

Słowa kluczowe: gleba, roślinność, metale ciężkie, formy mobilne

Krystyna NIESIOBĘDZKA*, Elżbieta KRAJEWSKA*

METALE CIĘŻKIE W UKŁADZIE GLEBA-ROŚLINNOŚĆ W ŚRODOWISKU WIELKOMIEJSKIM

Problem zanieczyszczeń środowiska naturalnego metalami ciężkimi pozostaje nadal poważny, mimo licznych działań związanych z ograniczeniem antropogenicznej emisji tych pierwiastków do środowiska. Obserwuje się coraz większe stężenia wielu toksycznych metali w glebach i szacie roślinnej (pozostające w ścisłym związku ze stanem jakości atmosfery), a zwłaszcza w środowisku wielkich aglomeracji miejskich. W pracy dokonano oceny stopnia zanieczyszczenia gleb i roślinności trawiastej metalami ciężkimi (Zn, Pb, Cu, Cd) w pobliżu wybranego ciągu komunikacyjnego Warszawy. Materiał badawczy pobrany z tych samych miejsc (próbki gleb i roślinności trawiastej) poddano analizie (AAS) pod kątem całkowitych stężeń metali w glebach oraz ich form mobilnych, natomiast w roślinności oznaczono całkowite stężenia analogicznych pierwiastków śladowych również metodą spektrometrii atomowej AAS. W oparciu o uzyskane wartości stężeń metali w próbkach gleb i roślinności wyznaczono współczynniki biokumulacji. Formy mobilne metali wyodrębniono za pomocą selektywnej ekstrakcji 0,05 M roztworem EDTA. Uzyskane wyniki badań odniesiono do wyników analogicznych badań, prowadzonych dwa lata wcześniej w 2005 roku. Dodatkowo zbadano efekt wymywania rozpuszczalnych form metali z zanieczyszczeń pyłowych zdeponowanych na powierzchni roślinności

1. WPROWADZENIE

W monitoringu środowiska naturalnego szczególne miejsce zajmują gleby wraz z roślinnością, stanowiące abiotyczne elementy ekosystemów o znaczącej roli w obiegu pierwiastków w przyrodzie. W celu określenia mobilności metali ciężkich w glebach coraz powszechniej wykorzystuje się metody analizy specyficjnej (jednoetapowe i wieloetapowe) [1]. Określenie form pierwiastków śladowych oraz poznanie mechanizmu migracji w układzie gleba – szata roślinna ma podstawowe znaczenie dla oceny możliwości zanieczyszczenia tego typu toksykantami środowiska glebowego a w konsekwencji biodostępności tych metali dla człowieka. Na obszar objęty badaniami, antropogeniczny wpływ może wywierać również bliskie sąsiedztwo elektrocieplowni Siekierki oraz ruch motoryzacyjny.

* Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, e-mail: Krystyna.Niesiobedzka@is.pw.edu.pl

W celu bardziej precyzyjnego rozpoznania stanu jakości wybranego środowiska glebowego pod kątem kumulacji metali w glebach i możliwości ich migracji w relacji gleba-szata roślinna obok całkowitego stężenia pierwiastków śladowych, określono również stężenia form mobilnych, które mogą być łatwo absorbowane przez system korzeniowy roślin z roztworu glebowego. Są to obszary o wysokim stopniu zurbanizowania i uprzemysłowienia z dobrze rozwiniętą siecią komunikacyjną.

