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej (za pomocą aparatu Hitachi Z-2000).

Korzystając z programu Statistica określono (wg testu Tukey'a) średnie istotnie statystycznie różniące się oraz obliczono współczynniki korelacji prostej pomiędzy zawartością metali ciężkich a odległością od emitorów zanieczyszczeń.

WYNIKI I DYSKUSJA

Badane gleby na ogół zawierały duże ilości frakcji <0,02 mm (średnio 44,1% przy zmienności od 9 do 69%) oraz iłu koloidalnego – średnio 19,3% (tab. 1). Pod względem uziarnienia zdecydowanie przeważały zwarte utwory gliniaste. Gleby te charakteryzowały się (tab. 1) zróżnicowanymi wartościami pH (3,90–6,69), znaczną kwasowością hydrolityczną (2,3–58,5 mmol(+).kg⁻¹ przy średniej arytmetycznej 19,6 mmol(+).kg⁻¹), wysoką pojemnością kompleksu sorpcyjnego gleby (109–973 mmol(+).kg⁻¹), a także dość dużym stopniem wysycenia kompleksu sorpcyjnego gleby kationami zasadowymi (średnio 78%). Zawartość węgla organicznego w tych glebach mieściła się w przedziale 2,3–51,4 g·kg⁻¹. Gleby w punk-

TABELA 1. Podstawowe właściwości badanych gleb
TABLE 1. Basic properties of examined soils

Parametr Parameter	pH _{KCl}	Hh	S	T	V	Corg	Zawartość frakcji	
		Hydrolytic acidity	TEB	CEC	BS	Organic C content	<0,02 mm	<0,002 mm
		mmol(+).kg ⁻¹			%	g·kg ⁻¹	%	
Kierunek – Direction								
NE	5,89	12,6	373	432	78,5	24,9	26,8	9,4
NW	5,65	12,8	249	305	80,4	10,6	49,9	21,9
S	5,14	22,9	198	249	78,1	13,5	50,4	23,9
SW	4,68	31,8	189	235	77,6	15,2	51,1	23,0
Odległość – Distance								
25 m	5,71	15,5	329	386	79,2	22,8	32,0	11,9
200 m	5,03	23,7	179	230	75,2	13,0	47,4	20,4
500 m	5,51	18,7	332	387	83,3	17,6	50,6	24,3
1000 m	5,25	19,8	184	236	76,9	11,6	45,1	19,7
Głębokość – Depth								
0–25 cm	5,32	19,6	291	344	79,1	18,1	45,3	19,5
26–50 cm	5,42	19,6	221	275	78,3	14,2	42,9	19,1
Ogółem – Total								
Średnia a.*	5,37	19,6	256	310	78,7	16,2	44,1	19,3
Średnia g.**	5,28	12,8	210	268	78,2	13,2	38,8	11,8
Mediana	5,30	18,0	210	267	78,9	13,2	47,5	21,0
Minimum	3,90	2,3	60	109	55,1	2,3	9	1
Maximum	6,69	58,5	908	973	93,3	51,4	69	36
Współczynnik zmienności [%]***	17,8	83,8	77,0	65,6	10,9	71,4	42,4	55,9
Kontrola – Control								
Średnia a.	4,84	26,3	113	162	68,5	16,2	33,2	16,4

Objaśnienia – Explanations: * średnia arytmetyczna, arithmetic mean; ** średnia geometryczna, geometric mean; *** współczynnik zmienności, coefficient of variable.

tach kontrolnych cechowały się nieco niższymi współczynnikami pH, wyższą kwasowością i mniejszym stopniem wysycenia kationami zasadowymi.

Wierzchnie (0–25 cm) poziomy badanych gleb cechowały się średnio większą ilością węgla organicznego, sumą zasad wymiennych i pojemnością kompleksu sorpcyjnego gleby (przy podobnej kwasowości hydrolitycznej) w porównaniu do gleb z głębokości 25–50 cm. Biorąc pod uwagę odległości od zakładu zwraca uwagę fakt, iż w najbliższej strefie (25 m) stwierdzono średnio największą ilość węgla organicznego (średnio 22,8 g·kg⁻¹), najmniejsze zakwaszenie (średnio 15,5 mmol(+)·kg⁻¹), obniżoną ilość najdrobniejszych frakcji granulometrycznych oraz wysoką zawartość kationów zasadowych w porównaniu do średnich z pozostałych stref (200–1000 m). Uwzględniając strony świata, gleby z kierunków północnych charakteryzowały się średnio ok. 2-krotnie mniejszą kwasowością hydrolityczną oraz większą ilością kationów zasadowych i większą pojemnością kompleksu sorpcyjnego względem kationów, aniżeli gleby z kierunków południowych. Gleby położone na południowy-wschód od zakładu cechowała ponadto wyższa od pozostałych kierunków zawartość węgla organicznego, natomiast mniejsza zawartość frakcji ilastych.

