

Słowa kluczowe: kadm, cynk ołów, ruń łąkowa, Trzebinia

Paweł MUNDAŁA*, Artur SZWALEC*

ZAWARTOŚCI KADMU I CYNKU JAKO CZYNNIK OGRANICZAJĄCY WYKORZYSTANIE POKOSU NA TERENIE TRZEBIŃSKIEJ ANOMALII GEOCHEMICZNEJ

Streszczenie: W pracy oznaczano zawartości kadmu i cynku w 62 próbach runi na fragmencie dawnego terenu rudonośnego ołowiu i cynku (Olkusz-Chrzanów-Bytom). Ruń zbierano we wrześniu i październiku 2005 roku i dla większości prób był to pierwszy pokos. Zmineralizowano je na sucho. Otrzymane wyniki zestawiono z zaleceniami paszowymi Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach [4]. Podjęto również próbę oceny badanych zawartości w trzech wyznaczonych taransektach. Wyciągnięto dwa podstawowe wnioski: Pojedyncze próby spełniają zalecenia IUNG 8% przypadków dla kadmu oraz 35 albo 50% dla cynku. Zmienności zawartości badanych metali w wyznaczonych transektach mają podobny przebieg.

1. WSTĘP

Trzebinia należy do obszaru rudonośnego wyznaczonego przez Chrzanów na południu, Olkusz i Bukowno na północy i Bytom na zachodzie. Na tym obszarze od Średniowiecza koncentrowała się działalność górnicza i hutnicza ówczesnych ludzi. Pisane dokumenty mówią, że rozpoczęto je ponad tysiąc lat temu [4]. Myśl techniczna, pieniądze i zapewniony rynek zbycia w pobliskim Krakowie był motorem rozwoju tego przemysłu. Obecnie (lato 2008 roku) ta działalność jest likwidowana. Ostatni zakład metalurgiczny został zamknięty. Pozostałością tej i innej (wielorakiej zresztą) aktywności gospodarczej człowieka jest stan zanieczyszczenia środowiska kadmem, cynkiem na terenie miasta i sołectw gminy Trzebinia [1,3]. Celem pracy było określenie poziomu Cd, Pb, Zn, które mogą ograniczać potencjalne wykorzystanie runi użytków zielonych.

* Zakład Ekologicznych Podstaw Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, rmmundal@cyf-kr-edu.pl

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Po szczegółowym ustaleniu sposobów użytkowania gruntów oraz stanu upraw w sezonie wegetacyjnym 2005 r., przeprowadzonym na podstawie analizy map, rozpoznania terenowego (autorzy prowadzą swoje badania w tym terenie od 14 lat) i wywiadów z mieszkańcami wyznaczono na terenie gminy trzy transekty badawcze o układzie południkowym i szerokości około 2 km każdy. Pierwszy transekt obejmował wschodnią część gminy czyli sołectwa: Dulowa, Karniowice, Psary, Płoki i Łgotę. Drugi transekt środkową czyli sołectwa Bolecin, Młoszowa, Myślachowice oraz wschodnią część miasta Trzebinia. Trzeci transekt obejmował sołectwa Piła Kościelecka i Góry Luszowskie oraz zachodnią część miasta Trzebinia. Wyznaczone transekty badawcze posiadały w niektórych miejscach różną szerokość, wynikająca z: ukształtowania terenu, form i wysokości osadnictwa ludzkiego, sposobu użytkowania gruntów oraz struktury upraw w roku badawczym. W ramach transektów wyznaczono 62 obiektów badawczych (użytków zielonych tym porzuconych w użytkowaniu oraz trawników), z których pobierano próby ziemniaków. Wszystkie rośliny zbierano w stadium po przekwitnięciu i zawiązaniu nasion na przełomie września i października 2006 r. W przypadku każdego obiektu z poletka o wielkości ok. 10 m² zbierano próbę świeżej masy około 700 g. Materiał roślinny suszono w suszarce z wentylatorem początkowo w temp. 50⁰C a następnie 90⁰C. W tak przygotowanym materiale przeprowadzono mineralizację suchą z roztwarzaniem. Mineralizację prowadzono w piecu muflowym w temperaturze do 460⁰C, dwukrotnie (8 plus 6 godzin), stosując dopalanie stężonym HNO₃ oraz ekstrakcją HCl'-em. Każdą próbę mineralizowano w dwóch powtórzeniach. Oznaczenie kadmu i cynku wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy wykorzystaniu spektrofotometru Solaar M6 firmy Unicam, stosując deuterową korekcję tła oraz parametry płomienia i warunki spektralne dostosowane do posiadanego aparatu. Analizę chemiczną wykonano w laboratorium Zakładu Ekologicznych Podstaw Inżynierii Środowiska UR w Krakowie. Uzyskane wyniki zestawiono zaleceniami paszowymi Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach [4]. Do transektu pierwszego należą następujące punkty badawcze: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 45, 46, 47. Do drugiego transektu należą: 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 48, 49, 62. Do trzeciego 12, 13, 29, 44, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1. zamieszczono podstawowe dane statystyczne z otrzymanych wyników.