2. MATERIAŁ I METODY

Próbki wierzchniej warstwy gleb (0–10 cm) pobrano w październiku 2007 roku z 9 wytypowanych stanowisk pomiarowych, zlokalizowanych w pobliżu zbiornika wodnego (J. Czerniakowskie) w Warszawie wzdłuż ulicy Gołkowskiej. Z tych samych miejsc o powierzchni 1x1 m² pobrano również szatę roślinną, ścinając ją tuż przy powierzchni gruntu. Glebę suszono w temperaturze pokojowej i przesiewano przez sito o rozmiarze 1 mm w celu usunięcia kamieni i resztek korzeni. W tej samej temperaturze suszono również roślinność trawiastą. Zakres badań obejmował oznaczenie całkowitych stężeń metali ciężkich (Zn, Pb, Cu i Cd) w glebach i roślinności oraz form mobilnych metali w glebach. Stężenia metali ciężkich i ich form oznaczono metodą spektrometrii atomowej (AAS). Przed przystąpieniem do oznaczenia metali próbki gleb i roślinności poddano mineralizacji mokrej z wykorzystaniem mieszaniny kwasów: azotowego i nadchlorowego.

Formy mobilne metali wyodrębniono za pomocą selektywnej ekstrakcji 0,05 M roztworem EDTA [2,3]. Dodatkowo zbadano efekt wymywania rozpuszczalnych form metali z zanieczyszczeń powierzchniowych roślinności. Symulację desorpcji metali prowadzono, stosując 200-mililitrowe porcje wody destylowanej, którą zadawano 10-ciomiligramowe próbki roślinności. Całość wytrząsano ok. 30 min., a następnie sączono.

3. WYNIKI BADAŃ I ANALIZA

Wszystkie wartości stężeń analizowanych metali w próbkach gleb, roślinności, zastosowanych ekstrahentach (EDTA, woda destylowana) oraz współczynniki biokumulacji (W.B.) przedstawiono w tabelach 1–4.

Tab. 1. Wartości statystyczne stężeń Zn, Pb, Cu i Cd w glebie i roślinności trawiastej

Wart. stat.	Zn	Gleba [mg/kg s.m.]			Roślinność [mg/kg s.m.]			
		Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd
Średnia	161,03	41,10	17,90	3,41	81,56	46,25	9,80	8,72
Max	358,60	62,60	28,00	6,49	125,75	110,26	17,92	24,52
Min	91,33	19,17	9,44	1,57	54,92	17,49	6,62	2,88
Mediana	131,13	47,51	18,10	3,20	81,05	41,93	7,83	5,68

Tab. 2. Wartości statystyczne stężeń form mobilnych metali w glebie oraz ich współczynników biokumulacji W.B.

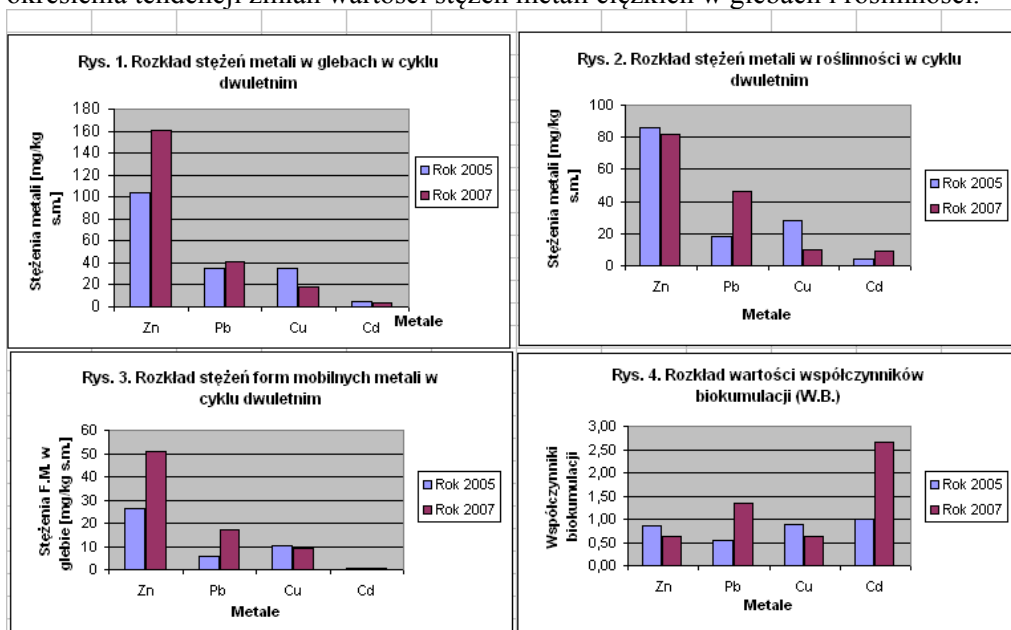
Wart. stat.	Stężenie form mobilnych F.B.				Współczynniki biokumulacji W.B.			
	Zn	Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd
Średnia	50,83	17,42	9,05	0,54	0,62	1,36	0,64	2,66
Max	112,67	33,81	13,19	1,23	1,12	4,51	1,28	5,28
Min	26,97	5,87	5,10	0,17	0,16	0,58	0,28	0,90
Mediana	45,22	16,16	8,71	0,52	0,53	0,94	0,45	2,61