Zawartość rozpuszczalnych w 1 M HCl form wybranych metali ciężkich w badanych glebach przedstawiono w tabeli 2. Odnosząc uzyskane rezultaty do wartości granicznych, określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [2002] nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych zawartości Cd, Pb, Ni, Cu i Zn w rozpatrywanych glebach. Porównując zaś koncentrację tych metali w glebach z wytycznymi przedstawionymi przez Kabatę-Pendias i in. [1993] można stwierdzić, iż 23% badanych próbek wykazywało podwyższoną zawartość cynku (11,4%) lub kadmu (11,4%). Należy podkreślić, iż wartości graniczne zawartości pierwiastków w glebach zostały opracowane dla ich całkowitych ilości w glebach. Dlatego rzeczywiste zagrożenie badanego obszaru jest prawdopodobnie jeszcze większe, gdyż prezentowane rozpuszczalne w 1 M HCl formy metali ciężkich stanowią tylko część ich ogólnej ilości w glebach. Według Karczewskiej (za Kabatę-Pendias [2004]) udziały rozpuszczalnych w 1 M HCl form miedzi, cynku i ołowiu w ogólnej ilości wynoszą odpowiednio: 89–94, 32–62 i 77–97%. Według Maciejewskiej i Ociepy [2003] rozpuszczalność Pb w 1 M HCl wynosiła ponad 90%, natomiast Zn, Cd i Ni ponad 70%. Hajduk i in. [2007], badając gleby wokół wybranych zakładów przemysłowych południowo-wschodniej Polski, określili rozpuszczalność Pb w

TABELA 2. Średnie zawartości w glebie pierwiastków rozpuszczalnych w 1 M HCl

TABLE 2. Contents of soluble in 1 M HCl form of elements in examined soils

Parametr Parameter	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
	mg·kg ⁻¹				
Kierunek – Direction					
NE	0,38	18,3	3,79	7,86	28,5
NW	0,40	15,8	5,83	7,62	40,4
S	0,36	14,1	6,85	9,38	14,8
SW	0,35	15,1	5,91	8,34	33,6
Odległość – Distance					
25 m	0,51	22,8	4,64	9,65e	30,9
200 m	0,35	14,1	6,18c*	7,97	29,0
500 m	0,34	14,5	6,45d	8,72	29,6
1000 m	0,31	12,9	4,68	6,35	23,6
Głębokość – Depth					
0–25 cm	0,38	16,5	5,30	8,15	21,2
26–50 cm	0,36	15,3	5,79	8,37	38,2
Ogółem – Total					
Średnia a.**	0,37	15,9	5,54 a	8,26 b	29,7
Średnia g.***	0,32	14,1	4,96	7,53	22,3
Mediana	0,34	14,4	5,61	7,50	19,0
Minimum	0,11	5,9	1,16	2,54	5,3
Maximum	1,16	51,4	11,96	17,31	100,8
Współczynnik zmienności [%]****	61,3	61,6	42,4	43,4	88,2
Kontrola – Control					
Średnia a.	0,20	10,1	1,75acd	2,95be	16,84

Objaśnienia – Explanations: * jednakowymi literami oznaczono średnie różniące się istotnie statystycznie (NIR Tukey'a przy $\alpha=0,05$), the averages differing statistical indeed were marked with the same letters (Tukey LSD at $\alpha=0,05$); ** średnia arytmetyczna, arithmetic mean; *** średnia geometryczna, geometric mean; **** współczynnik zmienności, coefficient of variable.

zakresie 42,1–75,4%, a Cd – 53,8–81,4% i była ona wyższa w powierzchniowych warstwach gleb. Mniejszy udział rozpuszczalnych w 1 M HCl form Pb i Zn w glebach wokół Ciepłowni Łódzkiej EC4 w odniesieniu do form całkowitych oszacowali Jankiewicz i Adameczyk [2007], stwierdzając jednocześnie mniejszą w porównaniu do prezentowanych badań ilość obu pierwiastków w glebach.