Tab. 1. Podstawowe statystyki z otrzymanych danych oraz liczby prób spełniających poszczególne normy

Wartość statystyczna	Cd	Zn
	mg*kg ⁻¹ s.m.	
Średnia arytmetyczna	1,2	112,36
Średnia geometryczna	1,02	98,89
Mediana	1,01	100,35
Minimum	0,28	33,2
Maximum	3,6	326,6
Odchylenie standardowe	0,73	61,09
Wartość zalecenia/	0,5	50
	liczba	
Liczba prób spełniająca zalecenia paszowe IUNG [4]	5	31
	mg*kg ⁻¹ s.m.	
	0,4	80
	liczba	
Liczba prób spełniająca a-r po przeliczeniu ze świeżej na suchą masę [4]	5	22
Współczynnik zmienności	61	54

Wartości ekstremalne nie są odosobnione. Zarówno dla kadmu jak i cynku zawartościom minimalnym i maksymalnym towarzyszą zbliżone wartości. Poniżej pierwszego kwartyła mieści się po 16 prób dla kadmu i cynku. Również po 16 prób (kadmu i cynku) jest większych od trzeciego kwartyła. Wartości paszowych zaleceń IUNG dla kadmu mieszczą się na końcu malejąco uporządkowanych zawartości tego pierwiastka i jest ich niewiele tj. pięć prób. Dla cynku sytuacja przedstawia się znacznie lepiej tj. 22 albo 31 próby spełniają wartość zalecenia w zależności od sposobu zdefiniowania normy. Wszystkie pięć prób spełniające zalecenia paszowe IUNG dla kadmu spełnia zalecenia dla cynku. Kolejnym krokiem było określenie geograficznego zróżnicowania zawartości badanych metali i próba ich powiązania ze źródłami emisji. Dla kadmu w transekcje pierwszym trzy próby spełniają zalecenia IUNG, w drugim dwie, natomiast w trzecim transekcje żadna z prób nie spełniała tych wymogów. Najwyższym stężeniem omawianego pierwiastka (3,6 mg/kg s.m.), ponad siedmiokrotnie przekraczającą dopuszczalną zawartość cechowała się próba nr 45 pobrana na terenie sołectwa Płoki położonego w północnej części pierwszego transektu oraz próba nr 35 pobrana na terenie Młoszowej leżącej w środkowej części drugiego transektu. Wysokie stężenia kadmu występujące w próbach roślinnych pobranych na terenie Płok są niewątpliwie związane z zanieczyszczeniem gleb tym pierwiastkiem. Prowadzone w tym rejonie wcześniejsze badania [1] wykazały iż występujące tu gleby należy uznać za bardzo silnie zanieczyszczone tym metalem (V^0 zanieczyszczenia) jest to także teren położony najwyżej w gminie (ok.450 m n.p.m), jego południowe zbocze mogło przyjmować więcej zanieczyszczeń niesionych dominującym tu południowo-zachodnim wiatrem.

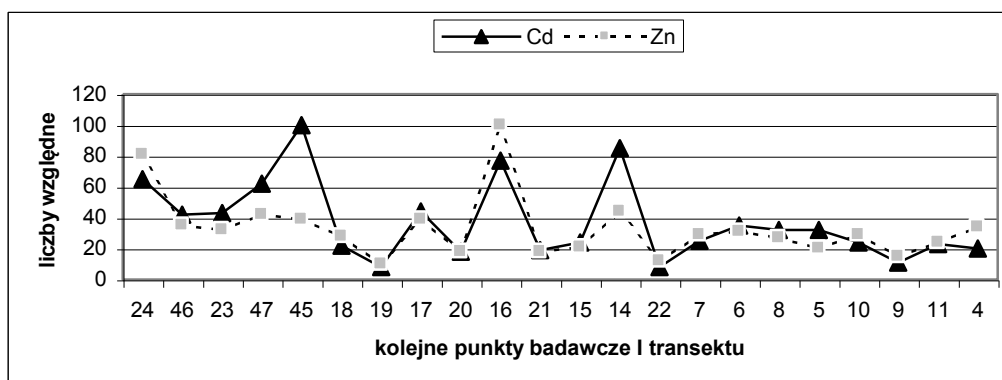
Uprawy rolnicze prowadzone w rejonie Trzebini znajdują się od wielu lat pod znacznym wpływem zanieczyszczeń przemysłowych, zarówno lokalnych (liczne zakłady przemysłowe) jak i dopływających nad ten obszar głównie z kierunków zachodnich (rejon Górnego Śląska i Zagłębia). Rozmieszczenie źródeł emisji zanieczyszczeń jest następujące:

- na zachodzie w odległości 20 km położony jest Górnośląski Okręg Przemysłowy,
- na północy w odległości 12 km Zakład Górniczo-Hutniczy Bolesław w Bukownie,
- na północnym Zachodzie, w odległości 18 km położone jest Zagłębie w tym Huta Kościuszki,
- na południu poniżej 20 km Zakłady Chemiczne w Oswięcimiu i Alwernii,
- kierunek wschodni jest „najbezpieczniejszy” dla opisywanego terenu, tu bowiem w odległości 40–50km położone są zakłady przemysłowe Krakowa i Skawiny.

Na terenie Gminy Trzebinia obecnie zlokalizowane są następujące źródła emisji metali:

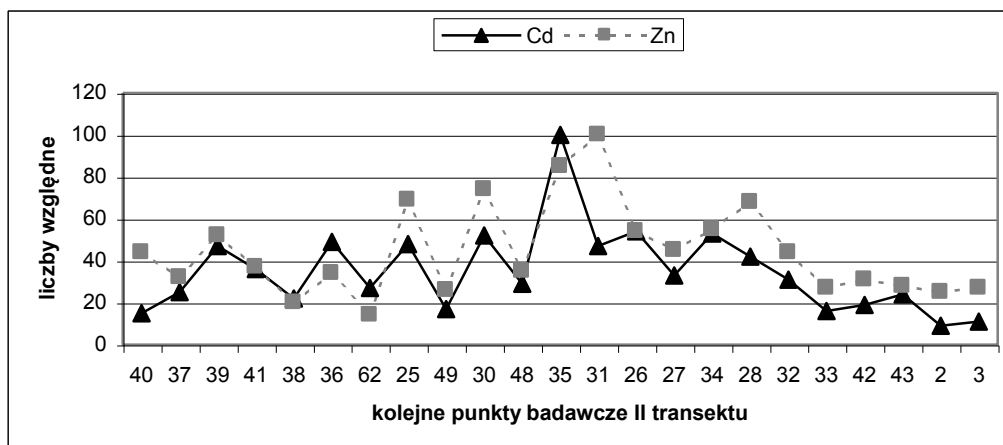
- Rafineria Trzebinia,
- Cementownia Górka,
- Zakłady Gumowe,
- Elektrownia Siersza,
- Zakłady Metalurgiczne Trzebionka w likwidacji,
- Zlikwidowana Kopalnia Węgla Kamiennego Siersza,
- Fragment autostrady A4,
- Liczne składowiska odpadów przemysłowych rozrzucone na terenie gminy, według szacunków Kiryka [4] zgromadzone jest w nich około 28 milionów ton różnych odpadów.

Zmienność zawartości kadmu i cynku na kierunku północ południe w transekcji I czyli w wschodniej części gminy ma analogiczny przebieg. Różnice w przebiegu zmienności są w punktach 47 i 45 zawartość kadmu znacznie rośnie natomiast zawartość cynku pozostaje na tym samym poziomie. Punkt 45 to maksymalna zawartość kadmu. Maksymalna zawartość cynku jest w punkcie 16. Współczynnik korelacji zawartości kadmu i cynku w transekcji pierwszym wynosi 0,7130.