Według Kabaty-Pendias [4,5] wartości graniczne stężeń cynku w powierzchniowych poziomach gleb wynoszą od 50 do 100 mg/kg. W przypadku tego metalu zaobserwowano jego podwyższone stężenia, znacznie przekraczające naturalny poziom. Stężenia cynku zmieniały się w przedziale od 91,33 do 358,60 mg/kg z wartością średnią 161,03 mg/kg. Graniczne zawartości ołowiu w powierzchniowych poziomach gleb sięgają wartości od 30 do 70 mg/kg. We wszystkich badanych próbkach gleb stężenia ołowiu nie przekraczały poziomu naturalnego, wahając się w przedziale 19,17–62,60 mg/kg z wartością średnią 41,10 mg/kg. Poziom naturalny miedzi w powierzchniowych warstwach gleb zgodnie z danymi literaturowymi powinien mieścić się w przedziale od 15 do 40 mg/kg. Stężenia miedzi, podobnie jak wyżej analizowanych metali, były bardzo zróżnicowane, przyjmując wartości od 9,44 mg/kg do 28,00 mg/kg z wartością średnią na poziomie 17,90 mg/kg. Całkowite stężenia kadmu w glebach zmieniały się od 1,57 mg/kg do 6,49 mg/kg z wartością średnią wynoszącą 3,41 mg/kg i przekraczały zawartość naturalną typową dla gleb zanieczyszczonych. Średnie stężenia form mobilnych cynku, ołowiu, miedzi i kadmu w glebach wynosiły odpowiednio: 50,83 mg/kg, 17,42 mg/kg, 9,05 mg/kg, 0,54 mg/kg. Zakresy zmienności stężeń form mobilnych badanych metali w poszczególnych próbkach gleb były szerokie: dla Zn od 26,97 mg/kg do 112,67 mg/kg, dla Pb od 5,87 mg/kg do 33,81 mg/kg, dla Cu od 5,10 mg/kg do 13,19 mg/kg.

Naturalna zawartość ołowiu w roślinach wynosi od 1 do 5 mg/kg s.m. We wszystkich badanych próbach stężenia tego metalu znacznie przekroczyły podaną wartość (w niektórych przypadkach kilkadziesiąt razy), wahając się w przedziale 17,49 mg/kg s.m. – 110,26 mg/kg s.m. z wartością średnią 46,25 mg/kg s.m. W przypadku niemal wszystkich prób stężenia ołowiu były wyższe niż krytyczne dla wzrostu roślin, wynoszące od 10 do 20 mg/kg s.m. Naturalna zawartość cynku w roślinach może wahać się od 15 do 150 mg/kg s.m. W analizowanych próbach roślin zawartość cynku zmieniała się w zakresie 54,92–125,75 mg/kg s. m. z wartością średnią 81,56 mg/kg s.m.