Warto zauważyć, iż w większości punktów poboru próbek stwierdzano niższą zawartość cynku w poziomie orno-próchnicznym gleby (0–25 cm) – średnio 21,2 mg·kg⁻¹ w porównaniu do gleby z głębokości 25–50 cm – średnio 38,2 mg·kg⁻¹. Również w przypadku miedzi i niklu średnie ilości tych metali w warstwie wierzchniej były niższe aniżeli w warstwie podpowierzchniowej.

Średnie zawartości badanych metali ciężkich w glebach uprawnych z okolic Fabryki Śrub (Cd – 0,37; Pb – 15,9; Ni – 5,54; Cu – 8,26; Zn – 29,7 mg·kg⁻¹) były wyższe w porównaniu do średnich dla gleb z

punktów kontrolnych. W przypadku niklu i miedzi były to różnice statystycznie istotne. Ponadto górne wartości stwierdzonych zakresów zawartości kadmu, cynku, miedzi i ołowiu w badanych glebach były wyższe w porównaniu do podanych przez Oleszek i in. [2003] zakresów, oczekiwanych dla ogólnych zawartości tych metali w powierzchniowych warstwach gleb uprawnych Polski – typowych dla gleb nie zanieczyszczonych. W przypadku kadmu, ołowiu, miedzi i cynku najwyższe średnie stężenia tych metali w glebie stwierdzono w najbliższej z badanych stref odległości od emitora (25 m) – odpowiednio: 0,513; 22,8; 9,65 i 30,9 mg·kg⁻¹. Dla wszystkich analizowanych metali ciężkich, współczynniki korelacji prostej pomiędzy ich zawartością w glebach z okolic Fabryki Śrub a odległością od emitora były ujemne, ale tylko w przypadku miedzi i niklu współczynniki te były statystycznie istotne przy poziomie istotności $\alpha=0,05$ (tab. 3). Może to sugerować pewien wpływ pobliskiego zakładu na podwyższoną zawartość tych metali w badanych glebach. Jednakże warto podkreślić, iż Terelak i Tujaka [2003] na podstawie badań monitoringowych stwierdzili, że gleby użytków rolnych województwa podkarpackiego charakteryzują się w porównaniu do obszaru Polski nieco wyższą zawartością metali ciężkich, a szczególnie miedzi i niklu, przy czym o ewentualnym zanieczyszczeniu można mówić jedynie w przypadku 1,41% gleb województwa (w tym silnym 0,04%).

Na terenie województwa podkarpackiego dominują wiatry południowo-zachodnie, zachodnie i pół-

nocno-zachodnie [Suchy 2008], stąd należałoby oczekiwać akumulacji emitowanych przez zakład pierwiastków po przeciwnych stronach. Mimo to nie stwierdzono wyraźnych preferencji rozmieszczenia badanych metali w różnych kierunkach geograficznych – największe średnie ilości miedzi i niklu oznaczono w próbkach gleby położonych na południe, najwięcej kadmu i cynku stwierdzono na północny-zachód, a ołowiu na północny-wschód od zakładu.

WNIOSKI

- Średnie zawartości rozpuszczalnych w 1 M HCl form kadmu, ołowiu, niklu, miedzi i cynku w glebach z okolic Fabryki Śrub w Łańcucie wynosiły odpowiednio: 0,37; 15,9; 5,54; 8,26 oraz 29,7 mg·kg⁻¹ i były wyższe, aniżeli średnie w punktach kontrolnych. Zwraca uwagę wysoka zawartość cynku i kadmu w glebach z niektórych punktów badawczych, osiągająca maksymalnie 100,8 mg Zn·kg⁻¹ i 1,16 mg Cd·kg⁻¹.
- Kadm i ołów gromadziły się głównie w poziomach próchnicznych badanych gleb. Natomiast średnie zawartości niklu, miedzi i cynku w glebie z głębokości 0–25 cm były niższe w porównaniu do gleby z głębokości 26–50 cm.
- Nie stwierdzono jednoznacznych preferencji rozmieszczenia badanych metali w różnych kierunkach geograficznych. Największe średnie ilości miedzi i niklu oznaczono w próbkach gleby położonych na południe, najwięcej kadmu i cynku stwierdzono na północny-zachód, a ołowiu na północny-wschód od zakładu.
- W najbliższej strefie (odległość od zakładu 25 m) stwierdzono średnio największą ilość węgla organicznego (średnio 22,8 g·kg⁻¹), najmniejsze zakwaszenie (średnio 15,5 mmol(+)-kg⁻¹) oraz wysoką zawartość kationów zasadowych w porównaniu do średnich z pozostałych stref (200–1000 m). W tej odległości stwierdzono też najwyższe średnie zawartości rozpuszczalnych w 1 M HCl form kadmu, ołowiu, miedzi i cynku (odpowiednio 0,513; 22,8; 9,65 i 30,9 mg·kg⁻¹).
- Współczynniki korelacji prostej, pomiędzy zawartością analizowanych pierwiastków w glebach a odległością od zakładu były ujemne, ale jedynie w przypadku miedzi i niklu istotne statystycznie, co może wskazywać na oddziaływanie emisji przemysłowych z Fabryki Śrub w Łańcucie, na ich zawartość w okolicznych glebach.