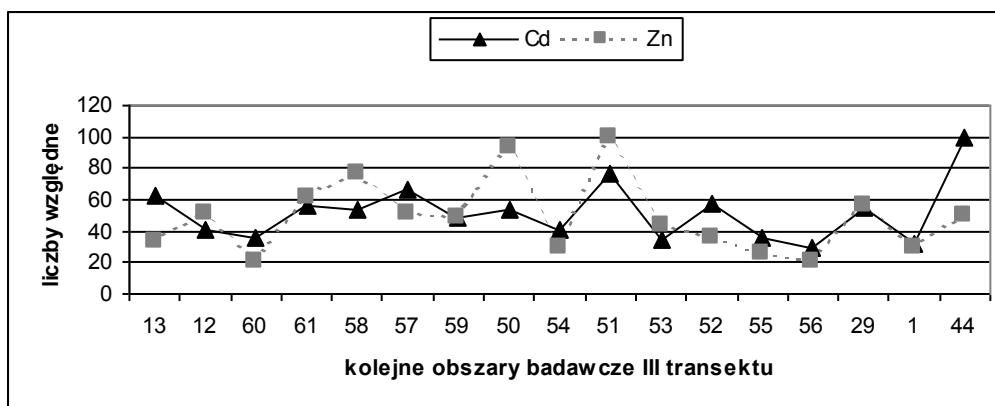
Ryc. 1. Przebieg zmienności zawartości Cd i Zn w transekcji pierwszym w liczbach względnych

Podobnie jak dla transektu I zmiany zawartości cynku i kadmu w drugim transekcie są bardzo podobne. Współczynnik korelacji między zawartościami kadmu i cynku jest dodatni, wysoki i wynosi 0,7457. Wartość tej zależności jest podobna jak w transekcje pierwszym.



Rys. 2. Przebieg zmienności zawartości Cd i Zn w transekcje drugim w liczbach względnych

Podobnie jak wcześniej dla transektów I i II tak i w transekcje III zmiany zawartości kadmu i cynku są podobne. Współczynnik korelacji dla III transektu wynosi 0,5121, jest to wartość najniższa dla wszystkich transektów.



Rys. 3. Zawartości Zn w drugim transekcje ułożone w kierunku północ południe

Wyliczony wskaźnik korelacji dla wszystkich zgromadzonych danych (bez dzielenia ich na transekty) wynosi 0,9905. Pozwala on wnioskować, że zanieczyszczenie kadmem i cynkiem odbywało się z tych samych źródeł i według tych samych zasad. Czyli zanieczyszczanie odbywało się jednocześnie. W wybranych

transektach zależności pomiędzy zawartościami cynku i kadmu były mniejsze czyli wyznaczone transekty mniej pasują do opisu mechanizmu zanieczyszczenia, zaciemniają go a nie rozjaśniają. Południkowe ułożenie transektów odpowiada układowi sołectw oraz jest prostopadłe do dominującego kierunku wiatrów.

5. WNIOSKI

1. Zawartości kadmu w badanych próbach są w praktyce dyskwalifikujące dla badanych pasz. Jedynie 8% prób spełnia zalecenia paszowe IUNG.
2. Zawartości cynku ograniczają ale nie dyskwalifikują wykorzystanie badanej paszy. W zależności od przyjętego systemu oceny ich jakości 35 albo 50% prób spełnia zalecenia paszowe IUNG.
3. Korelacja pomiędzy zawartościami cynku i ołowiu jest dodatnia i bardzo silna na poziomie 0,9905. Ta sama korelacja liczona dla wyznaczonych transektów jest znacznie słabsza i wynosi odpowiednio 0,7130, 0,7457, 0,5121.

LITERATURA

- [1] Mundała P., Szwałec A., Telk M., Potz A. 2005. Szczegółowe określenie zawartości metali ciężkich Cd, Pb, Zn w glebach dwóch obszarów gminy Trzebinia wcześniej uznanych za silnie zanieczyszczone. Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, seria Inżynieria Środowiska, z. 26. Kraków, 417-424.
- [2] Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. 1993. Wydawnictwo IUNG Puławy.
- [3] Szwałec A., Mundała P., Lasoń B., Wójcik R. (2005), Zawartość metali ciężkich (Cd, Pb, Zn) w glebach wybranych rejonów południowej Polski poddanych w różnym stopniu antropopresji. Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, seria Inżynieria Środowiska, z. 26. Kraków, 405-416.
- [4] Trzebinia, zarys dziejów miasta i regionu. 1994. Praca zbiorowa pod redakcją Kiryka F. Wydawnictwo Secesja. Kraków.

CONTENT OF CADMIUM AND ZINC AS A FACTOR DISQUALIFYING SWORD COMING FROM TRZEBINIA GEOCHEMICAL ANOMALY

62 sword samples were collected in October of 2005 year from Trzebinia geochemical anomaly. After dry mineraliston Cd & Zn contents we determinated within Solar M6 spectrophotometer. The results were compared with IUNG (Institute of Soil Science and Plant Cultivation) recommendations. Cadmium content is a disqualifying factor. Only 8% samples passes IUNG recommendation. In case of zinc is much better even 50% of samples may be used as a fodder.

Strong correlation 0,9905 between cadmium and zinc content accrued.