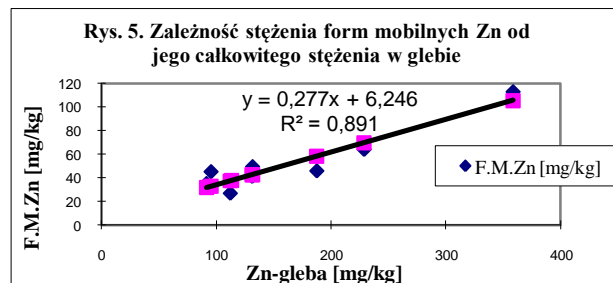
Zarejestrowane stężenia miedzi we wszystkich próbach roślinności były na poziomie naturalnych wartości, ustalonych na poziomie 3–15 mg/kg s.m (z wyjątkiem jednej), wahając się w przedziale 6,62–17,92 mg/kg s.m. Zawartość krytyczna miedzi dla wzrostu roślin wynosząca od 15 do 20 mg/kg s. m., w żadnym przypadku nie została przekroczona. Stężenia kadmu w roślinności osiągały wartości w przedziale 2,88–24,52 mg/kg z wartością średnią 8,72 mg/kg i przekraczały wartości krytyczne.

Na rys. 1–4 zestawiono wyniki badań prowadzonych w roku 2005 [6] w tym samym rejonie badawczym z aktualnymi wynikami, przedstawionymi w pracy w celu określenia tendencji zmian wartości stężeń metali ciężkich w glebach i roślinności.



W tab. 3. przedstawiono wyniki badań nad wymywalnością powierzchniowych zanieczyszczeń metalicznych, zdeponowanych na powierzchni roślin z pomocą wody destylowanej. Najwyższe stężenia form rozpuszczalnych w wodzie zarejestrowano w przypadku Cd i Zn, a najniższe – dla Cu i Pb. Podobne wyniki uzyskano podczas symulacji desorpcji zanieczyszczeń powierzchniowych z zastosowaniem jako ekstrahenta naturalnej wody opadowej [7].

Analiza statystyczna (tab. 4) wykazała istnienie silnych współzależności pomiędzy stężeniami form mobilnych (F.M.) cynku (rys. 5.), ołowiu i miedzi a całkowitymi stężeniami tychże metali w glebie, z wyjątkiem kadmu, dla którego zarejestrowano istotną korelację pomiędzy jego stężeniami w glebie i stężeniami w roślinności (rys. 6.). Analogiczne badania prowadzone w innych rejonach Warszawy oraz w północno-wschodniej Polsce również potwierdziły występowanie tego typu współzależności [8–11].



Tab. 3. Stężenia rozpuszczalnych form metali w wodzie po elucji roślinności [mg/l].

Wart. stat.	Zn	Pb	Cu	Cd
Średnia	0,28	0,01	0,02	4,23
Max	1,00	0,08	0,23	8,78
Min	0,52	0,03	0,09	6,11
Mediana	0,49	0,03	0,05	5,67

Tab. 4. Współczynniki korelacji między stężeniami form mobilnych a ich całkowitymi stężeniami w glebie.

	Zn-gleba	Pb-gleba	Cu-gleba	Cd-gleba
F.M. Zn	0,944			
F.M. Pb		0,759		
F.M. Cu			0,789	
Cd-roślin.				0,663

4. WNIOSKI

1. Całkowite stężenia cynku i kadmu w glebach przekraczały wartości tzw. tła geologicznego i w jednoznaczny sposób wskazują, że badane obszary są pod działaniem antropopresji. Pozostałe badane metale (Pb i Cu) występowały w ilościach naturalnych.
2. Na przestrzeni dwóch lat wyraźnie zarysowuje się tendencja wzrostowa stężeń cynku i ołowiu w glebach, co może skutkować zwiększoną absorpcją korzeniową tych metali do roślinności z uwagi na dużą korelację stężeń tych metali ze stężeniami ich form mobilnych.
3. Najwyższą biokumulację stwierdzono w przypadku ołowiu i kadmu. Stężenia tych pierwiastków w roślinności znacznie przekraczały wartości stężeń krytycznych. Niepokojący jest fakt wzrostu wartości współczynników biokumulacji tych pierwiastków, jaki zaobserwowano w dwuletnim cyklu prowadzonych badań.
4. Analiza statystyczna wykazała ściśle korelacje między całkowitymi stężeniami Zn, Cu oraz Pb a stężeniami ich form mobilnych, natomiast w przypadku Cd zarejestrowano istotną współzależność z wartościami stężeń tego metalu w roślinności, co może wskazywać na główny udział absorpcji korzeniowej w migracji tego pierwiastka do roślinności.
5. Badania dotyczące efektu wymywania zanieczyszczeń pyłowych roślin wskazują na możliwości uruchamiania rozpuszczalnych form metali ciężkich. Najwyższe