TABELA 3. Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków rozpuszczalnych w 1 M HCl a wybranymi właściwościami gleb oraz odległością od emitora zanieczyszczeń (n=35)
TABLE 3. Coefficients of correlation among contents of soluble in 1 M HCl forms of elements in examined soils and some properties of soils and distance from source of pollutions (n=35)

Parametr Parameter	Ni	Cd	Pb	Cu	Zn
Odległość Distance	-0,524***	n.i.	n.i.	-0,511**	n.i.
pHKCl	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Hh	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
S	n.i.	0,523***	0,614***	0,644***	n.i.
T	n.i.	0,517***	0,611***	0,639***	n.i.
V	0,526***	0,484**	0,481**	0,662***	n.i.
Corg	n.i.	0,459**	0,573***	0,510**	n.i.
<0,02 mm	0,590***	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
<0,002 mm	0,629***	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Ni		0,415*	n.i.	0,705***	n.i.
Cd			0,957***	0,838***	n.i.
Pb				0,792***	n.i.
Cu					n.i.

Objaśnienia – Explanations: * istotny przy, significant at $\alpha=0,05$; ** istotny przy, significant at $\alpha=0,01$; *** istotny przy, significant at $\alpha=0,001$; n.i. – korelacja nieistotna, not significant.

LITERATURA

- BARAN S., TURSKI R. 1996. Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb. Wyd. AR w Lublinie: 223 ss.
- CZEKAŁA J., GŁADYSIAK S., JAKUBUS M. 1996. Wpływ zakwaszenia na zawartość rozpuszczalnego ołowiu, kadmu, chromu i żelaza w poziomie próchnicznym gleby płowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **434**: 867–871.
- GORLACHE E., GAMBUŚ F. 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **472**: 275–296.
- HAJDUK E., KANIUCZAK J., WŁAŚNIEWSKI S. 2007. Wpływ przemysłu na zawartość metali ciężkich w glebach Pogórza Strzyżowskiego i Dołów Jasielsko-Sanockich. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol.* **520**, I: 55–63.
- JANKIEWICZ B., ADAMCZYK D. 2007. Assessing Heavy Metal Content of Soils Surrounding the Łódź EC4 Power Plant, Poland. *Polish J. of Environ. Stud.* **16**, 6: 933–938.
- KABATA-PENDIAS A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma* **122**: 143–149.
- KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKAM., TERELAK H., WITEK T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Wyd. IUNG Puławy, P(53): 23 ss.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa: 364 ss.
- MACIEJEWSKAA., OCIEPA E. 2003. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami przemysłowymi i ich zawartość w roślinach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **493**: 201–208.
- OLESEK W., TERELAK H., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., KUKUŁA S. 2003. Soil, Food and Agroproduct Contamination Monitoring in Poland. *Polish J. of Environ. Stud.* **12**, 3: 261–268.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. Nr 165, poz. 1358 z 9 września 2002 r.
- SUCHY M. 2008. Stan środowiska w województwie podkarpackim w latach 2000–2007. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Rzeszów: 120 ss.
- TERELAK H., TUJAKA A. 2003. Występowanie pierwiastków śladowych w glebach użytków rolnych województwa podkarpackiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **493**: 245–252.

Dr inż. Edmund Hajduk
Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii
Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski
ul. M. Œwiklińskiej 2
35-959 Rzeszów
e-mail: ehajduk@univ.rzeszow.pl