stężenia metali w wodzie po elucji roślinności odnotowano w przypadku kadmu i cynku, najniższe – w przypadku ołowiu i miedzi.

6. Wyniki badań sugerują, że jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń roślinności pierwiastkami śladowymi w badanym rejonie Warszawy oprócz gleby, jest powietrze. Zanieczyszczenia powierzchniowe roślin, będące efektem suchej depozycji, mają znaczny swój udział w zawartości metali w środowisku glebowym.

LITERATURA

- [1] Houba V.J.G., Lexmond Th.M., Novozamsky I., van der Lee J.J. 1996. State of the art. And future developments in soil analysis for bioavailability assessment, *Sc. Tot. Environ.*, 17:, 21-28.
- [2] Ure A.M., Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *Sc. Total Environ.*, 1996. 178: 3-10
- [3] McGrath D., 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils, *Sc. Total Environ.*, 178: 37-44.
- [4] Kabata Pendias A. i Pendias H., 1993. Biogeochemia pierwiastków śladowych, , PWN, Warszawa.
- [5] Kabata Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych, Warszawa.
- [6] Niesiobędzka K.i in.: 2005. Migracja cynku, miedzi, ołowiu i kadmu w układzie gleba-roślinność w środowisku miejskim, Monografia tom III, IOŚ, Warszawa, 284-289.
- [7] Niesiobędzka K., 2003. Efekt wymywania metali ciężkich z powierzchni roślin za pomocą wody opadowej, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.10, Nr S2: 305-312.
- [8] Niesiobędzka K., 2000. Formy biodostępne metali ciężkich w glebach”, *Chem. i Inż. Ekol.*, T.7, Nr 5:521-530.
- [9] Niesiobędzka K., 2004. Mobilność i biodostępność metali ciężkich w środowisku glebowym”, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*”, Częstochowa, Tom 7, Nr 3-4: 393-399.
- [10] Niesiobędzka K., 2007. Akumulacja metali ciężkich w glebach i roślinności trawiastej przy trasach szybkiego ruchu, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, Warszawa, IOŚ, 31: 278-283.
- [11] Niesiobędzka K., 2001. Specjacja metali ciężkich w aspekcie właściwości gleb, *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, Monografia T.1, IOŚ, Warszawa, 55-61.

HEAVY METALS IN SOIL-PLANT SYSTEM IN URBAN ENVIRONMENT

In recent years, trace metal accumulation in plants has been a serious environmental concern, primarily because their uptake by plants from contaminated soils is the principal process by which trace metals enter the food chain. The total content of trace metals in soils is a very poor indicator of their bioavailability. The soil and grass samples used in this study were collected from 9 different rural region of Warsaw near Czerniakowskie Lake. They are all from natural uncultivated soils and the samples were taken from the surface layer (0–20 cm). Data on total heavy metals concentrations (Zn, Pb, Cu and Cd) in soil and grass and their bioavailability forms in soil were presented. The chemical separation of bioavailability forms was based on extraction with using chelating reagent- 0,05 M EDTA. The concentrations of heavy metals in the soil and grass were determined by AAS. The total concentrations of heavy metals in soils were variable. Some correlation between the concentrations of bioavailability forms and the total concentrations of heavy metals in soils and their concentration in mobile forms have been found with the exception of Cd.